

(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 11 月 15 日(15.11.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/153845 A1

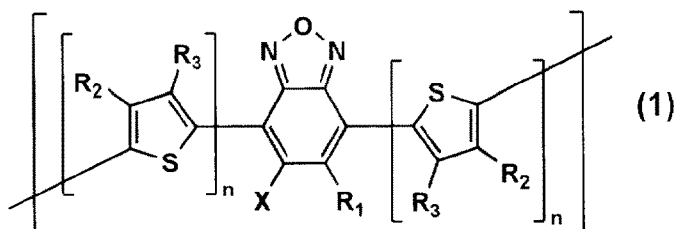
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/42 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062168
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 11 日(11.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-106985 2011 年 5 月 12 日(12.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタホールディングス株式会社 (KONICA MINOLTA HOLDINGS, INC.) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目 6 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): 大久保 康 (OKUBO, Yasushi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP). 服部 貴宗 (HATTORI, Takamune) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (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, JP, 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, 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, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子、その製造方法及び太陽電池



(57) Abstract: [Problem] The objective of the present invention is to provide: an organic photoelectric conversion element that has a high photoelectric conversion efficiency, superior durability, and favorable coating characteristics; a method for producing the organic photoelectric conversion element; and a solar cell that uses the organic photoelectric conversion element. [Solution] The photoelectric conversion element has, in the given order on a transparent substrate, a transparent first electrode, a photoelectric conversion layer having both a p-type organic semiconductor material and an n-type organic semiconductor material, and a second electrode, and is characterized by the photoelectric conversion layer containing a compound having a substructure represented by general formula (1) as the p-type organic semiconductor material. (In the formula: X each independently represents a fluorine atom or a chlorine atom; R₁-R₃ each independently represents a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, a fluoroalkyl group, an alkenyl group, an alkynyl group, a cycloalkyl group, an alkoxy group, a fluoroalkoxy group, an alkylthio group, a fluoroalkylthio group, an alkylamino group, a fluoroalkylamino group, an aryl group, or a heteroaryl group, or alternatively a linking group wherein said groups are bonded together; the aryl group or the heteroaryl group may be a condensed ring structure; and n each independently represents an integer from 0 to 2.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2012/153845 A1



【課題】本発明の目的は、光電変換効率が高く耐久性に優れ、かつ塗布性も良好な有機光電変換素子、その製造方法及びその有機光電変換素子を用いた太陽電池を提供することにある。【解決手段】透明な基板上に、透明な第1の電極、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層、及び第2の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、該光電変換層が、該p型有機半導体材料として下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機光電変換素子。(式中、Xは、それぞれ独立して、フッ素原子、又は塩素原子を表す。R₁~R₃は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基、若しくはヘテロアリール基、又はこれらの基が互いに結合した連結基を表し、前記アリール基又はヘテロアリール基は、縮合環構造であってもよい。nは、それぞれ独立して、0~2の整数を表す。)

明 細 書

発明の名称：有機光電変換素子、その製造方法及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、有機光電変換素子、その製造方法及び太陽電池に関し、さらに詳しくは、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子、その製造方法、及びその有機光電変換素子を用いた太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 近年の化石燃料の高騰によって、自然エネルギーから直接発電できるシステムが求められており、単結晶・多結晶・アモルファスのSiを用いた太陽電池、GaAsやCIGS（銅（Cu）、インジウム（In）、ガリウム（Ga）、セレン（Se）からなる半導体材料）等の化合物系の太陽電池、あるいは色素増感型光電変換素子（グレッツェルセル）等が提案・実用化されている。

[0003] しかしながら、これらの太陽電池で発電される電気のコストは、未だ化石燃料を用いて発電・送電される電気のコストよりも高いものとなっており、普及の妨げとなっていた。また、基板に重いガラスを用いなければならないため、設置時に補強工事が必要であり、これらも発電コストを高くする一因であった。

[0004] このような状況に対し、化石燃料による発電コストよりも低い発電コストを達成しうる太陽電池として、透明電極と対電極との間に電子供与体層（p型有機半導体層）と電子受容体層（n型有機半導体層）とが混合された光電変換層を挟んだバルクヘテロジャンクション型光電変換素子が提案され、5%を超える効率が報告されている（例えば、非特許文献1参照）。

[0005] これらのバルクヘテロジャンクション型光電変換素子を用いた太陽電池（「有機薄膜太陽電池」とも称する）は、アノード・カソード以外は塗布により形成することができるため、高速且つ安価で製造が可能であり、前述の発電コストの課題を解決できる可能性がある。さらに、上記のSi系太陽電池

、化合物系太陽電池、色素増感太陽電池等と異なり、 160°C を超える高温条件下に曝す製造工程を必要としないため、安価且つ軽量のプラスチック基板上への形成も可能であると期待される。

[0006] しかしながら、実用化に向けては高効率化の他に耐久性の向上も求められている。このような課題に対しては、高い仕事関数を有する金属を対電極として用い、太陽光入射側をカソードとするタイプの太陽電池（いわゆる逆層型太陽電池）とすることにより電極等の劣化が抑制され、耐久性が向上することが知られているため（例えば、特許文献1参照）、逆層構成において高い光電変換効率を達成できる材料が求められている。

[0007] ところが、逆層型太陽電池は、光透過性に劣る導電性ポリマー層が金属電極と光電変換層との間に存在する関係から、光の利用の観点からいえば不利な構成であるため、光電変換層の最適な膜厚が順層型太陽電池に比して厚くなることがシミュレーションから求められている（例えば、非特許文献2参照）。したがって、厚膜（ 150 nm ～）でも良好に発電する材料が求められているが、多くの材料は薄膜（ 100 nm 以下）の光電変換層では良好な効率が出るものの、厚膜（ 100 nm 以上）では曲線因子（FF）が低下し、高い効率を達成することが困難であるという課題を有していた。

[0008] この様な課題に対し、最近、非特許文献3に記載されたフッ化ベンゾトリアゾール基を有するポリマー、及び非特許文献4に記載されたフッ化ベンゾチアジアゾール基を有するポリマーを光電変換層に用いることにより、 200 nm 前後の厚い膜厚でも7%以上の効率で発電できるとの報告がなされた。これらの報告における太陽電池は順層構成であるが、前記逆層構成とした際には高い光電変換効率と耐久性とが両立された太陽電池が得られると期待される。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2009-146981号公報

非特許文献

[0010] 非特許文献1: Nature Mat., vol. 6 (2007), p 497

非特許文献2: Appl. Phys. Lett., 98, 043301 (2011)

非特許文献3: J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (12), p 4625

非特許文献4: Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, p 1

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかしながら、有機薄膜太陽電池における耐久性は、電極材料の仕事関数だけで決まるものではなく、光電変換材料自体の光酸化安定性も関係しており、通常の有機色素と同様に酸素の準位 ($-5.3 \sim -5.4 \text{ eV}$) よりも十分深いHOMO準位を有していないと、酸素存在下で光が照射されることで光酸化劣化され、経時的に光電変換効率が低下していくといった課題があった。このような観点からは、前記非特許文献3に記載のフッ化ベンゾトリアゾール基を有するポリマーはHOMO準位が -5.3 eV とまだ十分深くなく、光酸化に対する耐久性が不十分であった。前記非特許文献4に記載のフッ化ベンゾチアジアゾール基を有するポリマーでは、HOMO準位が $-5.4 \sim -5.5 \text{ eV}$ と若干深い準位を有しているが、本発明者らの検討では、いまだ不十分なものであることが判明した。

[0012] また、別の課題としては、フッ素を含有する材料は一般的に疎水性が高くなり、フッ素を含有する材料からなる層の上に塗布を行う際に塗布液を弾きやすくなるといった課題を有している。前記非特許文献3、4で開示されている材料も、逆層構成とした場合に正孔輸送層を構成するPEDOT: PSSを含む極性溶液を塗布する際に弾きやすく、製造上の課題であることが判明した。

[0013] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、光電変換効率が高く耐久性に優れ、かつ塗布性も良好な有機光電変換素子、その製造方

法及びその有機光電変換素子を用いた太陽電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

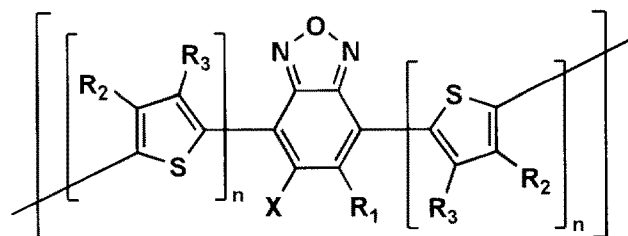
[0014] 本発明者らは、前記非特許文献 3、4 における課題を検討した結果、光電変換層の p 型有機半導体材料として、ベンゾトリアゾール基及びベンゾチアジアゾール基よりも電子吸引力が強い、ベンゾオキサジアゾール基をハロゲン化した置換基を有するポリマーによって、厚膜化しても高い光電変換効率を有し、かつ耐久性も高い有機光電変換素子及び有機薄膜太陽電池を得ることができることを見出した。また、このハロゲン化されたベンゾオキサジアゾール基を有するポリマーを光電変換層に用いた場合、その層上に極性溶媒を用いた導電性高分子の塗布液を塗布した際にも弾きが発生しにくく、高い収率で有機光電変換素子を得ることができることを見出した。

[0015] すなわち、本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

[0016] 1. 透明な基板上に、透明な第 1 の電極、p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料とを含有する光電変換層、及び第 2 の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、該光電変換層が、該 p 型有機半導体材料として下記一般式 (1) で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機光電変換素子。

[0017] [化1]

一般式(1)



[0018] (式中、X は、それぞれ独立して、フッ素原子又は塩素原子を表す。R₁～R₃ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基、若しくはヘテロアリール基

、又はこれらの基が互いに結合した連結基を表し、前記アリール基又はヘテロアリール基は、縮合環構造であってもよい。 n は、それぞれ独立して、 $0 \sim 2$ の整数を表す。)

2. 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物の数平均分子量が、 $15000 \sim 50000$ であることを特徴とする前記1に記載の有機光電変換素子。

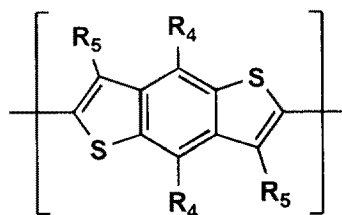
[0019] 3. 前記一般式(1)において、 R_1 が X と同じ原子を表すことを特徴とする前記1又は2に記載の有機光電変換素子。

[0020] 4. 前記一般式(1)において、 X がフッ素原子を表すことを特徴とする前記1～3のいずれかに記載の有機光電変換素子。

[0021] 5. 前記p型有機半導体材料が、前記一般式(1)で表される構造と、さらに下記一般式(2)で表される構造とを有する共重合体であることを特徴とする前記1～4のいずれかに記載の有機光電変換素子。

[0022] [化2]

一般式(2)



[0023] (式中、 $R_4 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

6. 前記一般式(1)において、 n が1であることを特徴とする前記1～5のいずれかに記載の有機光電変換素子。

[0024] 7. 前記一般式(1)において、 R_2 が炭素数 $8 \sim 20$ のアルキル基を表すことを特徴とする前記1～6のいずれかに記載の有機光電変換素子。

- [0025] 8. 前記一般式（１）において、 R_2 が直鎖のアルキル基を表すことを特徴とする前記１～７のいずれかに記載の有機光電変換素子。
- [0026] 9. 前記一般式（１）において、 R_2 が炭素数８以上のアルキル基を表す部分構造と、 R_2 が炭素数８未満のアルキル基又は水素原子を表す部分構造とをともに含む共重合体であることを特徴とする前記１～８のいずれかに記載の有機光電変換素子。
- [0027] １０. 前記１～９のいずれかに記載の有機光電変換素子の光電変換層を、製膜中及び製膜後に酸素及び水分に曝すことなく製造することを特徴とする有機光電変換素子の製造方法。
- [0028] １１. 前記第１の電極がカソードであり、前記第２の電極がアノードである前記１～９のいずれかに記載の有機光電変換素子を具備することを特徴とする太陽電池。

発明の効果

- [0029] 本発明により、高い曲線因子の値を有し光電変換効率が高く、耐久性に優れ、かつ塗布性も良好な有機光電変換素子、その製造方法及びその有機光電変換素子を用いた太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0030] [図１]本発明の有機光電変換素子の構成の例を示す概略断面図である。
- [図２]本発明の有機光電変換素子の構成の他の例を示す概略断面図である。
- [図３]タンデム型の光電変換層を備えた、本発明の有機光電変換素子の例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0031] 本発明の有機光電変換素子は、透明な基板上に、透明な第１の電極、 p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料とを含有する光電変換層、及び第２の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、該光電変換層が、 p 型有機半導体材料として前記一般式（１）で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする。
- [0032] 本発明では、特に p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料とを含有する

バルクヘテロジャンクション型の光電変換層のp型有機半導体材料として、前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を用いることで、高い曲線因子の値を有し光電変換効率が高く、耐久性に優れる有機光電変換素子を提供することができる。また、塗布性も良好な有機光電変換素子をも提供することができる。

[0033] (有機光電変換素子の構成)

図1は、本発明の有機光電変換素子の構成の例を示す概略断面図である。

[0034] 有機光電変換素子10は、透明な基板11上に、透明な第1の電極12を有し、第1の電極12の上に正孔輸送層17を有し、正孔輸送層17の上に光電変換層14を有し、光電変換層14の上に電子輸送層18を有し、電子輸送層18の上に第2の電極13を有する。

[0035] 本発明においては、基板11及び第1の電極12は透明であり、光電変換に用いられる光は、図1の矢印の方向から入射する。

[0036] 光電変換層14は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する。

[0037] p型有機半導体材料は、相対的に電子供与体(ドナー)として機能し、n型有機半導体材料は、相対的に電子受容体(アクセプタ)として機能する。

[0038] ここで、電子供与体及び電子受容体は、“光を吸収した際に、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア(電荷分離状態)を形成する電子供与体及び電子受容体”であり、電極のように単に電子を供与あるいは受容するものではなく、光反応によって、電子を供与あるいは受容するものである。

[0039] 図1において、基板11を介して第1の電極12から入射した光は、光電変換層14における電子受容体あるいは電子供与体で吸収され、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア(電荷分離状態)が形成される。

[0040] 発生した電荷は内部電界、例えば、第1の電極12と第2の電極13との仕事関数が異なる場合では第1の電極12と第2の電極13との電位差によ

って、電子は電子受容体間を通り、また正孔は電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流が検出される。

[0041] 図1の例では、第1の電極12の仕事関数は第2の電極13の仕事関数よりも大きいため、正孔は第1の電極12へ、電子は第2の電極13へ輸送される。この場合、第2の電極13には仕事関数が小さく酸化されやすい金属が用いられる。この場合、第1の電極はアノード（陽極）として、第2の電極はカソード（陰極）として機能する。

