

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/156771 A1

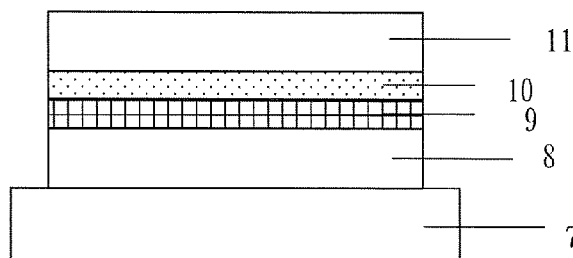
- (51) 国際特許分類:
H01L 51/46 (2006.01) *C07D 487/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057161
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 17 日(17.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-068593 2013 年 3 月 28 日(28.03.2013) JP
- (71) 出願人: 新日鉄住金化学株式会社(NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目 1 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川田 敦志(KAWADA Atsushi); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP). 甲斐 孝弘(KAI Takahiro); 〒8048503 福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜 4 6 - 8 0 新日鉄住金化学株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋 2 丁目 1 1 番 5 号 T K K 西新橋ビル 5 階 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, KM, 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 THIN-FILM SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 有機薄膜太陽電池



(57) Abstract: The present invention provides an organic thin-film solar cell in which the distance of exciton movement is extended and conversion efficiency is improved by using an organic semiconductor material which has enabled intersystem crossing and inverse intersystem crossing between a singlet exciton and a triplet exciton to occur repeatedly. This organic thin-film solar cell has at least a cathode, a p-type semiconductor layer, an n-type semiconductor layer, and an anode, wherein a difference between excited singlet energy and excited triplet energy is 0.2 eV or less, and an organic semiconductor material having an electron-donating aromatic group and an electron-accepting group is used for the p-type or the n-type semiconductor layer.

(57) 要約: 一重項励起子と三重項励起子の間の項間交差及び逆項間交差が繰り返し生じることを可能とした有機半導体材料を使用することにより、励起子の移動距離も長くなり変換効率が向上した有機薄膜太陽電池を提供する。この有機薄膜太陽電池は、少なくとも、正極、p型半導体層、n型半導体層、及び負極を有する有機薄膜太陽電池において、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下であり、電子供与性芳香族基と電子求引性基を有する有機半導体材料をp型またはn型半導体層に用いたものである。



WO 2014/156771 A1

明 細 書

発明の名称：有機薄膜太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、有機薄膜太陽電池材料を使用して得られる有機薄膜太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 一般に、無機半導体材料のシリコンを用いる半導体デバイスでは、その薄膜形成において、高温プロセスと高真空プロセスが必須である。高温プロセスを要することから、シリコンをプラスチック基板上等に薄膜形成することができず、半導体素子を組み込んだ製品に対して、可とう性の付与や、軽量化を行うことは困難であった。また、高真空プロセスを要することから、半導体素子を組み込んだ製品の大面積化と低コスト化が困難であった。

[0003] そこで、近年、有機半導体材料を有機電子部品として利用する有機半導体デバイス（例えば、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子、有機薄膜トランジスタ素子または有機薄膜太陽電池など）に関する研究がなされている。これら有機半導体材料は、無機半導体材料に比べて、デバイス作製プロセス温度を著しく低減できるため、プラスチック基板等に形成することが可能となる。さらに、溶媒への溶解性が大きく、かつ、良好な成膜性を有する有機半導体材料を用いることにより、真空プロセスを要さない塗布法、例えば、インクジェット装置等を用いて薄膜形成が可能となり、結果として、無機半導体材料であるシリコンを用いる半導体素子では困難であった大面積化と低コスト化の実現が期待される。このように、有機半導体材料は、無機半導体材料と比べて、大面積化、可とう性、軽量化、低コスト化等の点で有利であるため、これらの特性を生かした有機半導体製品への応用、例えば、情報タグ、電子人工皮膚シートやシート型スキャナー等の大面積センサー、液晶ディスプレイ、電子ペーパー、太陽電池および有機ELパネル等のディスプレイなどへの応用が期待されている。

[0004] 一方、太陽電池は、化石燃料の枯渇問題や地球温暖化問題を背景に、その解決策となりえるクリーンエネルギー源として近年大変注目されてきており、研究開発が盛んに行なわれている。太陽電池の駆動原理は、半導体材料を用いることにより光信号を電気信号に変換することにある。これまでに、無機系半導体材料として、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどを用いるシリコン系太陽電池が実用化されてきた。しかしながら、シリコン系太陽電池が高価なことや、原料のシリコン不足の顕在化により、次世代型の太陽電池の開発が期待されている。シリコン等の無機系半導体材料を得るためには、高真空かつ高温プロセスが必要であり、これが、シリコン系太陽電池の価格が高くなっている原因であった。そこで、シリコン系半導体の代わりに有機半導体を用いる有機薄膜太陽電池が次世代の太陽電池として注目を集めており、様々な検討が進められている。

[0005] 当初、有機薄膜太陽電池は、メロシアニン色素等を用いた単層膜で研究が進められてきたが、電子を輸送するn型半導体材料からなるn型半導体層と、正孔を輸送するp型半導体材料からなるp型半導体層とを有する多層膜にすることで、光入力から電気出力への変換効率（光電変換効率）が向上することが見出されて以降、多層膜が主流になってきている。この場合、有機薄膜太陽電池が発電する素過程は1) 光吸収による励起子生成、2) p型半導体層—n型半導体層界面への励起子移動、3) p型半導体層—n型半導体層界面での電荷（電子，正孔）分離、4) p型半導体層—n型半導体層界面から正極及び負極への電荷移動、に分けることができる。これらの素過程のうち、従来の技術開発は、“光吸収による励起子生成”、“p型半導体層—n型半導体層界面での電荷（電子，正孔）分離”、“p型半導体層—n型半導体層界面から正極及び負極への電荷移動”に対するものであった。その具体例として、多層膜の検討が行なわれ始めた頃に用いられた材料は、p型半導体材料としては銅フタロシアニン（CuPc）、n型半導体材料としてはペリレンイミド類（PTCBI）であった。一方、高分子を用いた有機薄膜太陽電池では、p型半導体材料として導電性高分子を用い、n型半導体材料とし