[0042] 図2に他の構成の例を示す。

[0043] 図2は、図1の場合とは反対に、第1の電極12の仕事関数よりも第2の電極13の仕事関数を大きくすることで、電子を第1の電極12へ、正孔を第2の電極13へと輸送するように設計した場合の構成である。この場合には、第1の電極12と光電変換層14との間に電子輸送層18が配置され、光電変換層14と第2の電極13との間に正孔輸送層17が配置され、第1の電極はカソード（陰極）として、第2の電極はアノード（陽極）として機能する。

[0044] 本発明の有機光電変換素子は、第2の電極の耐久性の面から、特に図2に示す構成、即ち、第1の電極がカソード（陰極）であり、第2の電極がアノード（陽極）であることが好ましい。

[0045] なお、図1、図2には記載していないが、本発明の有機光電変換素子は、正孔ブロック層、電子ブロック層、電子注入層、正孔注入層、あるいは平滑化層等の他の層を有していてもよい。

[0046] さらに、太陽光利用率（光電変換効率）の向上を目的として、光電変換層を複数積層した、タンデム型の構成としてもよい。図3は、タンデム型の光電変換層を備える有機光電変換素子を示す断面図である。

[0047] タンデム型構成の場合、基板11上に第1の電極12、第1の光電変換層14'を積層し、電荷再結合層15を積層した後、第2の光電変換層16、次いで第2の電極13を積層する。

[0048] 第2の光電変換層16は、第1の光電変換層14'の吸収スペクトルと同

じスペクトルの光を吸収する層でもよいし、異なるスペクトルの光を吸収する層でもよいが、好ましくは異なるスペクトルの光を吸収する層である。

[0049] なお、第1の光電変換層14'、第2の光電変換層16と各電極との間には、正孔輸送層17や電子輸送層18を有していてもよく、また、本発明においてはタンデム構成においてもそれぞれの層は、図2に示されるような逆層構成を有していることが好ましい。

[0050] 以下に、これらの層を構成する材料について述べる。

[0051] [p型有機半導体材料]

(一般式(1)で表される部分構造を有する化合物)

光電変換層は、p型有機半導体材料として前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有する。

[0052] 当該化合物は、半導体特性を有する有機化合物である。一般式(1)の部分構造のみを有する化合物でもよいが、有機薄膜太陽電池としてより好ましい半導体特性(特定のHOMO・LUMO準位)を有する有機化合物とするためには、後述するドナーユニットと結合させた構造を有する化合物であることが好ましい。

[0053] 前記一般式(1)において、式中、Xは、それぞれ独立して、フッ素原子又は塩素原子を表す。R₁~R₃は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基、若しくはヘテロアリール基、又はこれらの基が互いに結合した連結基を表し、前記アリール基又はヘテロアリール基は、縮合環構造であってもよい。nは、それぞれ独立して、0~2の整数を表す。

[0054] すなわち、共役高分子の主鎖がハロゲン化されたベンゾオキサジアゾール基を有することで、ハロゲン化ベンゾトリアゾール基やハロゲン化ベンゾチアジアゾール基を有する非特許文献3、4の場合よりも深いHOMO・LUMO

MO準位を提供することができ、より高い開放電圧及び光酸化安定性を提供することができる。また、ハロゲン化ベンゾトリアゾール基やハロゲン化ベンゾチアジアゾール基を有する非特許文献3、4の場合のように150nm以上の厚膜でも十分高い曲線因子及び光電変換効率を提供することができる。

[0055] 上記アルキル基としては、炭素数1～24のアルキル基が好ましく、炭素数8～24のアルキル基がより好ましく、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*s*o*-プロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル基、イソペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-ヘプチル、*n*-オクチル、*n*-ノニル、*n*-デシル、*n*-ウンデシル、*n*-ドデシル、*n*-トリデシル、*n*-テトラデシル、*n*-ペンタデシル、*n*-ヘキサデシル、*n*-ヘプタデシル、*n*-オクタデシル、*n*-ノナデシル基、*n*-イコシル、2-エチルヘキシル、3-ブチルノニル、3-エチルノニル、2-テトラオクチル、2-ヘキシルデシル、1-オクチルノニル、2-デシルテトラデシル等が挙げられる。

[0056] フッ化アルキル基は、上記アルキル基中の水素原子の一部又は全てがフッ素化されたフッ化アルキル基である。全ての水素原子がフッ素化されたフッ化アルキル基は溶解性が低下しやすいため、母核（ベンゾオキサジアゾール環）に近い位置の水素原子はフッ素化されず、末端部の水素原子がフッ素化されたフッ化アルキル基であることが好ましい。例えば-(CH₂CH₂)-C₄F₉、-(CH₂CH₂)-C₇F₁₅等が挙げられる。

[0057] アルケニル基としては、炭素数2～20のアルケニル基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基等が挙げられる。

[0058] アルキニル基としては、炭素数2～20のアルキニル基が好ましく、例えば、エチニル基、プロパルギル基等が挙げられる。

[0059] シクロアルキル基としては、炭素数3～20のシクロアルキル基が好ましく、炭素数4～8のシクロアルキル基がより好ましく、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ノルボルニル、アダマンチル等が

挙げられる。

- [0060] アルコキシ基、フッ化アルコキシ基としては、炭素数 1～24 のアルコキシ基、フッ化アルコキシ基が好ましく、例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基、*t*-ブトキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、2-エチルオクチルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、2-ブチルオクチルオキシ基、トリフルオロメトキシ基等、水酸基の水素原子が前述のアルキル基、フッ化アルキル基等で置換された構造を有する基等を挙げることができる。
- [0061] アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基としては、炭素数 1～24 のアルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基が好ましく、例えば、メチルチオ基、イソプロピルチオ基、*t*-ブチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等、チオール基の水素原子が前述のアルキル基、フッ化アルキル基等で置換された構造を有する基等を挙げることができる。
- [0062] アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基としては、炭素数 1～24 のアルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基が好ましく、例えば、ジメチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、メチル-*t*-ブチルアミノ基、ジ-2-エチルヘキシルアミノ基等、アミノ基 ($-NH_2$) の水素原子 1 以上が前述のアルキル基、フッ化アルキル基等で置換された構造を有する基等を挙げることができる。
- [0063] アリール基としては、炭素数 6～30 のアリール基が好ましく、炭素数 6～20 のアリール基がより好ましく、炭素数 6～12 のアリール基が特に好ましく、例えば、フェニル、*p*-メチルフェニル、ナフチル、フェナントリル、ピレニル等が挙げられる。
- [0064] ヘテロアリール基としては、炭素数 1～20 のヘテロアリール基が好ましく、炭素数 1～12 のヘテロアリール基がより好ましい。ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が挙げられる。具体的な基としては、例えば、イミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、チエニル、フリル、ピロール、チアゾリル等が挙げられる。

[0065] 縮合環としては、チオフェン環、フラン環、ピロール環、シクロペンタジエン、シラシクロペンタジエン等の複素5員環及びこれらを縮合環として含む構造、具体的には、フルオレン、シラフルオレン、カルバゾール、ジチエノシクロペンタジエン、ジチエノシラシクロペンタジエン、ジチエノピロール、ベンゾジチオフェン等を挙げることができる。

[0066] また、これらの置換基は互いに複数結合した連結基であってもよい。

[0067] これらの置換基の中でも、 $R_1 \sim R_3$ は炭素数8～20のアルキル基を表すことが好ましい。これは、得られるp型有機半導体材料を用いて十分な厚膜の光電変換層を形成するためには、p型有機半導体材料に一定以上の溶解性が必要であり、溶解性の付与といった観点では炭素数8以上のアルキル基で置換された材料であることが好ましい。他方でアルキル鎖長が20よりも長すぎると、電荷の輸送に寄与する部分（共役高分子主鎖）が減少するためか、短絡電流値が減少する傾向がある。また、特に高分子材料の場合、溶解性の付与だけでなく、直鎖状のアルキル基が配列性を提供して（ファスナー効果とも呼ばれる）高い移動度を提供しうる場合もあるため、直鎖状のアルキル基で置換されたp型有機半導体材料である（すなわち、 $R_1 \sim R_3$ は、直鎖のアルキル基を表す）ことが好ましい。さらに、一般式（1）において、 $R_1 \sim R_3$ が炭素数8以上のアルキル基を表す部分構造があれば、後述するように一部に $R_1 \sim R_3$ が炭素数8未満のアルキル基又は水素原子を表す部分構造を有する共重合体としてもよい。後述するが、このような共重合体は好ましい分子量と結晶性とを両立させやすいというメリットがあり、好ましい。

[0068] 前記一般式（1）において、 R_1 はXと同様にハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）であることも好ましい。このような構造とすることで、一層深いHOMO・LUMO準位のポリマーとすることができ、より高い開放電圧及び光酸化安定性を提供することができる。また、 R_1 はXと同じ原子であることが好ましい。このような構造とすることで、分子の対称性が向上するため、得られるポリマーの結晶性が向上し、高い移動度及び高い曲線因子を得やすい。

- [0069] 特に、前記一般式（１）において、Xはフッ素原子であることが好ましい。フッ素原子はハロゲン原子の中では最も小さい原子であり、ベンゾオキサジアゾール基に置換した際に、隣接するチオフェン環等と立体障害を起こしにくく、分子の平面性が保持されやすくなる。その結果、得られる分子の結晶性や移動度が向上し、曲線因子の高い有機光電変換素子が得やすくなるためである。
- [0070] また、前記一般式（１）において、nは、それぞれ独立して、0～2の整数であり、1であることが好ましい。n＝0では得られるポリマーの溶解性が不足する場合がある。また、n＝2では得られるポリマーのHOMO／LUMO準位が浅くなり、有機光電変換素子とした際に開放電圧が若干低くなることがあるためである。また、詳細は不明であるが、n＝1であるポリマーの場合は、耐久性が高いものが得られやすい。
- [0071] なお、一般式（１）で表される部分構造は、ドナー・アクセプター型のp型有機半導体材料においては一般的にアクセプターユニット（深いHOMO・LUMO準位を有するユニット）と呼ばれる部分構造である。ドナーとして機能するドナーユニット（浅いHOMO・LUMO準位を有するユニット）とアクセプターユニットとを結合させた化合物は共役して長波長の吸収と深いLUMO準位を併せ持つ材料となり、p型有機半導体材料として、好ましく用いられる。
- [0072] ドナーユニットとしては、例えば同じ π 電子数を有する炭化水素芳香族環（ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等）よりもLUMO準位又はHOMO準位が浅くなるようなユニットであれば際限なく用いることができる。より好ましくは、チオフェン環、フラン環、ピロール環、シクロペンタジエン、シラシクロペンタジエン等の複素5員環及びこれらの環構造を含む縮合環である。縮合環としては、具体的には、フルオレン、シラフルオレン、カルバゾール、ジチエノシクロペンタジエン、ジチエノシラシクロペンタジエン、ジチエノピロール、ベンゾジチオフェン等を挙げることができる。
- [0073] （一般式（１）で表される構造と、一般式（２）で表される構造とを有す

る共重合体)

前記 p 型有機半導体材料は、より好ましくは、前記一般式 (1) で表される構造と、前記一般式 (2) で表される構造とを有する共重合体である。

[0074] 一般式 (2) において、 $R_4 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。これらの基のの好ましい形態及び具体例は、前記一般式 (1) で挙げた基と同じである。このような構造は、高い移動度、高い溶解性、及び長波長まで吸収可能な材料を提供することができるため好ましい。

[0075] さらに、p 型有機半導体材料として用いられる上記一般式 (1) で表される部分構造を有する化合物は、数平均分子量が 15000~50000 であることが好ましい。

[0076] 数平均分子量を 15000 以上とすることにより、バルクヘテロジャンクション型の光電変換層を構成する他方の成分である n 型有機半導体材料として低分子化合物 (例えば、フラーレン誘導体) が広く用いられているため、p 型有機半導体材料が高分子である方が互いにミクロ相分離構造を形成し、バルクヘテロジャンクション型光電変換層で発生した正孔と電子をそれぞれ運ぶキャリアパスを生成しやすくなる傾向がある。

[0077] 他方で分子量が大きすぎると溶解性が低下するため、p 型有機半導体材料の数平均分子量は 50000 以下であることが好ましい。より好ましくは 15000~30000 の範囲である。

[0078] なお、溶解性は前記一般式 (1)、又は、一般式 (1) 及び一般式 (2) で表される母核を溶解性を有する置換基 (「溶解性基」とも称する) で置換することで向上させることもできるが、溶解性基が過剰にあると結晶性及び移動度を低下させ、得られる有機薄膜太陽電池の曲線因子等の特性を低下させることがある。そこで、溶解性基及び溶解性基で置換されたアリール基等

で置換された構造を有する前記一般式（１）、又は、一般式（１）及び一般式（２）で表される構造と、溶解性基を有しない前記一般式（１）、又は、一般式（１）及び一般式（２）で表される構造とを共重合することによって、前記好ましい分子量の範囲と結晶性とを両立させることも好ましい手段である。

[0079] なお、数平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定することができる。

[0080] 具体的には、数平均分子量は、下記の方法により測定した値を採用する。

[0081] ウォーターズ社製 150C ALC/GPC（カラム：東ソー（株）製 G M H R - H（S）、溶媒：１，２，４-トリクロロベンゼン）を使用して、ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）法により、重量平均分子量（M_w）及び数平均分子量（M_n）を測定する。なお、東ソー（株）製標準ポリスチレンを用いて、ユニバーサルキャリブレーション法によりカラム溶出体積を校正する。

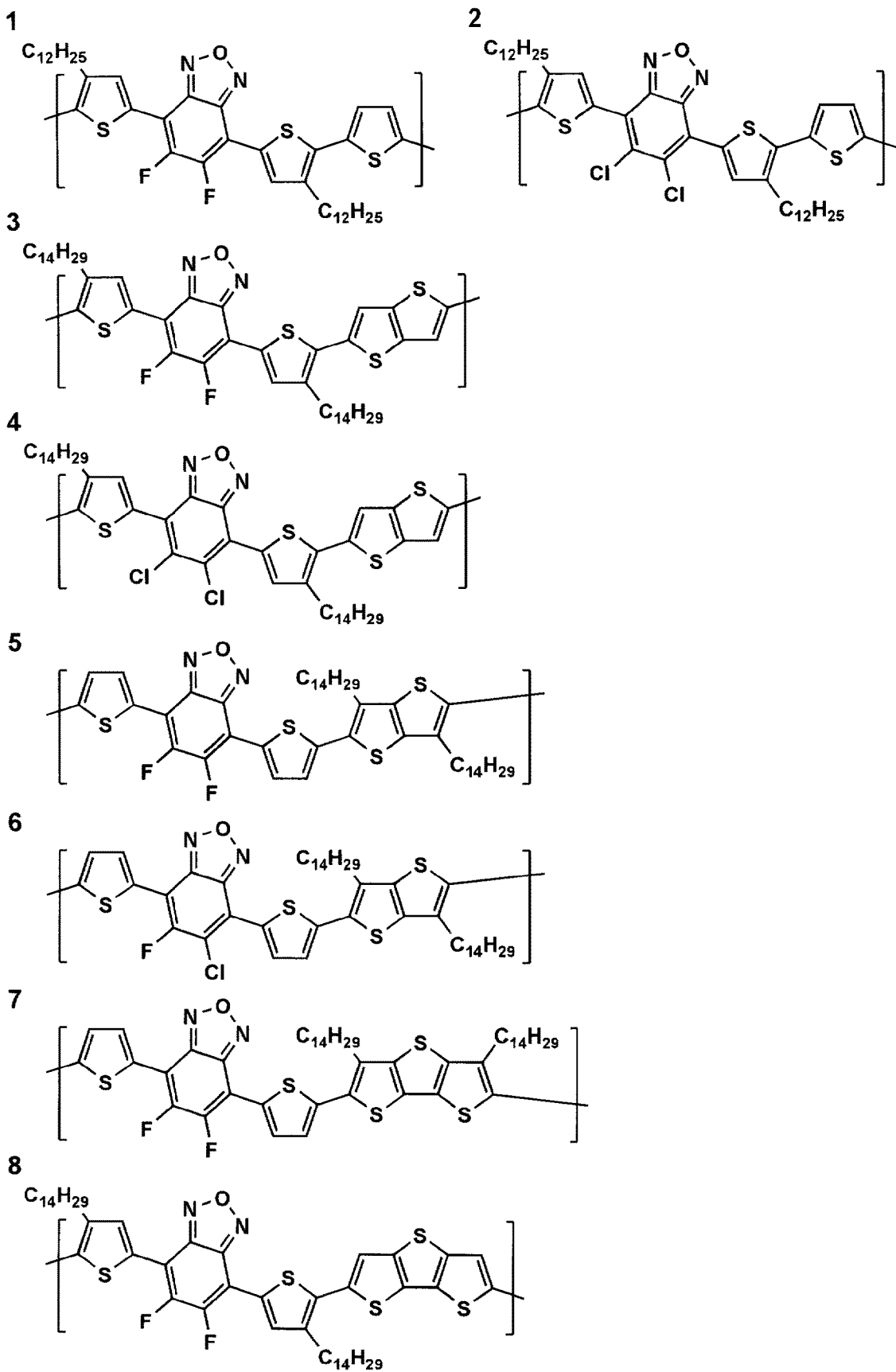
[0082] なお、分取用のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて精製することにより、所望の分子量を有する化合物を分離することができる。

[0083] 本発明に係る一般式（１）で表される部分構造を有する化合物に含まれる、一般式（１）で表される部分構造の割合は、化合物の全質量 100 質量％に対し、概ね 20～80 質量％が好ましく、25～60 質量％が特に好ましい。本発明においては、一般式（１）で表される部分構造を有する化合物は、上記のような高分子量の化合物であることが好ましいが、この場合、一般式（１）で表される部分構造を繰り返し単位の数、この部分構造以外の繰り返し単位を含めた化合物全体の繰り返し単位の総数に対して、30～50 モル％の範囲であることが好ましい。

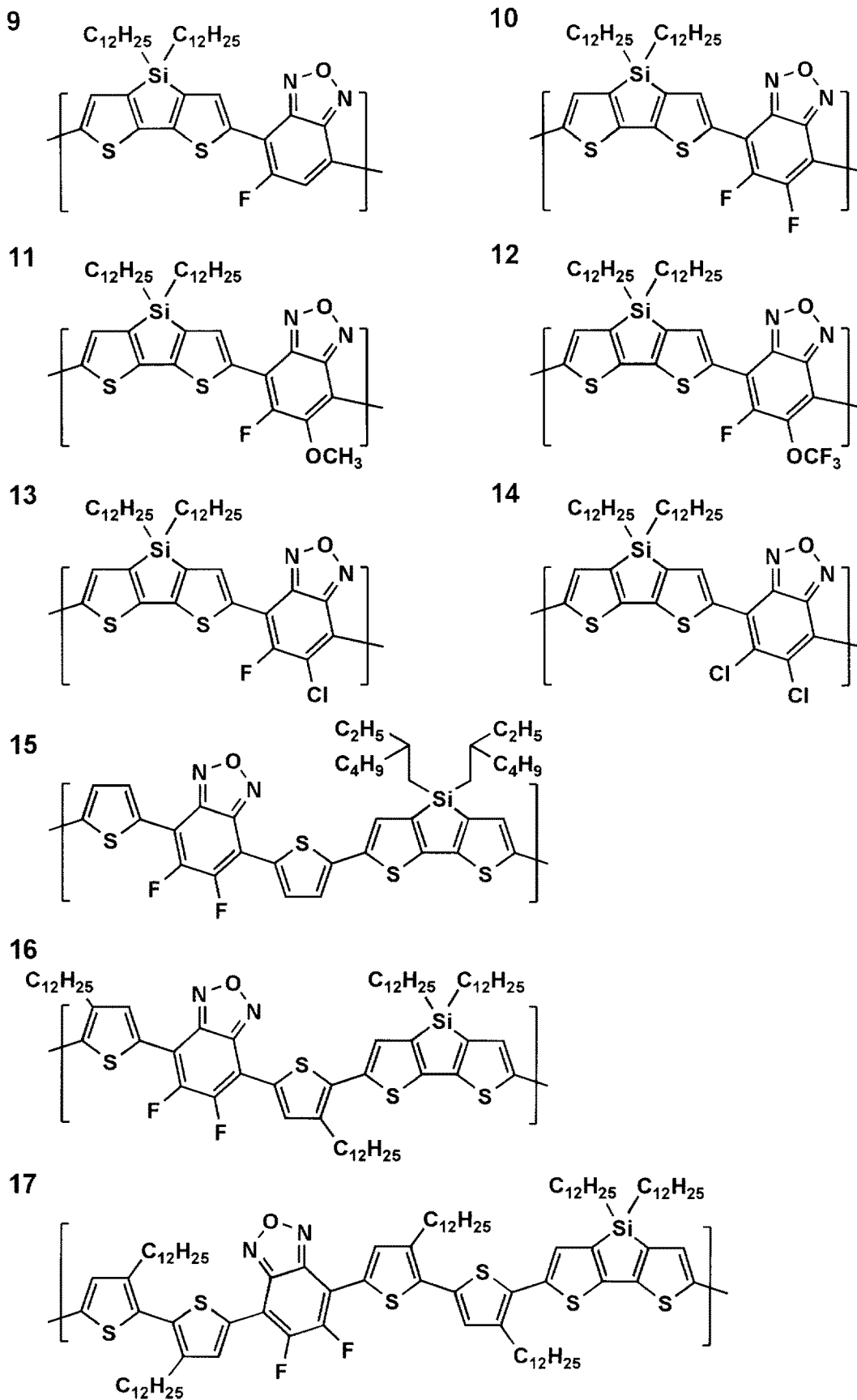
[0084] 以下に、一般式（１）で表される部分構造を有する化合物の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

[0085]

[化3]

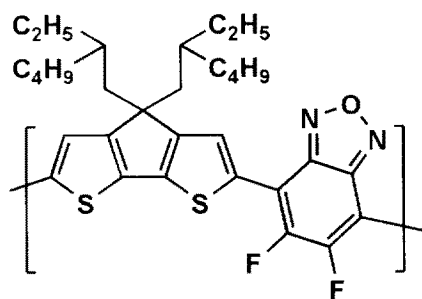


[0086] [化4]

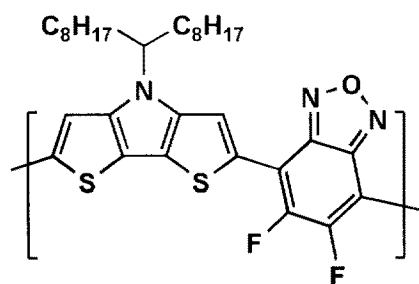


[0087] [化5]