てフラーレン（C60）誘導体を用いてそれらを混合し、熱処理することによりミクロ層分離を誘起してヘテロ界面を増やし、光電変換効率を向上させるという、いわゆるバルクヘテロ構造の研究が主に行なわれてきた。ここで用いられてきた材料系は、主に、P型半導体材料としてはポリ-3-ヘキシルチオフェン（P3HT）、n型半導体材料としてはC60誘導体（PCBM）であった。

[0006] このように、有機薄膜太陽電池では、各層の材料は初期の頃からあまり進展がなく、依然としてフタロシアニン誘導体、ペリレンイミド誘導体、C60誘導体を用いられている。従って、光電変換効率を高めるべく、これら従来の材料に代わる新規な材料の開発が熱望されている。一般に有機薄膜太陽電池に好ましいp型及びn型半導体材料には、大気安定性や高い電荷移動特性、可視光領域での高い光吸収特性が要求されている。有機化合物において可視光領域に吸収を持たせるためには、 π 電子共役構造を拡大して吸収極大波長を長波長化すればよいことが知られている。ただし、あまりに共役系を拡張して分子量が大きくなり過ぎると、溶媒に対する溶解性が低下して精製が困難になり、且つ昇華温度が上昇して昇華精製できなくなる等の難点がある。そこで、ある程度分子量を抑えながら吸収波長の長波長化による効率向上を目的とした検討が進められてきている。また、半導体材料の最高被占軌道エネルギー準位及び最低空軌道エネルギー準位の制御による大気安定性の向上や電荷移動障壁の改善、半導体材料の π 共役構造の拡張による電荷移動特性向上が検討されてきた。その結果、p型材料としてポリアセン類が開発されてきた（特許文献1～3、非特許文献1～2）。一方、n型半導体材料開発では、前述の検討が進められてはいるものの、その結果は、ペリレンイミド誘導体やC60誘導体に限定されており、新規な誘導体開発には至っていなかった。さらに、その結果は、満足な変換効率を与えるものではなかった（特許文献4～5、非特許文献1～2）。

[0007] 前述の4種の素過程のうち“p型有機半導体層—n型有機半導体層界面への励起子移動”が改善されれば、有機薄膜太陽電池の変換効率の大幅な向上

が可能になると考えられる。しかしながら、有機半導体の分野では、励起子の移動距離は数nmから10数nmであることが定説となっており、励起子の効率的移動のためには、より長い移動距離が必要と考えられるが、それを具現化した例はなかった。一方、有機発光材料の分野において、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が小さい材料では、その差が大きい材料と比較して発光寿命が長くなることが報告されている（特許文献6、非特許文献3）。これは、一重項励起子と三重項励起子のエネルギー差が小さくなることにより、各々の間での項間交差及び逆項間交差が円滑に生じるようになったためと考えられる。しかし、この場合も、励起子の移動距離に関しては知られていなかった。また、このような材料の有機薄膜太陽電池での可能性についても未知であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2007-335760号公報

特許文献2：特開2008-34764号公報

特許文献3：特開2008-91380号公報

特許文献4：WO2007/093643A

特許文献5：WO2007/129768A

特許文献6：WO2011/070963A

非特許文献

[0009] 非特許文献1：Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.491, 284(2008)

非特許文献2：Polymer Reviews, Vol. 48, 423 (2008)

非特許文献3：Appl. Phys. Lett. 98, 083302 (2011)

発明の概要

[0010] 本発明は、上記のような従来技術が有する問題点を解決する有機薄膜太陽電池材料を用いる有機薄膜太陽電池を提供することを目的とする。

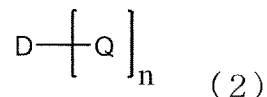
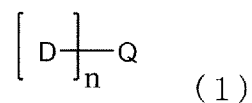
[0011] 本発明者らは、鋭意検討した結果、励起一重項エネルギーと励起三重項エ

エネルギーの差が0.2 eV以下である有機半導体材料を有機薄膜太陽電池のp型、n型半導体層に用いることにより、高い変換効率を発現する有機薄膜太陽電池が得られることを見出し、本発明に到達した。

[0012] 本発明は、少なくとも、正極、p型半導体層、n型半導体層、及び負極を有する有機薄膜太陽電池において、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下の有機半導体材料をp型及び／またはn型半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜太陽電池である。

[0013] 有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体材料としては、下記式(1)または(2)で示される化合物がある。

[化1]



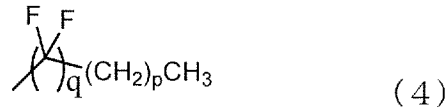
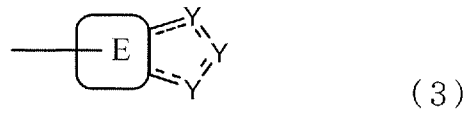
(ここで、Dは電子供与性芳香族基、Qは電子求引性基、nは1以上の整数である。)

[0014] 式(1)または(2)において、Qが下記G1、下記式(3)、(4)および(5)のいずれから選ばれる1種または2種以上の基であることが好ましい。

[0015] G1：電子欠損型芳香族基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アシル基、フッ素化アルキル基、フッ素化アシル基、フッ素化スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはイミド基、