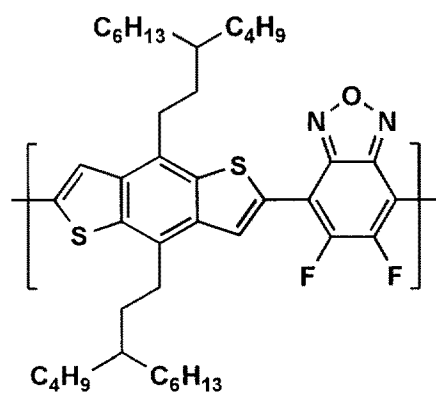
18



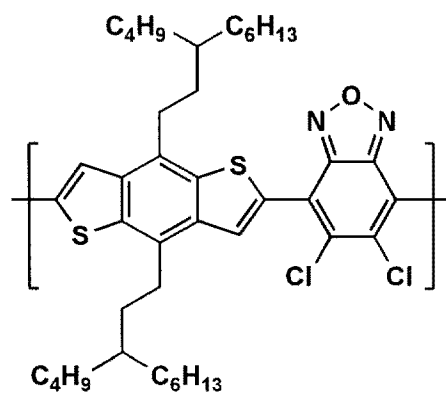
19



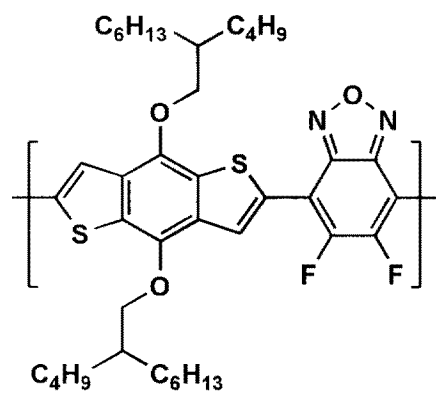
20



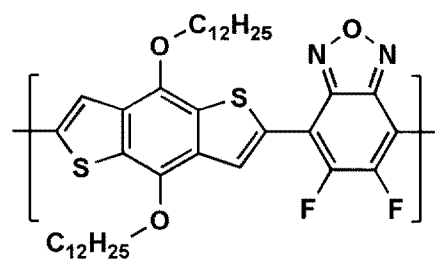
21



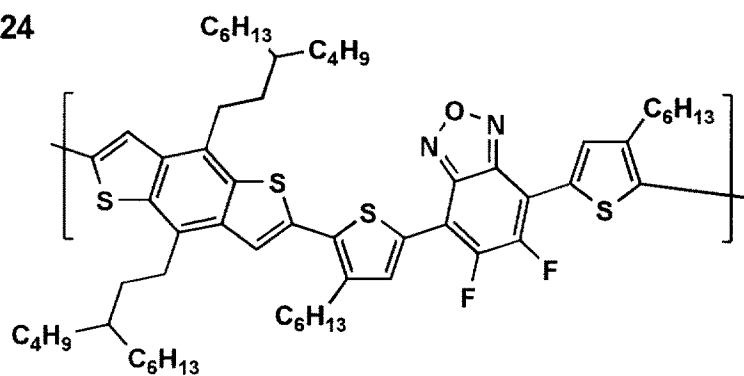
22



23

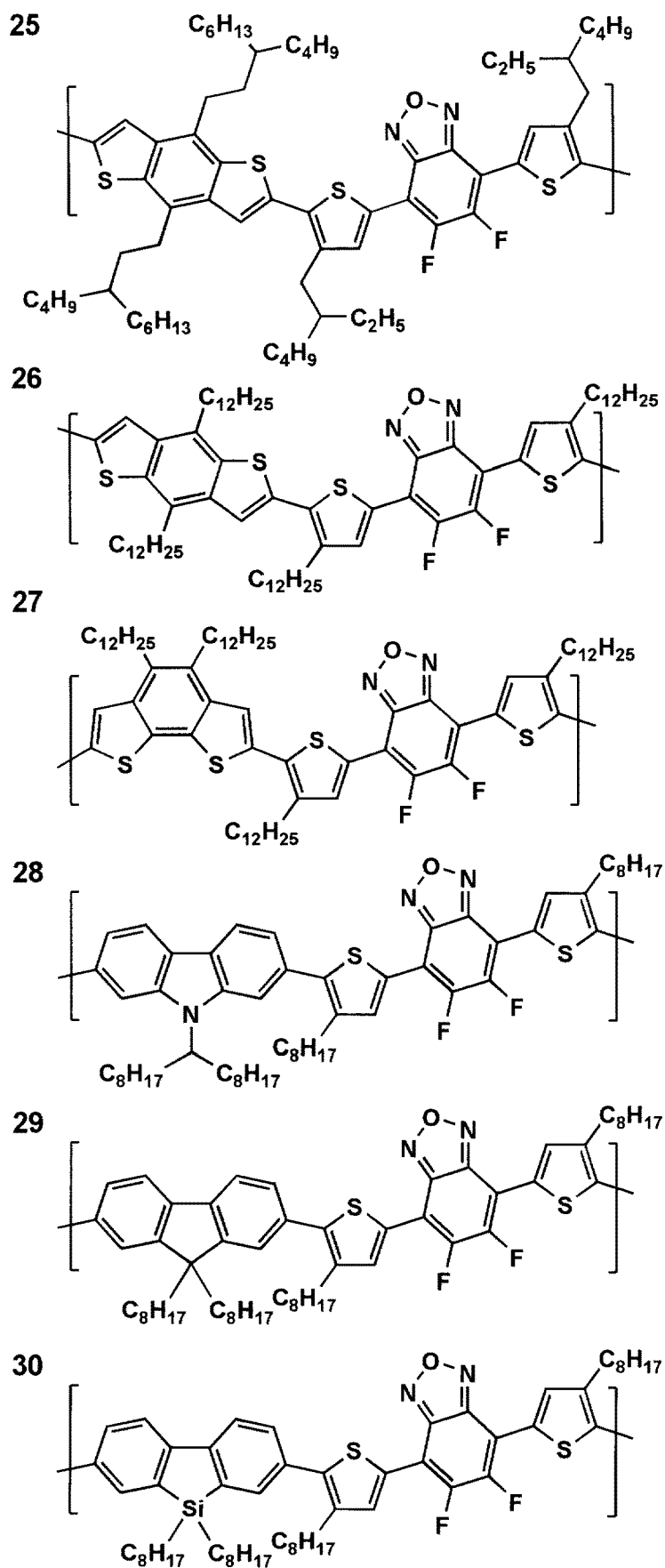


24

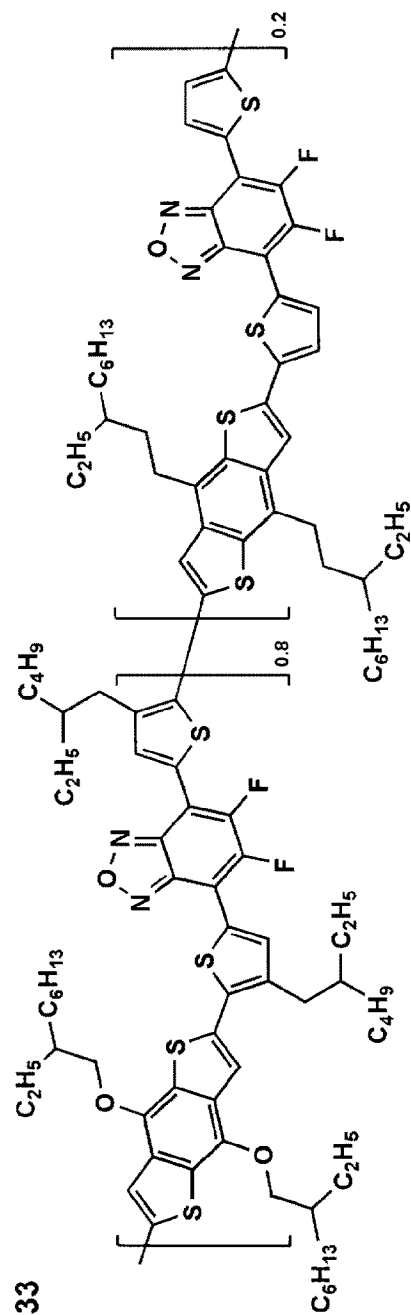
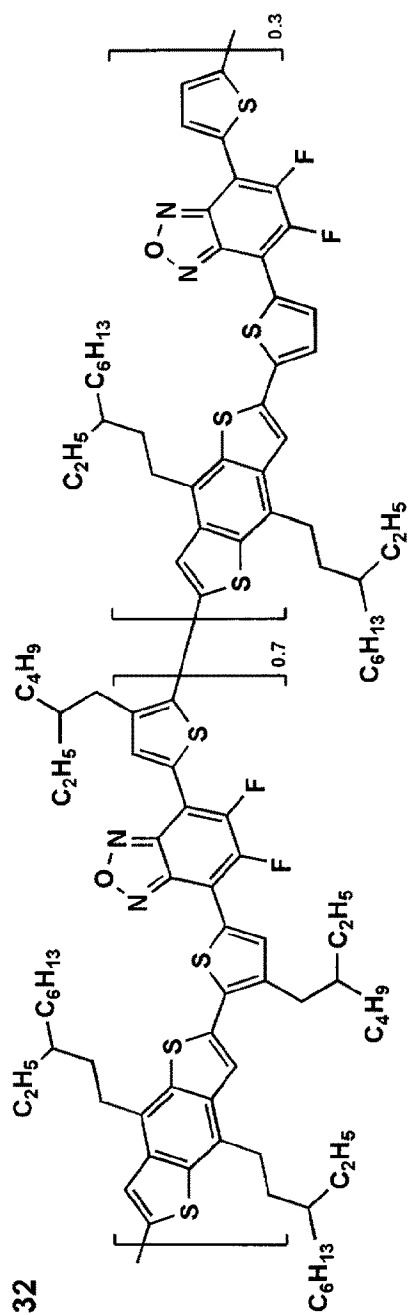
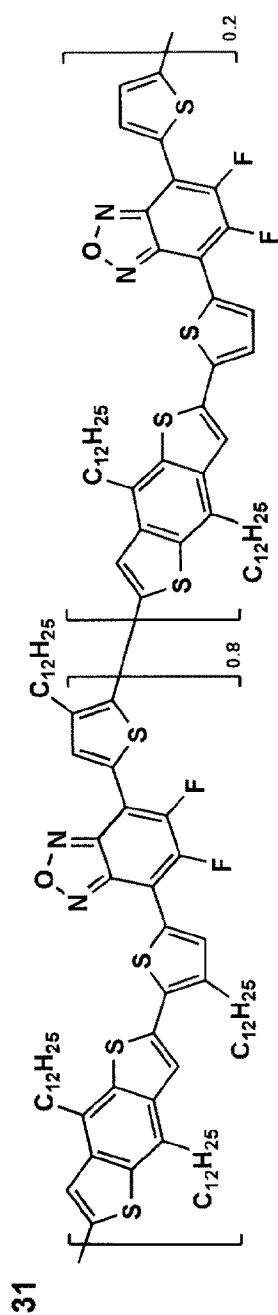


[0088]

[化6]

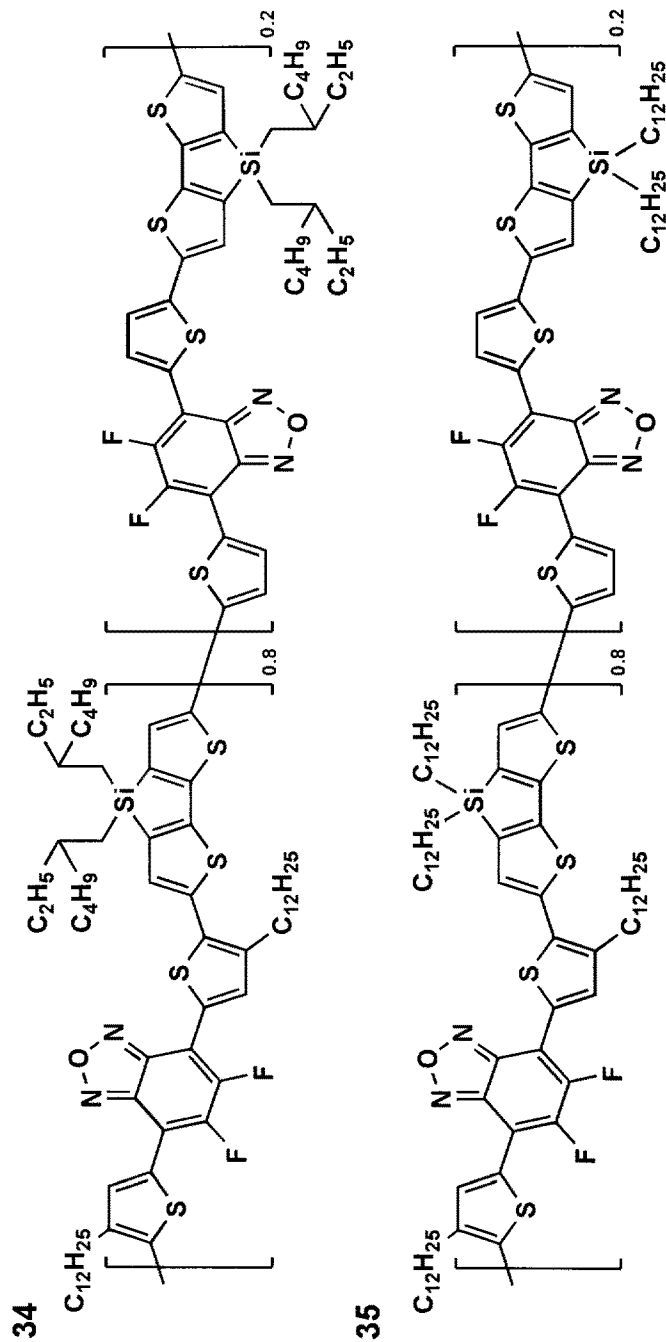


[0089] [化7]



[0090]

[化8]



[0091] 上記化合物において、本発明に係る部分構造の数は前述の分子量の範囲に入るような値となれば十分であるが、例えば数平均分子量10000～100000の範囲に入るためには、およそ10～200程度である必要がある。

[0092] [本発明に係る化合物の合成方法]

本発明に係る化合物のうち、一般式(1)で表される部分構造を有する化

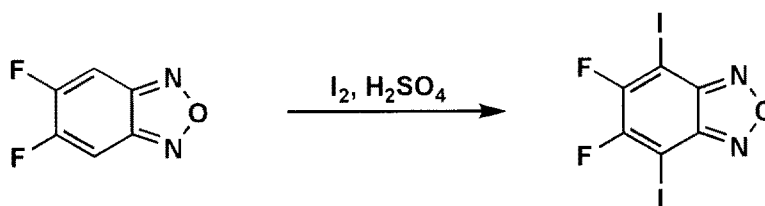
合物は、J. Med. Chem. , 1995, p1786、J. Fluorine Chem. , 2004, p421、及びPhysical Organic, 1967, p. 909等を参考として合成することができる。

[0093] [合成例]

以下、本発明の一般式（１）で表される部分構造を有する化合物の合成例を示す。

[0094] （例示化合物１０）

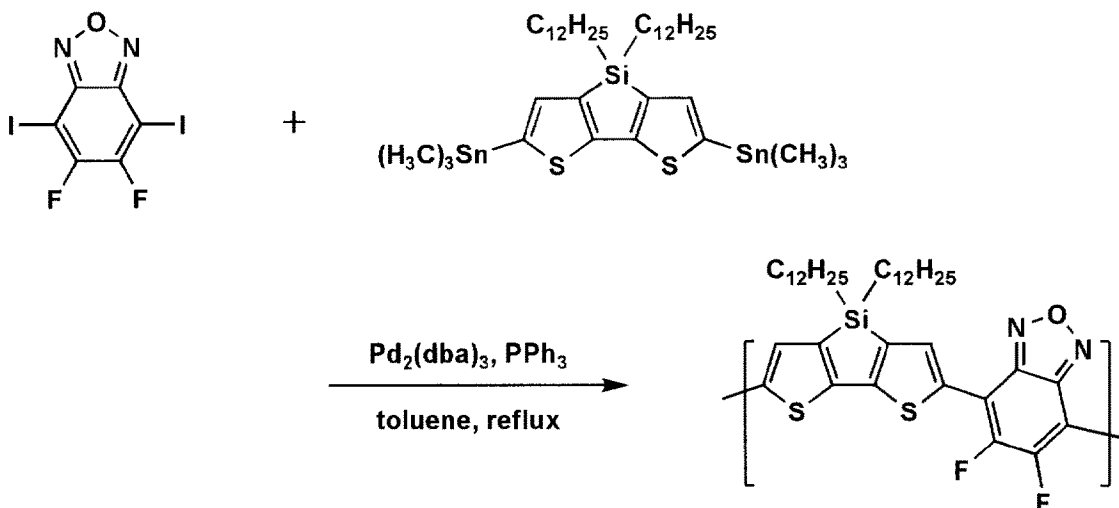
[0095] [化9]



[0096] J. Fluorine Chem. , 2004, p421に従って合成した5,6-ジフルオロベンゾオキサジアゾール1.56g (10mmol)、ヨウ素10.1g (40mmol)を発煙硫酸50mlに加え、60℃で24時間攪拌を行った。反応終了後、氷冷下で水及び塩化メチレンを加えて有機相を抽出した。さらに1N水酸化ナトリウム水溶液で3回、次いで炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムをろ別したのち、有機溶媒を留去して淡黄色の粗精製物を得た。得られた粗精製物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、4,7-ジヨード-5,6-ジフルオロベンゾオキサジアゾール3.06gを得た（収率75％）。

[0097]

[化10]



例示化合物10

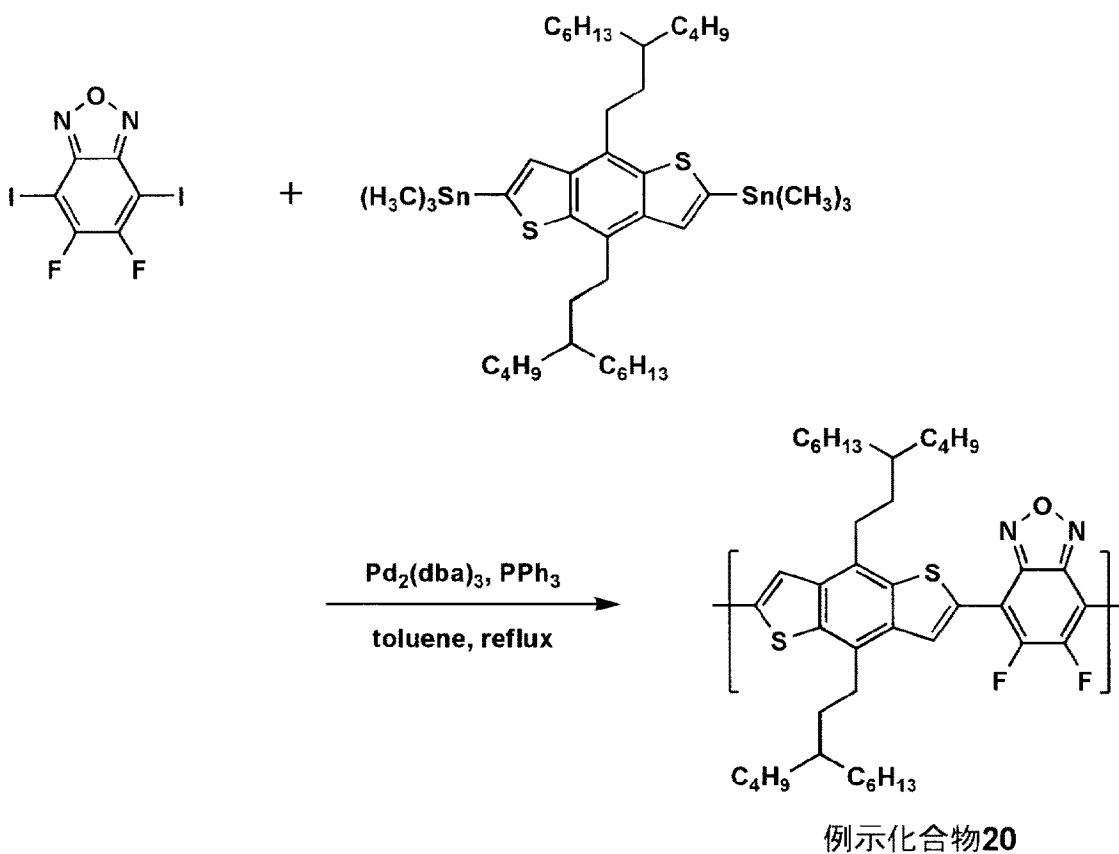
[0098] ついで、ビスー（5，5′－トリメチルスタンニル）－3，3′－ジードデシルーシリレンー2，2′－ジチオフエンを、特表2010-507233号公報及びAdv. Mater.，2010，p-E63を参考として合成した。

[0099] 上記4，7－ジヨード－5，6－ジフルオロベンゾオキサジアゾール204mg（0.5mmol）と、ビスー（5，5′－トリメチルスタンニル）－3，3′－ジードデシルーシリレンー2，2′－ジチオフエン428mg（0.5mmol）を20mlの無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55mg（0.014mmol）のトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）と、28.80mg（0.110mmol）のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに15分間、窒素でパージした。その後、110～120℃まで溶液を加熱し、40時間反応させた。さらにエンドキャップを行うため、2－トリブチル錫チオフエン（11mg、0.03mmol）を添加し、10時間還流した。さらに2－ブロモチオフエン（10mg、0.06mmol）を添加し、10時間還流した。反応完了後、溶媒を留去して生じた残渣を、メタノール（50ml×3回）で洗浄し、その後、アセトン（50ml×3回）で洗浄した。

[0100] 回収したポリマー生成物を、加熱してクロロホルム（30 ml）に溶解し、 $0.45\ \mu\text{m}$ の膜を介してろ過した。このろ過液を3 mlずつリサイクルHPLC（日本分析化学工業製）に装填し、精製した。高分子量の分画を集めて100 mgの純粋なポリマー（ $M_n = 21000$ ）（例示化合物10）を得た。

[0101] （例示化合物20）

[0102] [化11]



[0103] まず前記非特許文献3、Macromolecules, 2010, 43, p 4609、及びJ. Am. Chem. Soc., 2007, 129, p 4112を参考として、2,6-ビス（トリメチルスタニル）-4,8-ジ-3-ブチルノニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェンを合成した。

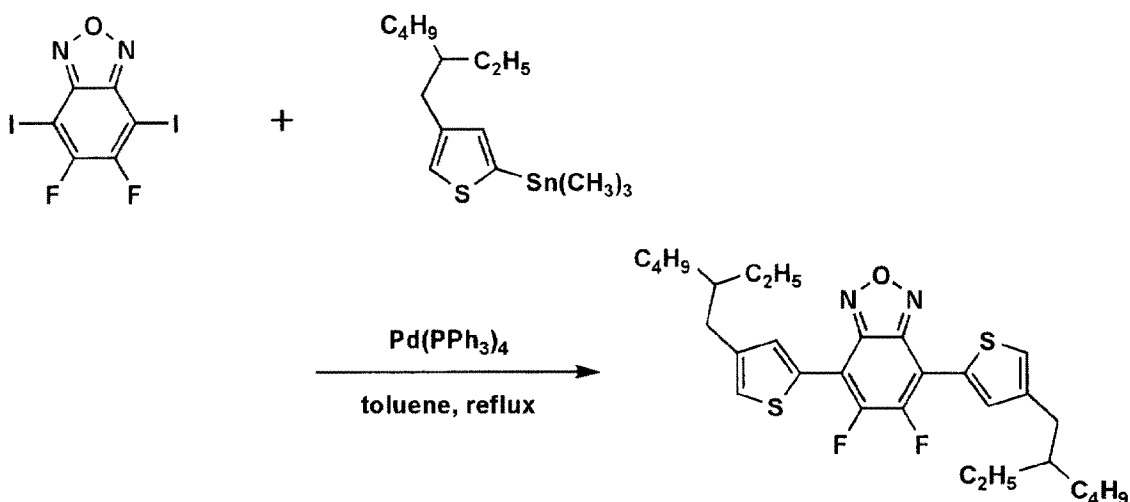
[0104] 前記4,7-ジヨード-5,6-ジフルオロ-ベンゾオキサジアゾール204 mg（0.5 mmol）と、2,6-ビス（トリメチルスタニル）-4,8-ジ-3-ブチルノニル-ベンゾ[1,2-b:4,5-b]ジチオ

フェン 441 mg (0.5 mmol) を 20 ml の無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55 mg (0.014 mmol) のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、28.80 mg (0.110 mmol) のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに 15 分間、窒素でパージした。その後、110~120℃まで溶液を加熱し、40 時間反応させた。さらにエンドキャップを行うため、2-トリブチル錫チオフェン (11 mg、0.03 mmol) を添加し、10 時間還流した。さらに 2-ブロモチオフェン (10 mg、0.06 mmol) を添加し、10 時間還流した。反応完了後、溶媒を留去して生じた残渣を、メタノール (50 ml × 3 回) で洗浄し、その後、アセトン (50 ml × 3 回) で洗浄した。

[0105] 回収したポリマー生成物を、加熱してクロロホルム (30 ml) に溶解し、0.45 μm の膜を介してろ過した。このろ過液を 3 ml ずつリサイクル HPLC (日本分析化学工業製) に装填し、精製した。高分子量の分画を集めて 140 mg の純粋なポリマー ($M_n = 15000$) (例示化合物 20) を得た。

[0106] (例示化合物 25)

[0107] [化12]

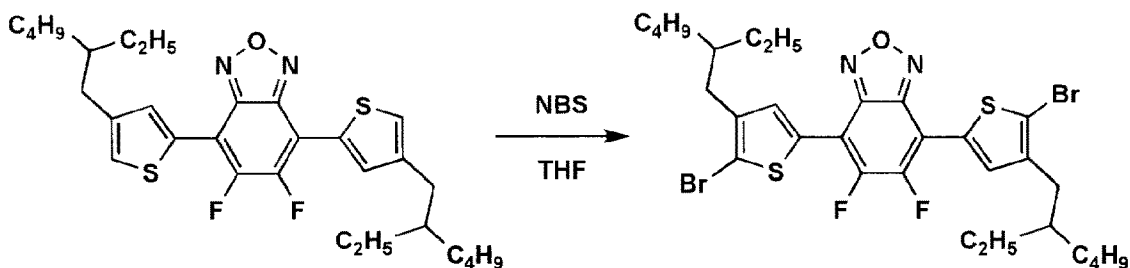


[0108] まず、非特許文献 3 等を参考として、4-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2-イルトリメチル錫を合成した。

[0109] 4-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2-イルトリメチル錫を1.58g(4.4mmol)、前記4,7-ジヨード-5,6-ジフルオロベンゾオキサジアゾール814mg(2.0mmol)とを脱水トルエン20mlに溶解させ、15分間アルゴンで置換した後、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを40mgを添加して2時間還流を行った。

[0110] 反応終了後にトルエンを留去し、粗精製物はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘプタン:酢酸エチル=100:0~90:10)で精製し、さらにイソプロパノールで再結晶を行い、オレンジ色の結晶を600mg得た(収率55%)。

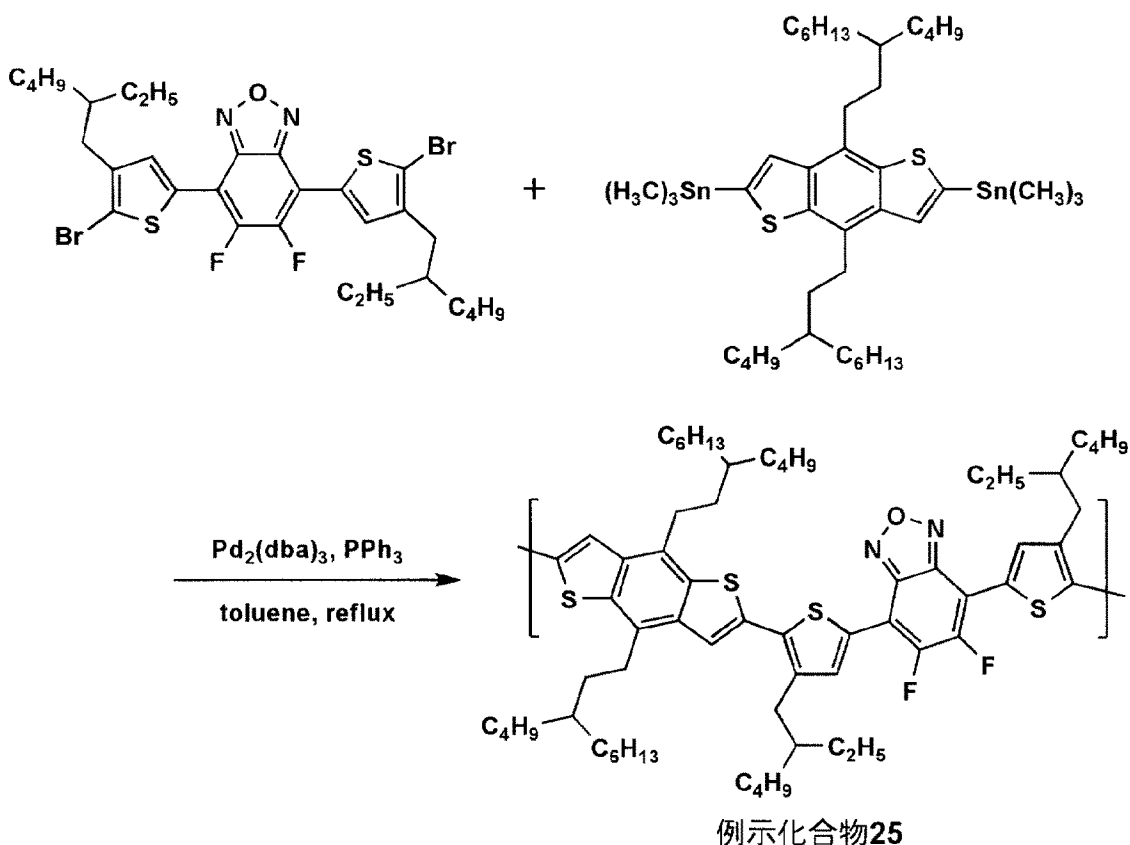
[0111] [化13]



[0112] 次に、前記で得られた4,7-ビス-(4-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロベンゾオキサジアゾール545mg(1mmol)をテトラヒドロフラン20mlに溶解した後、N-ブロモスクシンイミド(NBS)392mg(2.2mmol)を添加し、室温で一昼夜攪拌を行った後、飽和食塩水を加えて水洗し、有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥した後に溶媒を留去して粗精製物を得た。得られた粗精製物はイソプロパノールで再結晶を行うことにより、オレンジ色の結晶として4,7-ビス-(5-ブromo-4-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2-イル)-5,6-ジフルオロベンゾオキサジアゾール560mgを得た(収率79%)。

[0113]

[化14]



[0114] 前記4, 7-ビス-(5-ブromo-4-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2-イル)-5, 6-ジフルオロベンゾオキサジアゾール351mg (0.5mmol)と、2, 6-ビス(トリメチルスタンニル)-4, 8-ジ-3-ブチルノニル-ベンゾ[1, 2-b:4, 5-b']ジチオフェン441mg (0.5mmol)を20mlの無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55mg (0.014mmol)のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、28.80mg (0.110mmol)のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに15分間、窒素でパージした。その後、110~120℃まで溶液を加熱し、40時間反応させた。さらにエンドキャップを行うため、2-トリブチル錫チオフェン(11mg、0.03mmol)を添加し、10時間還流した。さらに2-ブromoチオフェン(10mg、0.06mmol)を添加し、10時間還流した。反応完了後、溶媒を留去して生じた残渣を、メタノール(50ml×3回)で洗浄し、その後、アセトン(50ml×3回)で

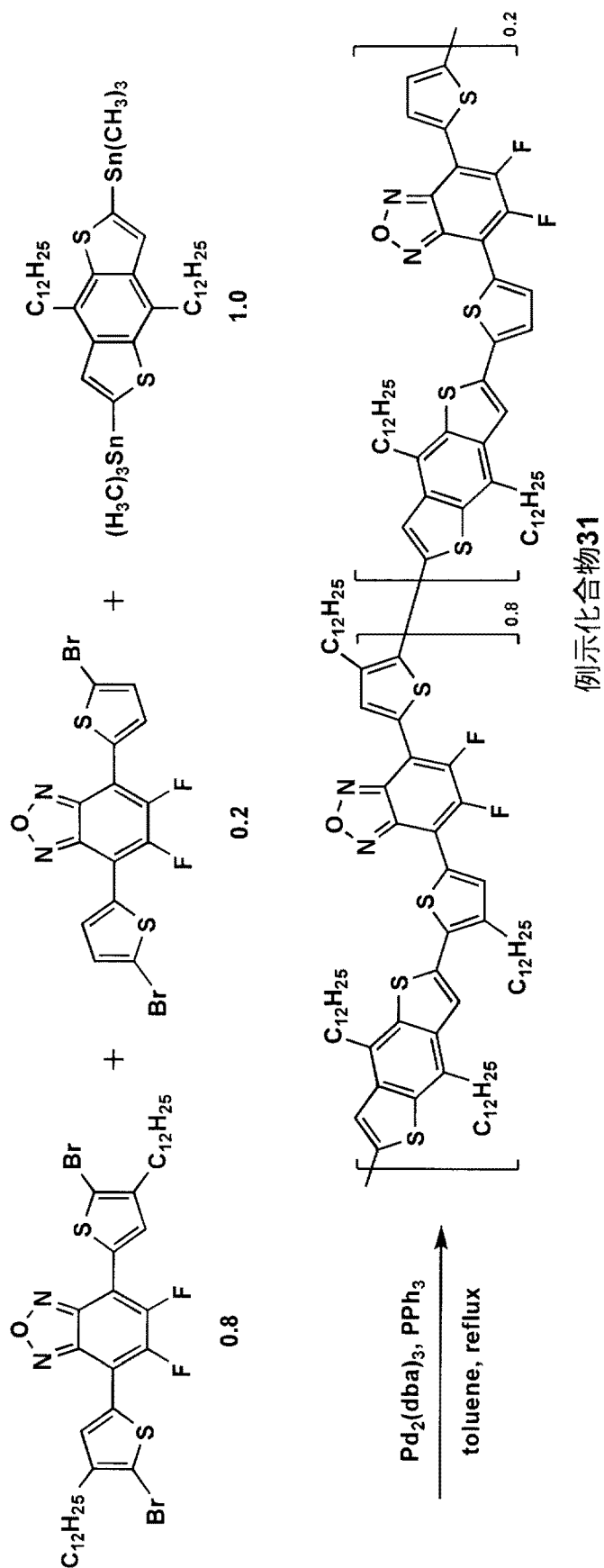
洗浄した。

[0115] 回収したポリマー生成物を、加熱してクロロホルム（30 ml）に溶解し、0.45 μ mの膜を介してろ過した。このろ過液を3 mlずつリサイクルHPLC（日本分析化学工業製）に装填し、精製した。高分子量の分画を集めて140 mgの純粋なポリマー（ $M_n = 50000$ ）（例示化合物25）を得た。

[0116] （例示化合物31）

[0117]

[化15]



- [0118] 例示化合物 25 の合成において、4-（2-エチルヘキシル）チオフェン-2-イルートリメチル錫の代わりに2-チエニルトリメチル錫を用いた以外は同様にして、4,7-ビス-（5-ブロモチオフェン-2-イル）-5,6-ジフルオロ-ベンゾオキサジアゾールを、4-ドデシルチオフェン-2-イルートリメチル錫を用いて4,7-ビス-（5-ブromo-4-ドデシルチオフェン-2-イル）-5,6-ジフルオロ-ベンゾオキサジアゾールを合成した。また J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, p 4112 を参考として、2,6-ビス（トリメチルスタンニル）-4,8-ジドデシル-ベンゾ [1,2-b:4,5-b'] ジチオフェンを合成した。
- [0119] 次いで、前記4,7-ビス-（5-ブromo-4-ドデシルチオフェン-2-イル）-5,6-ジフルオロ-ベンゾオキサジアゾール 325 mg（0.4 mmol）と、4,7-ビス-（5-ブromoチオフェン-2-イル）-5,6-ジフルオロ-ベンゾオキサジアゾール 48 mg（0.1 mmol）と、2,6-ビス（トリメチルスタンニル）-4,8-ジドデシル-ベンゾ [1,2-b:4,5-b'] ジチオフェン 426 mg（0.5 mmol）とを 20 ml の無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、12.55 mg（0.014 mmol）のトリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（0）と、28.80 mg（0.110 mmol）のトリフェニルホスフィンとを加えた。この溶液をさらに15分間、窒素でパージした。その後、110～120℃まで溶液を加熱し、40時間反応させた。さらにエンドキャップを行うため、2-トリブチル錫チオフェン（11 mg、0.03 mmol）を添加し、10時間還流した。さらに2-ブromoチオフェン（10 mg、0.06 mmol）を添加し、10時間還流した。反応完了後、溶媒を留去して生じた残渣を、メタノール（50 ml×3回）で洗浄し、その後、アセトン（50 ml×3回）で洗浄した。
- [0120] 回収したポリマー生成物を、加熱してクロロホルム（30 ml）に溶解し、0.45 μm の膜を介してろ過した。このろ過液を 3 ml ずつリサイクル HPLC（日本分析化学工業製）に装填し、精製した。高分子量の分画を集