[0016]

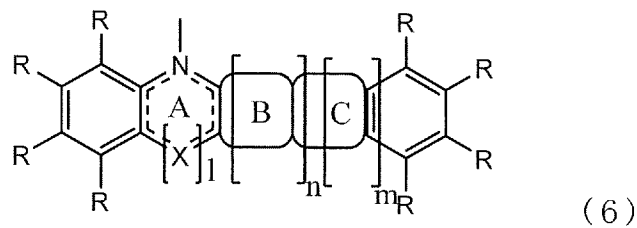
[化2]



(ここで、Yはそれぞれ独立に、O、S、N、SO₂、SO、CO、またはN-R¹を示し、R¹は独立に水素または1価の置換基を示し、各Y間の結合は、単結合、または二重結合を示す。環Eは、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を示し、置換基を有してもよく、単環であっても縮合環であってもよい。式(4)においてpは0~16の整数を示し、qは1~5の整数を示す。式(5)においてArは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示す。)

[0017] 式(1)または(2)におけるDが、下記式(6)で示される基であることが好ましい。

[化3]



ここで、Xは、O、S、C、またはN-Rを示し、環Bは隣接環と任意の位置で縮合する式(6b)で表される芳香族炭化水素環を示し、環Cは隣接環と任意の位置で縮合する式(6c)で表される複素環を示し、環A、環C内の環構成原子間の結合は単結合、または二重結合であり、これらの環は芳香環であってもよい。Cの場合、置換基Rを有してもよい。

Zは、C、O、S、またはNを示し、少なくとも1つはO、S、Nの何れかであり、CまたはNの場合、置換基Rを有してもよい。l、iは0又は1の整数を示し、n、mは0～5の整数を示す。Rは、独立に水素または1価の置換基であり、Rが隣接する場合、これらが一体となって環を形成してもよい。

[0018] 本発明の有機薄膜太陽電池に使用する有機半導体材料は、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下である。そのため、一重項励起子と三重項励起子の間の項間交差及び逆項間交差が繰り返し生じるようになった結果、励起子の寿命が長くなり、それに応じて励起子の移動距離も長くなり変換効率が向上したと考えられる。このような特徴を有する本発明の材料を有機薄膜太陽電池に利用すると、高い変換効率を発現する有機薄膜太陽電池を得ることが可能となり、その技術的価値は大きいものである。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]有機薄膜太陽電池の一構造例の断面図を示す。

[図2]有機薄膜太陽電池の他の構造例の断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の有機薄膜太陽電池のp型、n型、または両方の半導体層に用いられる有機半導体材料は、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下となる化合物である。有機半導体材料は式(1)または(2)で示される化合物を用いることが好ましい。式中、Dは電子供与性芳香族基、Qは電子求引性基を示す。これらの基は、複数の基が結合して生じる基であってもよく、全体として電子供与性または電子求引性を与えるもので

あればよい。nは1以上の整数であり、好ましくは1～4の整数、より好ましくは1または2である。

本明細書中で、芳香族基は単環であっても縮合環であってもよい芳香族炭化水素基、芳香族複素環基又は両者を意味する。芳香族環も同様である。

[0021] 式(1)、(2)中、Dで示される電子供与性芳香族基としては、電子供与性を有する置換または無置換の炭素数5～100の芳香族基を用いることができるが、好ましくは、置換または無置換の炭素数5～30の芳香族基、より好ましくは置換または無置換の炭素数5～18の芳香族基であり、式(6)で示される芳香族基が好ましく挙げられる。

[0022] 具体例としては、式(6)で示される芳香族基の他に、例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ペリレン、ピレン、クリセン、ペンタセン、フェナジン、テトラセン、トリフェニレン、ピセン、チオフェン、フラン、ピロール、フルオレン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、チエノチオフェン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジチエノチオフェン、ベンゾチエノベンゾチオフェン、ジベンゾベンゾジフラン、フェノキサジン、フェノチアジンなどから生じる芳香族基を例示することができる。ここに例示される芳香族基は置換基を有することができる。置換基としては、式(6)及び式(6b)中のRと同様である。

[0023] 式(6)において、Xは、O、S、 CR_2 、またはN-Rを示し、環Bは隣接環と任意の位置で縮合する式(6b)で表される芳香族炭化水素環を示し、環Cは隣接環と任意の位置で縮合する式(6c)で表される複素環を示し、環A、環C内の環構成原子間の結合は単結合、または二重結合であり、これらの環は芳香環であってもよい。Zは、C、O、S、またはNを示し、少なくとも1つはO、S、Nの何れかであり、CまたはNの場合、置換基Rを有してもよい。l、iは0又は1の整数を示し、n、mは0～5の整数を示す。n、mは好ましくは0～2の整数であり、n+mは1～4の整数であることが好ましい。Rは、独立に水素または1価の置換基であり、Rが隣接する場

合、これらが一体となって環を形成してもよい。なお、各式において、同じ記号は、同じ意味を有する。

[0024] Rが1価の置換基である場合、1価の置換基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数2～20のアルケニル基、炭素数2～20のアルキニル基、炭素数2～20のジアルキルアミノ基、炭素数12～20のジアリールアミノ基、炭素数12～20のジアラルキルアミノ基、アミノ基、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基、炭素数1～20のアルコキシ基、水酸基、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基、炭素数3～20のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のトリアルキルシリルアルキル基、炭素数5～20のトリアルキルシリルアルケニル基、又は炭素数5～20のトリアルキルシリルアルキニル基が例示できる。上記1価の置換基は、さらに置換基を有することができ、その例としては、上記1価の置換基と同種のものが例示できる。