めて 140 mg の純粋なポリマー ($M_n = 29000$) (例示化合物 31) を得た。

[0121] なお、他の例示化合物も同様にして合成できる。

[0122] [n 型有機半導体材料]

本発明に係る光電変換層に用いられる n 型有機半導体材料としては、特に限定されないが、例えば、フラーレン、オクタアザポルフィリン等、p 型有機半導体の水素原子をフッ素原子に置換したパーフルオロ体 (パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等)、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物やそのイミド化物を骨格として含む高分子化合物等を挙げることができる。

[0123] この中でも n 型有機半導体材料としては、各種の p 型有機半導体材料と高速 (~ 50 フェムト秒) 且つ効率的に電荷分離を行うことができる、フラーレン誘導体が好ましい。

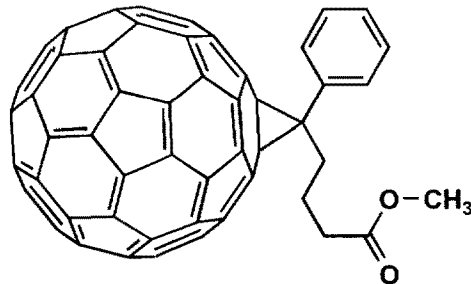
[0124] フラーレン誘導体としては、フラーレン C_{60} 、フラーレン C_{70} 、フラーレン C_{76} 、フラーレン C_{78} 、フラーレン C_{84} 、フラーレン C_{240} 、フラーレン C_{540} 、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、ナノホーン (円錐型) 等、及びこれらの一部が水素原子、ハロゲン原子、置換又は無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シリル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、シリル基等によって置換されたフラーレン誘導体を挙げることができる。

[0125] 中でも N-Methyl fulleropyrrolidine、下記構造式で表される [6, 6]-フェニル C_{61} -ブチリックアシッドメチルエステル (略称 PCBM または PC61BM)、[6, 6]-フェニル C_{61} -ブチリックアシッド-n ブチルエステル (PCBnB)、[6, 6]-フェニル C_{61} -ブチリックアシッド-イソブチルエステル (PCBiB)、[6, 6]-フェニル C_{61} -ブチリックアシッド-n-ヘキシルエステル (PCB

H)、Adv. Mater., vol. 20 (2008), p 2116等に記載のbis-PCBM、特開2006-199674号公報等のアミノ化フラーレン、特開2008-130889号公報等のメタロセン化フラーレン、米国特許第7,329,709号明細書等の環状エーテル基を有するフラーレン、J. Amer. Chem. Soc., (2009) vol. 130, p 15429に記載のSIMEF、Appl. Phys. Lett., vol. 87 (2005), p 203504に記載のC₆₀MC12等のような、置換基を有してより溶解性が向上した下記の如きフラーレン誘導体を用いることが好ましい。中でも好ましくは、PCBM、PCBnB、PCBiB、PCBH等のメタノフラーレン誘導体であり、最も好ましくはPCBMである。

[0126] [化16]

PCBM



[0127] [光電変換層の形成方法]

p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層の形成方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピンコート法を含む）等を例示することができる。

[0128] このうち、前述の正孔と電子が電荷分離する界面の面積を増大させ、高い光電変換効率を有する素子を作製するためには、塗布法が好ましい。また、塗布法は製造速度にも優れている。

[0129] この際に使用する塗布方法に制限はないが、例えば、スピンコート法、溶液からのキャスト法、ディップコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スプレーコート法、ブレードコート法等が挙げられる。さらには

、インクジェット法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法等の印刷法でパターンニングすることもできる。

[0130] このような溶液塗布法で塗布する場合には、少なくとも光電変換層塗布液には p 型有機半導体材料、n 型有機半導体材料、及び溶剤の 3 種で構成される塗布液を用いる必要がある。溶剤としては、溶質となる p 型有機半導体材料及び n 型有機半導体材料の両方を溶解可能な溶媒が好ましい。このような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラリン等の芳香族系溶媒、及びクロロホルム、ジクロロエタン、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系溶媒が好ましい。また、Nature Mat., vol. 6 (2007), p 497 にあるような、p 型有機半導体材料の結晶性を高めるような貧溶媒（オクタンジチオール、ジヨードオクタン等）をさらに 0.1～5 質量% 添加してもよい。

[0131] これらの溶媒に対する溶質のトータル濃度は、得たい膜厚及び製膜方法によって異なるが、スピコート法及びブレードコート法においては約 1～3 質量% とすることが好ましい。より好ましくは 1.5～2.5 質量% である。このような溶解量とすることで、代表的な製膜法であるスピコート法及びブレードコート法で約 150～300 nm 程度の膜厚の光電変換層を形成することができる。

[0132] このうち、溶質である p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料の質量比は、例えば、1：4～4：1 と任意の値を使用することができるが、実際には 1：1～1：2 程度の値とする方が好ましい。

[0133] 塗布後は残留溶媒及び水分、ガスの除去、及び半導体材料の結晶化による移動度向上・吸収長波化を引き起こすために加熱を行うことが好ましい。

[0134] 製造工程中において所定の温度でアニール処理されると、微視的に一部が凝集又は結晶化が促進され、光電変換層を適切な相分離構造とすることができる。

[0135] その結果、光電変換層の正孔と電子（キャリア）の移動度が向上し、高い効率を得ることができるようになる。

[0136] 光電変換層は、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とが均一に混在された単一層で構成してもよいが、電子受容体と電子供与体との混合比を変えた複数層で構成してもよい。この場合、塗布後に不溶化できるような材料を用いることで各層を形成することが可能となる。塗布後に不溶化できるp型有機半導体材料としては、例えば、Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェンのような、塗布後に塗布膜を重合架橋して不溶化できる材料、又は米国特許出願公開第2003/136964号、及び特開2008-16834号等に記載されているような、熱等のエネルギーを加えることによって可溶性置換基が反応して不溶化する（顔料化する）ポルフィリン化合物等を挙げることができる。また、塗布後に不溶化できるn型有機半導体材料としては、例えばAdv. Mater., vol. 20 (2008), p2116に記載のフェニル-C61-酪酸グリシジル（PCBG）、等を挙げることができる。

[0137] また、光電変換層は光酸化を受けやすいため、光電変換層を形成する工程及び光電変換層が形成された以降の工程の塗布環境としては、酸素及び水分にさらされない環境で形成することが好ましい。雰囲気中の酸素及び水分の濃度が、それぞれ、5000ppm以下であることが好ましい。より好ましくは1000ppm、さらに好ましくは500ppm、最も好ましくは100ppm以下である。

[0138] 通常、このような乾燥した環境となると、正孔輸送層（HIL）を形成する際に光電変換層の上層に塗布する正孔輸送層塗布液に含まれる溶媒が親水性溶媒であるため、ハジキが発生しやすくなるが、本発明の化合物は比較的極性の高いベンゾオキサジアゾール母核を有しているためか、良好な塗布性を有している。なお、このようなハジキを抑制するためには、正孔輸送層の溶質が析出しない範囲で正孔輸送層塗布液にメタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類又はアセトニトリル等の親水性有機溶媒を混

合することも有効な手段である。また、正孔輸送層塗布液に各種界面活性剤を添加してもよい。

[0139] 〔電子輸送層〕

本発明の有機光電変換素子は、光電変換層とカソードとの間に電子輸送層を有することが好ましい。これにより、光電変換層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となる。

[0140] 本発明においては、第1の電極がカソードである場合に特に好ましく適用できる。

[0141] 電子輸送層とは、このようにカソードとバルクヘテロジャンクション層の間に位置して、バルクヘテロジャンクション層と電極との間で電子の授受をより効率的にすることのできる層のことである。

[0142] 電子輸送層を構成する材料としては、バルクヘテロジャンクション型の光電変換層のn型有機半導体材料のLUMO準位とカソードの仕事関数との間のLUMO準位を有する化合物が好ましい。

[0143] より好ましくは、電子移動度が 10^{-4} 以上の化合物である。

[0144] また、バルクヘテロジャンクション型の光電変換層に用いられるp型有機半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する材料を用いて電子輸送層を形成することにより、バルクヘテロジャンクション層で生成した正孔をカソード側には流さないような整流効果を有する、正孔ブロック機能を電子輸送層に付与することができる。

[0145] このような電子輸送層は、正孔ブロック層とも呼ばれる。より好ましくは、n型有機半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する材料を電子輸送層として用いることである。また、正孔を阻止する特性から、正孔移動度が 10^{-6} よりも低い化合物を用いることが好ましい。

[0146] 電子輸送層としては、オクタアザポルフィリン、p型有機半導体材料のパーフルオロ体（パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等）、国際公開第04/095889号に記載のカルボリン化合物等を用いることができるが、同様に、光電変換層に用いられるp型有機半導体材料のHOMO

MO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、光電変換層で生成した正孔をカソード側には流さないような整流効果を有する、正孔ブロック機能が付与される。より好ましくは、n型有機半導体材料のHOMO準位よりも深い材料を電子輸送層として用いることである。また、電子を輸送する特性から、電子移動度の高い化合物を用いることが好ましい。

[0147] このような材料としては、バソキュプロイン等のフェナントレン系化合物、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等のn型有機半導体材料、及び酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ガリウム等のn型無機酸化物及びフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等を用いることができる。また、光電変換層に用いたn型有機半導体材料単体からなる層を用いることもできる。

[0148] これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。

[0149] [正孔輸送層（電子ブロック層）]

本発明の有機光電変換素子は、光電変換層とアノードとの間に正孔輸送層を有することが好ましい。これにより、光電変換層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となる。

[0150] 本発明においては、第2の電極がアノードである場合に好ましく適用できる。

[0151] 正孔輸送層を構成する材料としては、例えば、スタルクヴィテック製、商品名Baytron P等のPEDOT（ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン）-PSS（ポリスチレンスルホン酸）、ポリアニリン及びそのドーパ材料、国際公開第06/019270号等に記載のシアン化合物、等を用いることができる。なお、光電変換層に用いられるn型有機半導体材料のLUMO準位よりも浅いLUMO準位を有する正孔輸送層には、光電変換層で生成した電子をアノード側には流さないような整流効果を有する、電子ブロック機能が付与される。このような正孔輸送層は電子ブロック層とも呼ば

れ、このような機能を有する正孔輸送層を使用する方が好ましい。

[0152] このような材料としては、特開平5-271166号公報等に記載のトリアールアミン系化合物、国際公開第2008/134492号に記載のアミン系シランカップリング剤のようなアミン化合物、また酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン等の金属酸化物等を用いることができる。また、光電変換層に用いたp型有機半導体材料単体からなる層を用いることもできる。これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。光電変換層を形成する前に、下層に塗布膜を形成すると塗布面をレベリングする効果があり、リーク等の影響が低減するため好ましい。

[0153] また、同様に正孔を輸送する特性から 10^{-4} よりも高い正孔移動度を有していることが好ましく、また電子を阻止する特性から、電子移動度が 10^{-6} よりも低い化合物を用いることが好ましい。

[0154] [その他の層]

本発明の有機光電変換素子は、光電変換効率の向上や、素子寿命の向上を目的に、各種中間層を素子内に有する構成としてもよい。

[0155] 中間層の例としては、正孔注入層、電子注入層、励起子ブロック層、UV吸収層、光反射層、波長変換層等を挙げることができる。

[0156] [電極]

本発明の有機光電変換素子は、第1の電極と第2の電極を必須に有し、タンデム構成をとる場合には、さらに中間電極（電荷再結合層）を有する。

[0157] 本発明において、第1の電極は、透明な電極である。

[0158] 「透明な」とは、光透過率が50%以上であるものをいう。

[0159] 光透過率とは、JIS K 7361-1:1997 (ISO 13468-1に対応)の「プラスチック透明材料の全光線透過率の試験方法」に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率をいう。

[0160] 本発明の第1の電極は、前述のように透明なカソード（陰極）であり、第2の電極はアノード（陽極）であることが好ましい。

[0161] 〔第1の電極（透明なカソード）〕

本発明の第1の電極に用いられる材料としては、例えば、インジウムチンオキシド（ITO）、AZO、FTO、 SnO_2 、 ZnO 、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au、Pt等の非常に薄い金属層又は金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ等のナノワイヤやナノ粒子を含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等を用いることができる。

[0162] また、ポリピロール、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリチエニレンビニレン、ポリアズレン、ポリイソチアナフテン、ポリカルバゾール、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアセン、ポリフェニルアセチレン、ポリジアセチレン及びポリナフタレンの各誘導体からなる群より選ばれる導電性高分子等も用いることができる。また、これらの導電性化合物を複数組み合わせさせてカソードとすることもできる。

[0163] 〔第2の電極（アノード）〕

第2の電極は導電性材料からなる単独層であってもよいが、導電性材料に加えて、これらを保持する樹脂を併用してもよい。

[0164] カソードである透明電極の仕事関数がおよそ $-5.0 \sim -4.0 \text{ eV}$ であるため、バルクヘテロジャンクション型の光電変換層で生成したキャリアが拡散してそれぞれの電極に到達するためには、ビルトインポテンシャル、すなわちアノードとカソード間の仕事関数の差がなるべく大きいことが好ましい。

[0165] したがって、アノードを構成する導電性材料としては、仕事関数の大きい（ 4 eV 以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物が用いられる。具体例としては、金、銀、銅、白金、ロジウム、インジウム、ニッケル、パラジウム等が挙げられる。

[0166] これらの中で、正孔の取り出し性能、光の反射率、及び酸化等に対する耐久性の点から、銀が最も好ましい。

[0167] カソードはこれらの導電性材料を蒸着やスパッタリング等の方法により薄

膜とすることにより、作製することができる。また、膜厚は通常10 nm～5 μm、好ましくは50～200 nmの範囲から選択される。

[0168] また、アノード側を光透過性とする場合は、例えば、アルミニウム及びアルミニウム合金、銀及び銀化合物等のアノードに適した導電性材料を1～20 nm程度の薄膜とした後、その上に、上記透明電極の説明で挙げた導電性光透過性材料の膜を設けることで、光透過性アノードとすることができる。