[0025] 好ましいRとしては、水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキルチオ基、炭素数1～10のアルキルアミノ基、炭素数2～10のアシル基、炭素数7～20のアラルキル基、炭素数12～20のジアリールアミノ基、置換若しくは未置換の炭素数6～30の芳香族炭化水素基又は置換若しくは未置換の炭素数3～30の芳香族複素環基が挙げられる。

[0026] Zは、C、O、S、Nを示し、少なくとも1つはO、S、Nの何れかであり、CまたはNの場合、置換基Rを有してもよい。Rは、上記Rと同様である。

[0027] 式(1)または(2)中、Qで示される電子求引性基としては、電子求引性有するものであれば用いることができるが、例えば、炭素数3～100の電子欠損型芳香族基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アシル基、フッ素化アルキル基、フッ素化アシル基、フッ素化スルホニル基、アルキルスル

ホニル基、アリールスルホニル基、イミド基、式（３）、式（４）、または式（５）で示される基であることができる。炭素数３～１００の電子欠損型芳香族基としては、好ましくは、炭素数３～１００の電子欠損型含窒素芳香族基を用いることができる。

[0028] 好ましくは置換または無置換の炭素数２～２０の電子欠損型含窒素芳香族基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数２～２０のアシル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基、炭素数１～２０のフッ素化アシル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキルスルホニル基、炭素数１～２０のアルキルスルホニル基、炭素数４～２０のアリールスルホニル基、式（３）、式（４）、または式（５）で示される基である。

[0029] 上記電子欠損型含窒素芳香族基としては、電子欠損型含窒素芳香族基であれば特に限定されないが、好ましくは例えば、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、ピリミドピリミジン、プテリジン、キノリジン、ナフチリジン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、オキサジアゾール、フェナンスリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フェナジン、アンチリジン、テベニジンが例示できる。これら含窒素芳香族基は置換基を有することができる。置換基としては、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、炭素数２～２０のアシル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキル基、炭素数１～２０のフッ素化アシル基、炭素数１～２０のフッ素化アルキルスルホニル基、炭素数１～２０のアルキルスルホニル基、炭素数４～２０のアリールスルホニル基を挙げることができる。また式（３）、式（４）、または式（５）で示される基であることができ、更に、上記Ｒと同様の基であることもできる。

[0030] 式（３）において環Ｅは芳香族環（芳香族炭化水素環または芳香族複素環）を示し、単環であっても縮合環であってもよく、置換基を有してもよい。

無置換の芳香族環としては、炭素数5～30の芳香族環、より好ましくは炭素数5～18の芳香族環であり、例えば、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ペリレン、ピレン、クリセン、ペンタセン、フェナジン、テトラセン、トリフェニレン、ピセン、チオフェン、フラン、ピロール、フルオレン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、チエノチオフェン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジチエノチオフェン、ベンゾチエノベンゾチオフェン、ジベンゾベンゾジフラン、インドロカルバゾール、カルバゾロカルバゾール、ベンゾフラベンゾカルバゾール、ベンゾチオベンゾカルバゾール、フェノキサジン、フェノチアジンなどを例示することができる。置換の芳香族環である場合、置換基としては上記Rと同様の基が挙げられる。

[0031] 式(3)においてYはそれぞれ独立に、O、S、N、SO₂、SO、CO、またはN-R¹を示し、実線と点線で表わされる二重線は、Yの結合構造を示し、単結合、または二重結合であることを示す。R¹としては、置換または無置換の炭素数3～100の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基、炭素数2～20のアルキル基、炭素数2～20のアシル基、炭素数1～20のフッ素化アルキル基、炭素数1～20のフッ素化アシル基、炭素数1～20のフッ素化アルキルスルホニル基、炭素数1～20のアルキルスルホニル基、炭素数4～20のアリールスルホニル基を挙げることができる。

[0032] 式(4)においてpは0～16の整数を示し、qは1～5の整数を示す。好ましくは、pは0～8の整数であり、qは1～3の整数である。

[0033] 式(4)においてA_rは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示す。これらは置換基を有してもよい。無置換の芳香族炭化水素基または芳香族複素環基としては、ベンゼン、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、ペリレン、ピレン、クリセン、ペンタセン、フェナジン、テトラセン、トリフェニレン、ピセン、チオフェン、フラン、ピロール、フルオレン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ベンゾフラン、チエノチオフェン、ジベンゾチオフェン、ジベンゾフラン、ジチエノチオフェン、ベンゾチエ

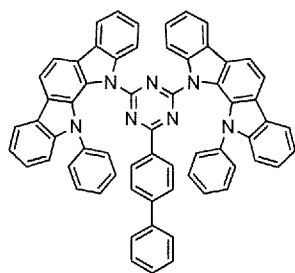
ノベンゾチオフェン、ジベンゾベンゾジフラン、インドロカルバゾール、カルバゾロカルバゾール、ベンゾフラベンゾカルバゾール、ベンゾチオベンゾカルバゾール、フェノキサジン、フェノチアジン、キサゾール、チアゾール、チアジアゾール、ピリジン、ピリミジン、トリアジン、ピラジン、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、ピリミドピリミジン、プテリジン、キノリジン、ナフチリジン、フタラジン、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、イミダゾール、ピラゾール、イソチアゾール、イソオキサゾール、フラザン、オキサジアゾール、フェナンスリジン、アクリジン、ペリミジン、フェナンスロリン、フェナジン、アンチリジン、テベニジンを例示することができる。これらが置換基を有する場合の置換基としては、上記Rと同様の基が挙げられる。

[0034] 本発明の有機薄膜太陽電池の半導体層に用いられる有機半導体材料は励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が 0.2 eV 以下となる。励起一重項エネルギーは、有機半導体材料の蛍光発光波長を換算することにより得られる。励起三重項エネルギーは有機半導体材料のりん光発光波長を換算することにより得られる。また、量子化学計算により励起一重項エネルギーおよび励起三重項エネルギーを求めることもできる。

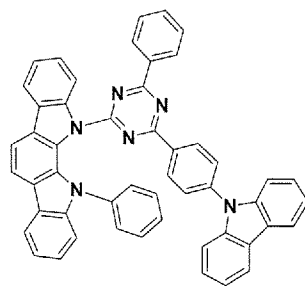
[0035] 一般式(1)または(2)で表される化合物の具体的な例を以下に示すが、本発明の化合物はこれらに限定されるものではない。

[0036]

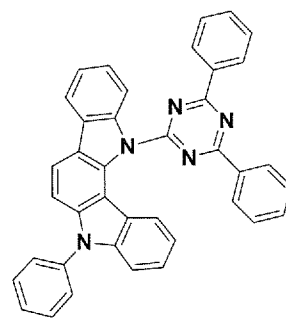
[化4]



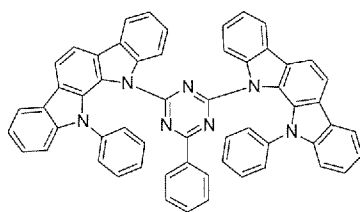
(11)



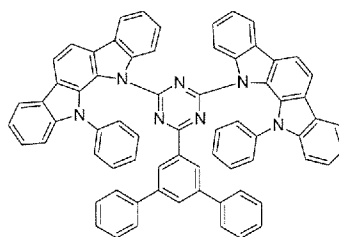
(12)



(13)

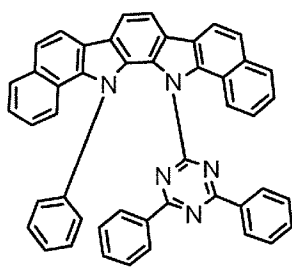


(14)

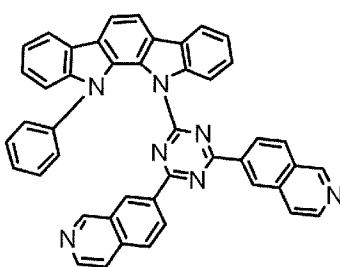


(15)

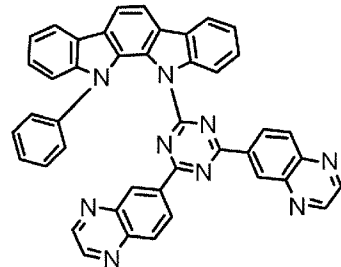
[化5]



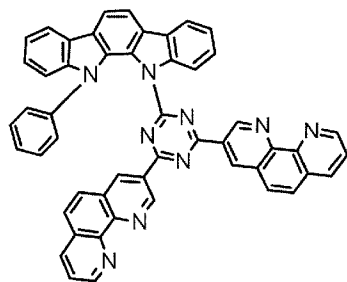
(101)



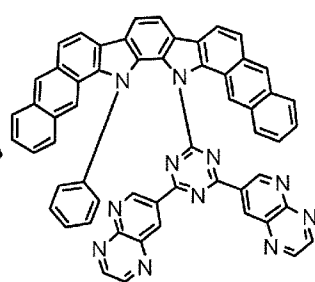
(102)



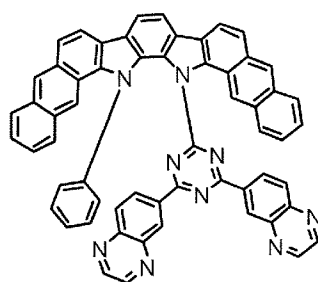
(103)



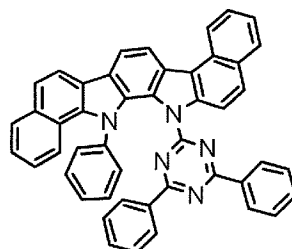
(104)



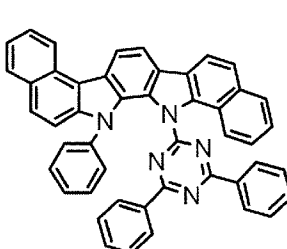
(105)



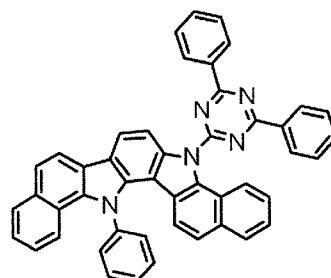
(106)



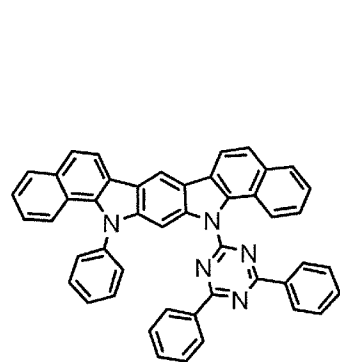
(107)



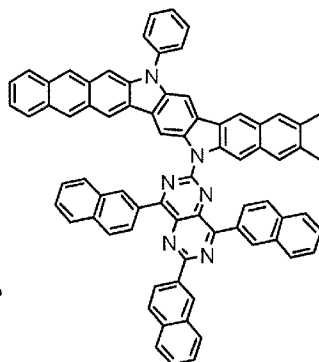
(108)



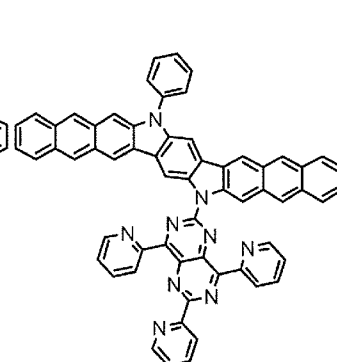
(109)