[0169] なお、上記は耐久性向上に有利な、いわゆる逆層型素子とするための第2の電極として好ましい材料であり、いわゆる順層型（第1の電極がアノードで第2の電極がカソード）とするためには、前述のように第1の電極と第2の電極の仕事関数の関係を逆転させればよいが、実質的に透明な電極は種類が限られておりその仕事関数は比較的深いものが多いため、実際には第2の電極側に仕事関数の浅い（－4.0 eV未満）金属を使用することで順層型の有機薄膜太陽電池とすることができる。そのような金属としては、例えば、アルミニウム、カルシウム、マグネシウム、リチウム、ナトリウム、カリウム等である。一般的には反射率が高く導電性の高いアルミニウムが使用される。

[0170] [中間電極（電荷再結合層）]

また、前記図3のようなタンデム構成の場合に必要な中間電極の材料としては、透明性と導電性を併せ持つ化合物が好ましく、前記アノードで用いたような材料（ITO、AZO、FTO、SnO₂、ZnO、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au、Pt等の非常に薄い金属層又は金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ等のナノワイヤやナノ粒子を含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等）を用いることができる。

[0171] なお、前述した正孔輸送層と電子輸送層の中には、適切に組み合わせで積層することで中間電極（電荷再結合層）として働く組み合わせもあり、このような構成とすると中間電極を別途1層形成する工程を省くことができ好ましい。

[0172] 〔基板〕

本発明において、基板は透明な基板であるが、「透明な」とは前述の電極における定義と同様である。

[0173] 基板としては、例えばガラス基板や樹脂基板等が好適に挙げられるが、軽量性と柔軟性の観点から透明樹脂フィルムを用いることが望ましい。本発明で透明基板として好ましく用いることができる透明樹脂フィルムには特に制限がなく、その材料、形状、構造、厚み等については公知のものの中から適宜選択することができる。

[0174] 例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン（PE）樹脂フィルム、ポリプロピレン（PP）樹脂フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂フィルム、ポリスルホン（PSF）樹脂フィルム、ポリエーテルスルホン（PES）樹脂フィルム、ポリカーボネート（PC）樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂フィルム等を挙げることができるが、可視光領域の波長（380～800nm）における透過率が80%以上である樹脂フィルムであれば、本発明に係る透明樹脂フィルムに好ましく適用することができる。

[0175] 中でも、透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度及びコストの点から、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリカーボネートフィルムであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムであることがより好ましい。

[0176] 本発明に用いられる透明基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、表面処理としては

、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。また、易接着層を構成する材料としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。

[0177] また、酸素及び水蒸気の透過を抑制する目的で、透明基板にはバリアコート層が予め形成されていてもよいし、透明導電層を転写する反対側にはハードコート層が予め形成されていてもよい。

[0178] [光学機能層]

本発明の有機光電変換素子は、太陽光のより効率的な受光を目的として、各種の光学機能層を有してよい。光学機能層としては、例えば、反射防止膜、マイクロレンズアレイ等の集光層、カソードで反射した光を散乱させて再度光電変換層に入射させることができるような光拡散層等を設けてもよい。

[0179] 反射防止層としては、各種公知の反射防止層を設けることができるが、例えば、基板を構成する透明樹脂フィルムが二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムである場合は、フィルムに隣接する易接着層の屈折率を1.57～1.63とすることで、フィルム基板と易接着層との界面反射を低減して透過率を向上させることができるのでより好ましい。屈折率を調整する方法としては、酸化錫ゾルや酸化セリウムゾル等の比較的屈折率の高い酸化物ゾルとバインダー樹脂との比率を適宜調整して塗設することで実施できる。易接着層は単層でもよいが、接着性を向上させるためには2層以上の構成にしてもよい。

[0180] 集光層は、例えば、支持基板の太陽光受光側にマイクロレンズアレイ状の構造を設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより設けることができる。これにより、特定方向からの受光量を高めたり、逆に太陽光の入射角度依存性を低減することができる。

[0181] マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30 μ

mでその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10～100 μ mが好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

[0182] また、光散乱層としては、各種のアンチグレア層、金属又は各種無機酸化物等のナノ粒子・ナノワイヤ等を無色透明なポリマーに分散した層等を挙げることができる。

[0183] [パターンニング]

本発明に係る各々の電極、光電変換層や、正孔輸送層、電子輸送層等をパターンニングする方法やプロセスには特に制限はなく、公知の手法を適宜適用することができる。

[0184] 光電変換層、電荷輸送層等などのように、層を構成する材料が可溶性であれば、ダイコート、ディップコート等の全面塗布後に不要部だけ拭き取ってもよいし、インクジェット法やスクリーン印刷等の方法を使用して塗布時に直接パターンニングしてもよい。

[0185] 電極材料等の不溶性の材料の場合は、電極を真空堆積時にマスク蒸着を行ったり、エッチング又はリフトオフ等の公知の方法によってパターンニングしたりすることができる。また、別の基板上に形成したパターンを転写することによってパターンを形成してもよい。

[0186] [太陽電池]

本発明の太陽電池は、上記の有機光電変換素子を有する。

[0187] 本発明の太陽電池は、上記有機光電変換素子を具備し、太陽光に最適の設計並びに回路設計が行われ、太陽光を光源として用いたときに最適な光電変換が行われるような構造を有する。

[0188] 即ち、光電変換層に太陽光が照射されうる構造となっており、本発明の太陽電池を構成する際には、前記光電変換層及び各々の電極をケース内に収納して封止するか、あるいはそれら全体を樹脂封止することが好ましい。

[0189] 封止の方法としては、作製した有機光電変換素子が環境中の酸素、水分等で劣化しないために、有機光電変換素子だけでなく有機エレクトロルミネッ

センス素子等で公知の手法によって封止することが好ましい。

- [0190] 例えば、アルミ又はガラスで出来たキャップを接着剤によって接着することによって封止する手法、アルミニウム、酸化珪素、酸化アルミニウム等のガスバリア層が形成されたプラスチックフィルムと有機光電変換素子とを接着剤で貼合する手法、ガスバリア性の高い有機高分子材料（ポリビニルアルコール等）を有機光電変換素子上にスピンコートする方法、ガスバリア性の高い無機薄膜（酸化珪素、酸化アルミニウム等）又は有機膜（パリレン等）を真空下で有機光電変換素子上に堆積する方法、及びこれらの封止材を複合的に積層する方法等を挙げることができる。

実施例

- [0191] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

- [0192] 例 1

〔有機光電変換素子の作製〕

（有機光電変換素子 1 の作製）

国際公開第 2008/134492 号を参考として、有機光電変換素子を作製した。

- [0193] PET 基板上に、第 1 の電極としてインジウムチンオキシド（ITO）透明導電膜 150 nm 堆積したもの（シート抵抗 $12 \Omega / \text{sq}$ ）を、通常のフォトリソグラフィ技術と湿式エッチングとを用いて 10 mm 幅にパターンニングし、第 1 の電極を形成した。パターン形成した第 1 の電極を、界面活性剤と超純水による超音波洗浄、超純水による超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブロアで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。これ以降は基板をグローブボックス中に持ち込み、窒素雰囲気下で作業した。

- [0194] この第 1 の電極上に、Aldrich 社製 3-（2-アミノエチル）-アミノプロピルトリメトキシシランの 0.05 質量%メトキシエタノール溶液を、乾燥膜厚が約 5 nm になるようにブレードコーターを用いて塗布乾燥した。その後、ホットプレート上で 120℃ 1 分間の加熱処理をして、電子輸

送層を製膜した。

[0195] 次いで、*o*-ジクロロベンゼンに、*p*型有機半導体材料である比較化合物 1（非特許文献 3 に基づいて合成）を 0.8 質量%、*n*型有機半導体材料である PC61BM（フロンティアカーボン製 *nanom spectra E100H*）を 1.6 質量%で混合した溶液を調製し、オーブンで 110℃ に加熱しながら一昼夜攪拌して溶解した後、乾燥膜厚が約 200 nm になるようにブレードコーターを用いて塗布し、80℃で2分間乾燥して、光電変換層を製膜した。

[0196] 光電変換層の乾燥完了後、再び大気下に取り出し、次いで正孔輸送層として、導電性高分子及びポリアニオンからなる PEDOT-PSS（CLEVIOS（登録商標）PVPAI 4083、ヘレオス株式会社製、導電率 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）を等量のイソプロパノールで希釈した液を調製し、乾燥膜厚が約 30 nm になるようにブレードコーターを用いて塗布乾燥した。その後、90℃の温風で20秒間加熱処理して、正孔輸送層（有機材料層）を形成した。なお塗布時の大気温度は23℃、湿度は65%であった。

[0197] 次に、10 mm 幅のシャドウマスクが第1の電極（透明電極）と直交するように素子をセットし、 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下にまで真空蒸着装置内を減圧した後、蒸着速度 0.5 nm/秒で Ag メタルを 200 nm 積層して、第2の電極を形成した。得られた積層体を窒素チャンバーに移動し、2枚の凸版印刷製透明バリアフィルム GX（水蒸気透過率 $0.05 \text{ g/m}^2/\text{d}$ ）の間に挟みこみ、UV 硬化樹脂（ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR5570-B1）を用いて封止を行った後に大気下に取り出し、受光部が約 $10 \times 10 \text{ mm}$ サイズの有機光電変換素子 1 を得た。

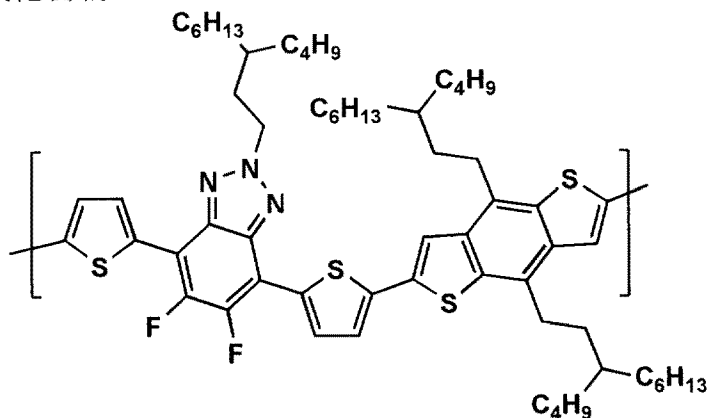
[0198] （有機光電変換素子 2～11 の作製）

有機光電変換素子 1 の作製において、*p*型有機半導体材料を表 1 に記載の材料に変更した以外は同様にして有機光電変換素子 2～11 を得た。なお比較化合物 2 は非特許文献 4 を参照して合成した。また、有機光電変換素子 5

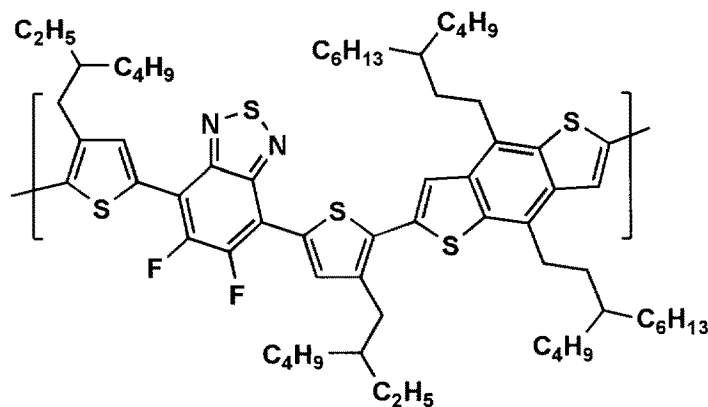
と6は、同じポリマー（例示化合物14）であるが、合成ロットが異なり、分子量の異なる材料を有機光電変換素子としたものである。

[0199] [化17]

比較化合物1



比較化合物2



[0200] [有機光電変換素子の評価]

(光電変換効率の評価)

上記封止後の有機光電変換素子に、ソーラーシミュレーター（AM1.5 Gフィルタ）の100mW/cm²の強度の光を照射し、有効面積を1.0cm²にしたマスクを受光部に重ね、短絡電流密度J_{sc}（mA/cm²）及び開放電圧V_{oc}（V）、曲線因子（フィルファクター）FF（%）を、同素子上に形成した4箇所の受光部についてそれぞれ測定し、平均値を求めた。また、測定されたJ_{sc}、V_{oc}、FFから下記式1に従って光電変換効率η（%）を求めた。

[0201]

[数1]

式1:

$$\eta(\%) = J_{sc}(\text{mA}/\text{cm}^2) \times V_{oc}(\text{V}) \times FF(\%)$$

[0202] (有機光電変換素子の耐久性評価)

光電変換効率の評価を行った有機光電変換素子を、陽極と陰極との間はオープンサーキットの状態に85℃に加熱し、ソーラシミュレーター(AM1.5G)の光を暴露し続け、初期の変換効率を100としたとき、80となるまでの時間をLT80として測定した。この値は、大きいほど有機光電変換素子の耐久性が良好であることを示す。

[0203] 評価の結果を表1に示す。

[0204] [表1]

有機光電変換素子	p型半導体			開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	曲線因子 (%)	光電 変換効率 (%)	LT80 (h)	備 考
	種類	数平均 分子量	p:n						
1	比較化合物1	31100	33:67	0.76	7.7	51	3.0	3.6	比較例
2	比較化合物2	28200	33:67	0.88	8.1	54	3.8	18.0	比較例
3	例示化合物9	27000	33:67	0.68	8.9	54	3.3	66.0	本発明
4	例示化合物10	21000	33:67	0.73	9.6	58	4.1	93.0	本発明
5	例示化合物14	29000	33:67	0.73	9.5	56	3.9	81.0	本発明
6	例示化合物14	12000	33:67	0.73	8.4	54	3.3	68.0	本発明
7	例示化合物20	15000	33:67	0.96	7.1	58	4.0	133.0	本発明
8	例示化合物24	34000	33:67	0.93	8.1	60	4.5	260.0	本発明
9	例示化合物25	50000	33:67	0.93	8.6	60	4.8	186.0	本発明
10	例示化合物26	34000	33:67	0.93	8.5	63	5.0	205.0	本発明
11	例示化合物31	29000	33:67	0.93	9.5	61	5.4	233.0	本発明

p:n : p型半導体(ポリマー)とn型半導体(PCBM)の質量比

[0205] 表1から、本発明の例示化合物を用いた逆層型の有機光電変換素子は、比較化合物を用いた有機光電変換素子に比べ、より高い耐久性を示すことが分かる。また、光電変換効率も比較の有機光電変換素子と同等以上を示すことが分かる。

[0206] 例2

〔有機光電変換素子の作製〕

(有機光電変換素子2'の作製)

例1で作製した有機光電変換素子2と同様の素材及び組成を用いて、以下

のような順層型の有機光電変換素子を作製した。

[0207] 例1と同じ透明基板を同様の工程で洗浄した後、ITO膜上に、導電性高分子であるCLEVIO SPVPAL 4083を30nmの膜厚となるようにブレードコートした後、140℃で大気中10分間加熱乾燥した。