(110)

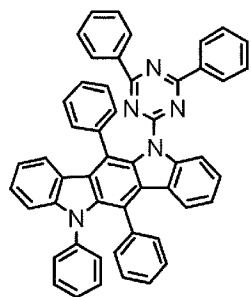


(111)

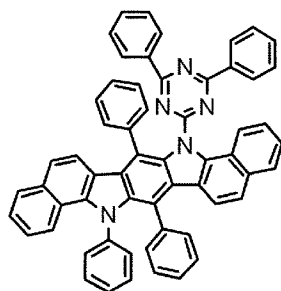


(112)

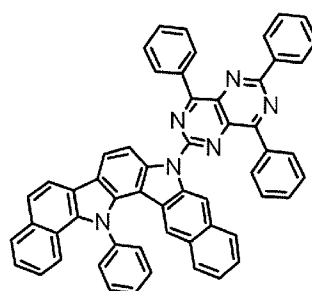
[化6]



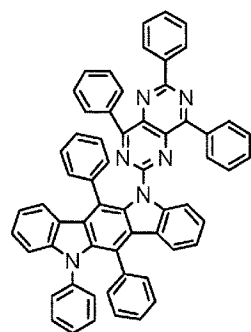
(113)



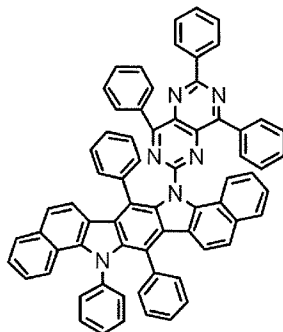
(114)



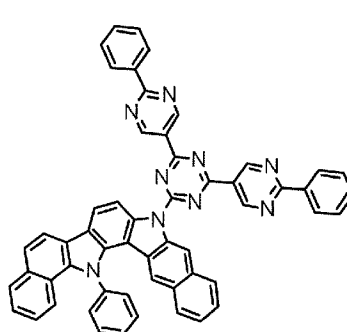
(115)



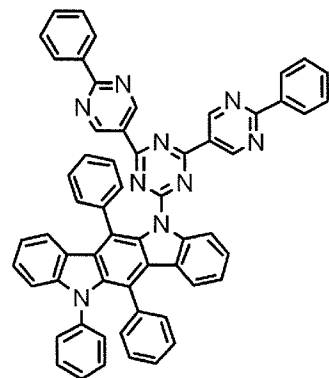
(116)



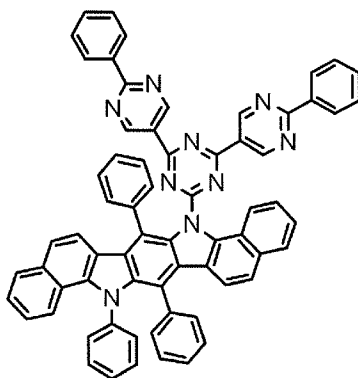
(117)



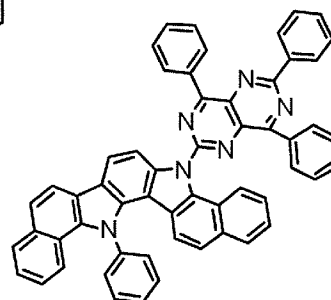
(118)



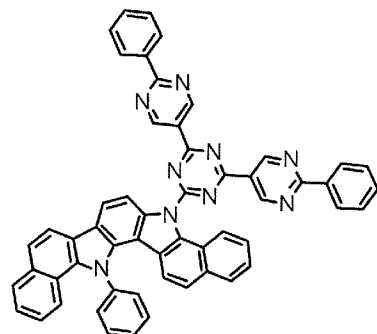
(119)



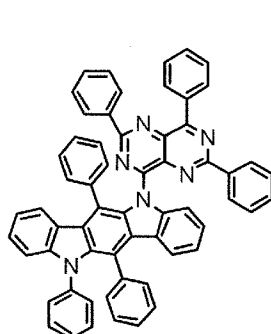
(120)



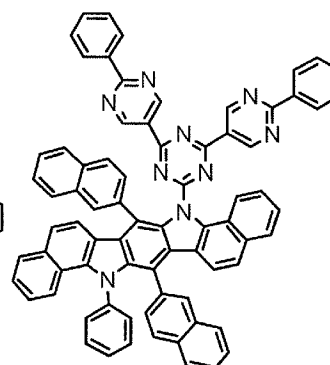
(121)



(122)



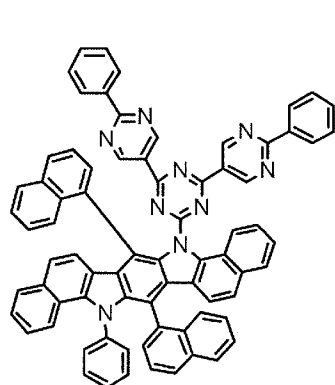
(123)



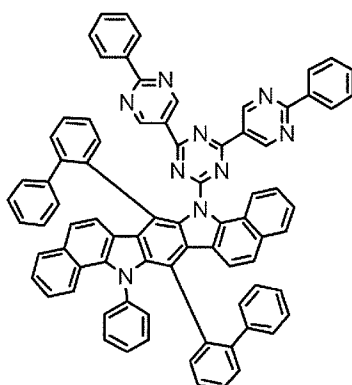
(124)

[0037]