[0208] これ以降は、基板をグローブボックス中に持ち込み、窒素雰囲気下で作業した。まず、窒素雰囲気下で上記基板を再度140℃で10分間再度加熱処理した。

[0209] p型有機半導体材料として、前記比較化合物2を0.8質量%で、n型有機半導体材料として前記PCBM1.6質量%でクロロベンゼンに溶解した溶液を作製し、同様に200nmの膜厚となるようにブレードコートを行い、80℃で2分間乾燥した。

[0210] 次に、上記一連の有機層を成膜した基板を大気に晒すことなく真空蒸着装置内に設置した。10mm幅のシャドウマスクが透明電極と直交するように素子をセットし、 10^{-3} Pa以下にまで真空蒸着機内を減圧した後、フッ化リチウムを0.6nm、対極としてアルミニウムを100nm蒸着した。最後に120℃で30分間の加熱を行い、比較の有機光電変換素子2'を得た。なお蒸着速度は2nm/秒で、10mm角のサイズとした。

[0211] 得られた有機光電変換素子2'は、窒素雰囲気下でUV硬化樹脂（ナガセケムテックス株式会社製、UV RESIN XNR5570-B1）を用いて凸版印刷製透明バリアフィルムGX（水蒸気透過率0.05g/m²/d）と貼り合わせて封止した後に大気下に取り出した。

[0212] （有機光電変換素子11'の作製）

上記有機光電変換素子2'の作製において、p型有機半導体材料として、比較化合物2の代わりに例示化合物31を用い、他は同様にして順層型の有機光電変換素子11'を作製した。

[0213] [有機光電変換素子の評価]

（光電変換効率の評価）

上記作製した有機光電変換素子 2'、1 1' 及び例 1 で作製した有機光電変換素子 2、1 1 について、例 1 と同様に、光電変換効率及び有機光電変換素子の耐久性評価を評価した。

[0214] 評価の結果を表 2 に示す。

[0215] [表2]

有機光電 変換素子	p 型半導体		開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	曲線因子 (%)	光電 変換効率 (%)	LT80 (h)	層構成	備 考
	種類	p : n							
2	比較化合物 2	33:67	0.88	8.1	54	3.8	18.0	逆層型	比較例
2'	比較化合物 2	33:67	0.88	9.4	59	4.9	1.8	順層型	比較例
11	例示化合物 31	33:67	0.93	9.5	61	5.4	233.0	逆層型	本発明
11'	例示化合物 31	33:67	0.92	10.4	62	5.9	3.2	順層型	本発明

p : n : p 型半導体(ポリマー)と n 型半導体(PCBM)の質量比

[0216] 表 2 において有機光電変換素子 2 及び 1 1 を比較すると、本発明の化合物 3 1 を用いた有機光電変換素子 1 1 の方が、耐久性が高いことが分かる。また、有機光電変換素子 1 1 及び 1 1' において LT 8 0 を比較すると、前者の値が、後者の値に比べてはるかに大きく、逆層型の有機光電変換素子において、特に耐久性が高いことが分かる。

[0217] 例 3

[有機光電変換素子の作製]

(有機光電変換素子 1'' の作製)

例 1 で作製した有機光電変換素子 1 を作製する際に、正孔輸送層の塗布を大気下ではなく、グローブボックス内 (GB 内) でそのまま行うことで、有機光電変換素子 1'' を作製した。

[0218] しかしながら、グローブボックス内のような非常に乾燥した環境下では、正孔輸送層の親水性溶媒は弾かれてしまい、用意した 5 枚の有機光電変換素子中、5 枚とも製膜することができなかった。

[0219] (有機光電変換素子 2'' の作製)

例 1 で作製した有機光電変換素子 2 を作製する際に、正孔輸送層の塗布を大気下ではなく、グローブボックス内でそのまま行うことで、有機光電変換素子 2'' を作製した。

[0220] しかしながら、グローブボックス内のような非常に乾燥した環境下では、正孔輸送層の親水性溶媒は弾かれてしまい、用意した 5 枚の有機光電変換素子中、4 枚を製膜することができなかった。

[0221] (有機光電変換素子 4”、7”、9”、11”の作製)

例 1 で作製した有機光電変換素子 4, 7, 9, 11 を作製する際に、正孔輸送層の塗布を大気下ではなく、グローブボックス内でそのまま行うことで、有機光電変換素子 4”、7”、9”、11”を作製した。有機光電変換素子 4”、7”、9”、11”ではグローブボックス内のような非常に乾燥した環境下でも用意した 5 枚の有機光電変換素子中、5 枚とも正孔輸送層を弾かずに製膜することができた。

[0222] [有機光電変換素子の評価]

上記作製した有機光電変換素子 1”、2”、4”、7”、9”、11”及び例 1 で作製した有機光電変換素子 1、2、4、7、9、11 について、例 1 と同様に、光電変換効率及び有機光電変換素子の耐久性評価を評価した。

[0223] また H I L (正孔輸送層) 塗布性として、5 枚の有機光電変換素子のうち何枚において弾かずに塗布できたか (塗布性) を評価した。

[0224] 得られた結果を表 3 に示す。

[0225]

[表3]

有機光電 変換素子	p 型半導体		正孔輸送層塗布		開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	曲線因子 (%)	光電変換効率 (%)	LT80 (h)	備 考
	種類	p : n	環境	塗布性						
1	比較化合物1	33:67	大気中	4/5	0.76	7.7	51	3.0	3.6	比較例
1"	比較化合物1	33:67	GB内	0/5	—	—	—	—	—	比較例
2	比較化合物2	33:67	大気中	4/5	0.88	8.1	54	3.8	18.0	比較例
2"	比較化合物2	33:67	GB内	1/5	0.88	8.4	55	4.1	28.0	比較例
4	例示化合物10	33:67	大気中	5/5	0.73	9.6	58	4.1	93.0	本発明
4"	例示化合物10	33:67	GB内	5/5	0.73	9.1	63	4.2	122.0	本発明
7	例示化合物20	33:67	大気中	5/5	0.96	7.1	58	4.0	133.0	本発明
7"	例示化合物20	33:67	GB内	5/5	0.96	7.6	59	4.5	260.0	本発明
9	例示化合物25	33:67	大気中	5/5	0.93	8.6	60	4.8	186.0	本発明
9"	例示化合物25	33:67	GB内	5/5	0.93	9.3	59	5.1	313.0	本発明
11	例示化合物31	33:67	大気中	5/5	0.93	9.5	61	5.4	233.0	本発明
11"	例示化合物31	33:67	GB内	5/5	0.93	9.7	62	5.6	441.0	本発明

p:n : p 型半導体(ポリマー)とn 型半導体(PCBM)の質量比

[0226] 表3において有機光電変換素子4と4”、7と7”、9と9”、11と11”を比較すると、正孔輸送層(HIL)をグローブボックス(GB)内のような酸素及び水分のない環境下で塗布することで耐久性がさらに改善できることが分かる。しかしこのような乾燥した環境下では、比較化合物1、2を使用した有機光電変換素子1”、2”は正孔輸送層が弾かれて製膜できず、耐久性の上で有利な工程を使用できないことが分かる。

[0227] なお、本出願は、2011年5月12日に出願された日本国特許出願第2011-106985号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

符号の説明

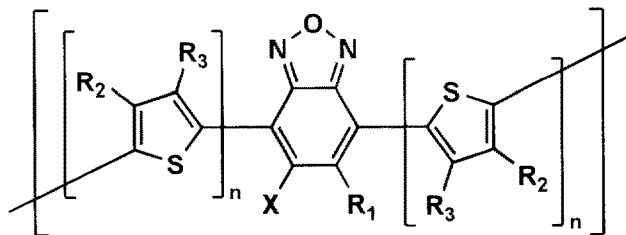
- [0228] 10 有機光電変換素子、
11 基板、
12 第1の電極、
13 第2の電極、
14 光電変換層、
14' 第1の光電変換層、
15 電荷再結合層、
16 第2の光電変換層、
17 正孔輸送層、
18 電子輸送層。

請求の範囲

[請求項1] 透明な基板上に、透明な第1の電極、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層、及び第2の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、該光電変換層が、該p型有機半導体材料として下記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物を含有することを特徴とする有機光電変換素子。

[化1]

一般式(1)



(式中、Xは、それぞれ独立して、フッ素原子又は塩素原子を表す。
R₁～R₃は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基、若しくはヘテロアリール基、又はこれらの基が互いに結合した連結基を表し、前記アリール基又はヘテロアリール基は、縮合環構造であってもよい。nは、それぞれ独立して、0～2の整数を表す。)

[請求項2] 前記一般式(1)で表される部分構造を有する化合物の数平均分子量が、15000～50000であることを特徴とする請求項1に記載の有機光電変換素子。

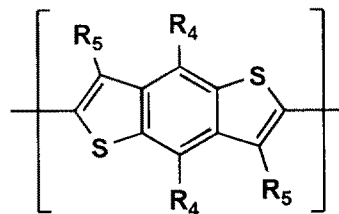
[請求項3] 前記一般式(1)において、R₁がXと同じ原子を表すことを特徴とする請求項1又は2に記載の有機光電変換素子。

[請求項4] 前記一般式(1)において、Xがフッ素原子を表すことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の有機光電変換素子。

[請求項5] 前記 p 型有機半導体材料が、前記一般式 (1) で表される構造と、さらに下記一般式 (2) で表される構造とを有する共重合体であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[化2]

一般式(2)



(式中、 $R_4 \sim R_5$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、フッ化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、フッ化アルコキシ基、アルキルチオ基、フッ化アルキルチオ基、アルキルアミノ基、フッ化アルキルアミノ基、アリール基又はヘテロアリール基を表す。)

[請求項6] 前記一般式 (1) において、 n が 1 であることを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[請求項7] 前記一般式 (1) において、 R_2 が炭素数 8 ～ 20 のアルキル基を表すことを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[請求項8] 前記一般式 (1) において、 R_2 が直鎖のアルキル基を表すことを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

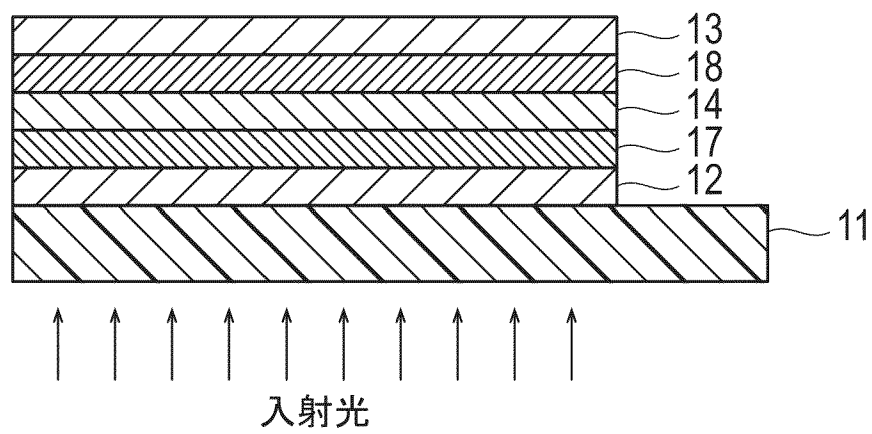
[請求項9] 前記一般式 (1) で表される部分構造が、 R_2 が炭素数 8 以上のアルキル基を表す部分構造と、 R_3 が炭素数 8 未満のアルキル基又は水素原子を表す部分構造とをともに含むことを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

[請求項10] 請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子の光電変換層を、製膜中及び製膜後に酸素及び水分に曝すことなく製造すること

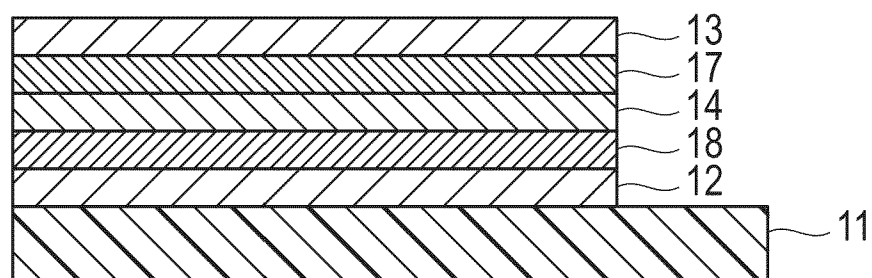
を特徴とする有機光電変換素子の製造方法。

[請求項11] 前記第1の電極がカソードであり、前記第2の電極がアノードである請求項1～9のいずれか1項に記載の有機光電変換素子を具備することを特徴とする太陽電池。

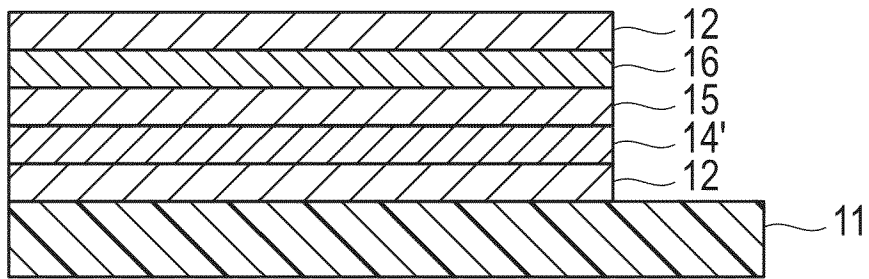
[図1]

10

[図2]

10

[図3]

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062168

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/42 (2006.01) i, C08G61/12 (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, C08G61/12

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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2011/136311 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 03 November 2011 (03.11.2011), claims; pages 13 to 14; page 34, line 20 to page 35, line 3; examples 46 to 48 & JP 2012-107187 A	1-4, 7-9
P, A	WO 2011/60526 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA), 26 May 2011 (26.05.2011), entire text (Family: none)	1-11
A	WO 2011/52711 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 May 2011 (05.05.2011), entire text & JP 2011-249757 A	1-11

☒ 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
18 June, 2012 (18.06.12)Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062168

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/52702 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 May 2011 (05.05.2011), entire text (Family: none)	1-11

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, C08G61/12 (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, C08G61/12

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

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
P, X	WO 2011/136311 A1 (住友化学株式会社) 2011.11.03, 特許請求の範囲, 第13-14頁, 第34頁第20行-第35頁第3行, 実施例46-48 JP 2012-107187 A	1-4, 7-9
P, A	WO 2011/60526 A1 (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 2011.05.26, 全文 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2011/52711 A1 (住友化学株式会社) 2011.05.05, 全文 & JP 2011-249757 A	1-11

☒ 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

18.06.2012

国際調査報告の発送日

26.06.2012

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)

中村 博之

2H

3709

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
A	WO 2011/52702 A1 (住友化学株式会社) 2011.05.05, 全文 (ファミリーなし)	1-11