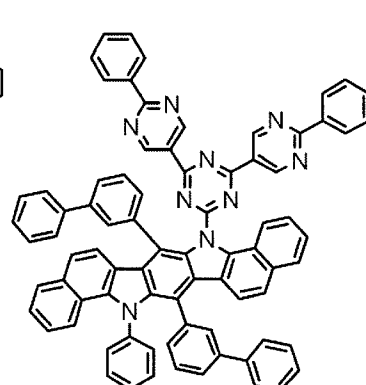
[化7]



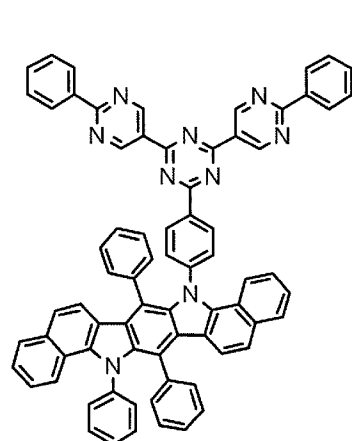
(125)



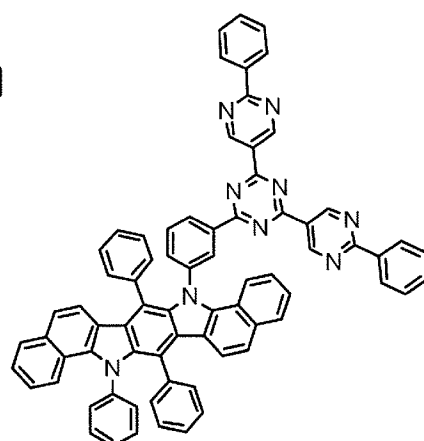
(126)



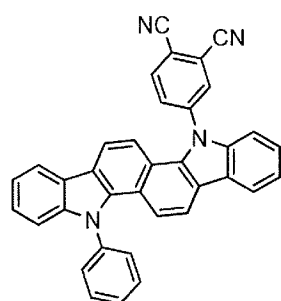
(127)



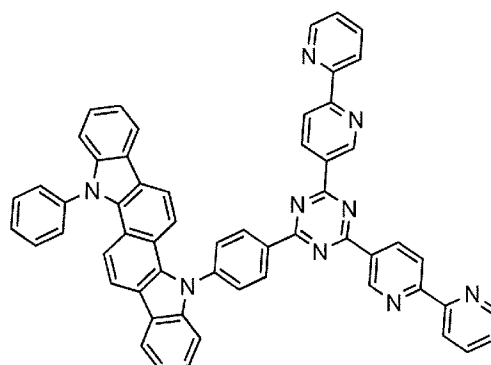
(128)



(129)

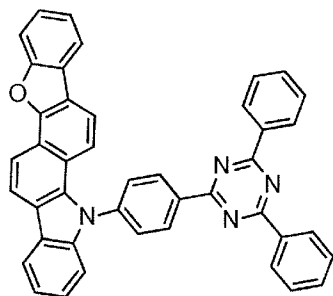


(201)

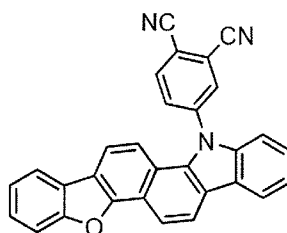


(202)

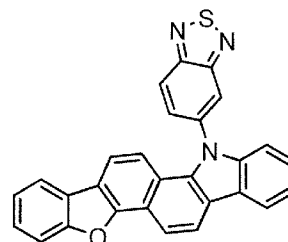
[化8]



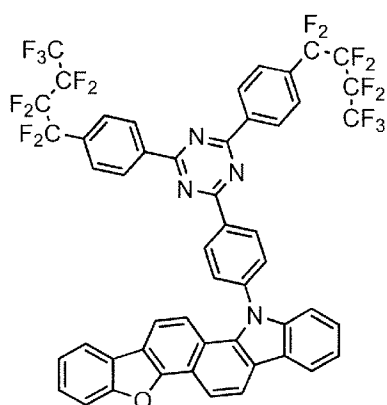
(203)



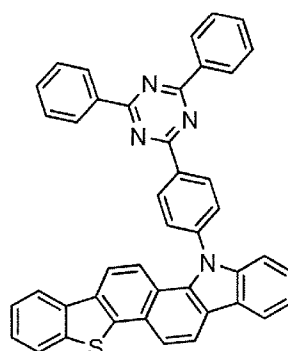
(204)



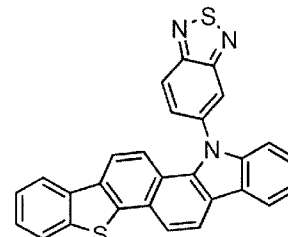
(205)



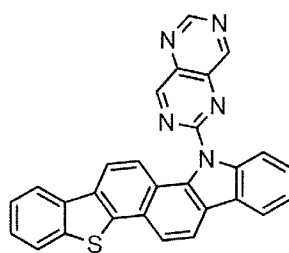
(206)



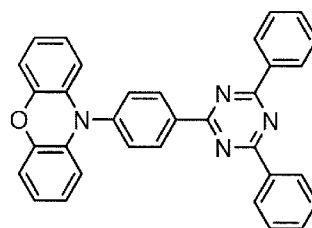
(207)



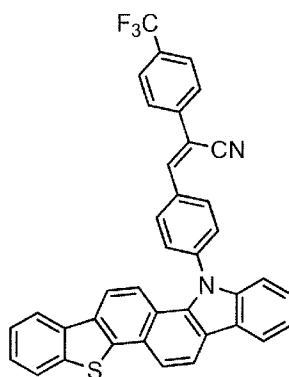
(208)



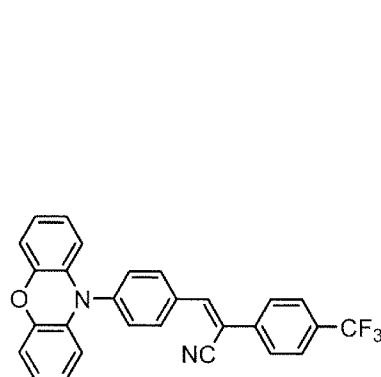
(209)



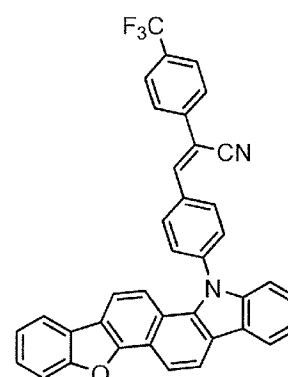
(210)



(211)



(212)



(213)

[0038] 本発明の有機薄膜太陽電池の構造について、図面を参照しながら説明するが、本発明の有機薄膜太陽電池の構造は何ら図示のものに限定されるものではない。

[0039] 図 1 及び 2 は本発明に用いられる一般的な有機薄膜太陽電池の構造例を示す断面図である。図 1 において、7 は基板、8 は正極、9 は p 型半導体層、10 は n 型半導体層、11 は負極を各々表わす。また、図 2 において、7、8、11 は図 1 と同様であり、12 は p 型半導体層と n 型半導体層の混合層である。

[0040] 有機薄膜太陽電池の基板は、特に限定されず、例えば、従来公知のものをを用いることができる。機械的、熱的強度を有し、透明性を有するガラス基板や透明性樹脂フィルムを使用することが好ましい。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0041] 電極材料としては、一方の電極には仕事関数の大きな導電性素材、もう一方の電極には仕事関数の小さな導電性素材を使用することが好ましい。仕事関数の大きな導電性素材を用いた電極は正極となる。この仕事関数の大きな導電性素材としては金、白金、クロム、ニッケルなどの金属のほか、透明性を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物（インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）など）が好ましく用いられる。ここで、正極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミ

ック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する正孔輸送層を用いた場合においては、正極に用いられる導電性素材は正孔輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

[0042] 仕事関数の小さな導電性素材を用いた電極は負極となるが、この仕事関数の小さな導電性素材としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属、具体的にはリチウム、マグネシウム、カルシウムが使用される。また、錫や銀、アルミニウムも好ましく用いられる。さらに、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体からなる電極も好ましく用いられる。また、負極と電子輸送層の界面にフッ化リチウムやフッ化セシウムなどの金属フッ化物を導入することで、取り出し電流を向上させることも可能である。ここで、負極に用いられる導電性素材は、有機半導体層とオーミック接合するものであることが好ましい。さらに、後述する電子輸送層を用いた場合においては、負極に用いられる導電性素材は電子輸送層とオーミック接合するものであることが好ましい。

p型及びn型半導体層のいずれか、または双方に本発明の有機薄膜太陽電池に使用される有機半導体材料（以下、本発明の有機半導体材料、または一般式（1）または（2）で表される有機半導体材料ともいう。）が用いられる。本発明の有機半導体材料は、好ましくは式（1）または（2）で表わされる化合物である。

[0043] − n型半導体層 −

n型半導体層は、本発明の有機半導体材料またはこれと他の有機半導体材料を1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0044] 他の公知のn型有機半導体材料としては、例えば1, 4, 5, 8−ナフタレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド（NTCDA）、3, 4, 9, 10−ペリレンテトラカルボキシリックジアンハイドライド（PTCDA）、3, 4, 9, 10−ペリレンテトラカルボキシリックビスベンズイミダゾール（PTCBI）、N, N′−ジオクチル−3, 4, 9, 10−ナフチルテトラカルボキシジイミド（PTCDI−C₈H）、2−（4−ビフェニ

リル) - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (PBD)、2, 5 - ジ (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール (BND) などのオキサゾール誘導体、3 - (4 - ビフェニル) - 4 - フェニル - 5 - (4 - t - ブチルフェニル) - 1, 2, 4 - トリアゾール (TAZ) などのトリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラーレン化合物 (C₆₀、C₇₀、C₇₆、C₇₈、C₈₂、C₈₄、C₉₀、C₉₄ を始めとする無置換のものと、[6, 6] - フェニル C₆₁ ブチリックアシッドメチルエステル ([6, 6] - PCBM)、[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 C₆₁ ブチリックアシッドヘキシルエステル ([6, 6] - PCBH)、[6, 6] - フェニル C₆₁ ブチリックアシッドドデシルエステル ([6, 6] - PCBD)、フェニル C₇₁ ブチリックアシッドメチルエステル (PC₇₀BM)、フェニル C₈₅ ブチリックアシッドメチルエステル (PC₈₄BM) など)、カーボンナノチューブ (CNT) などが挙げられる。

[0045] 本発明の有機半導体材料に、他の公知または新規の n 型有機半導体材料を混合して使用する場合、他の n 型有機半導体材料の三重項励起エネルギーは、本発明の有機半導体材料の三重項励起エネルギーよりも高いことが好ましく、他の n 型有機半導体材料の三重項励起エネルギーが、0.2 eV 以上高いことが特に好ましい。

[0046] - p 型半導体層 -

p 型半導体層は、上記した有機半導体材料を用いて形成される。好ましくは、一般式 (1) の化合物からなる有機半導体材料 1 種または 2 種以上用いて形成される。

上記有機半導体材料の他に、他の公知または新規の p 型有機半導体材料 1 種または 2 種以上を混合して用いることができる。例えば公知の p 型有機半導体材料の例として、ポリチオフェン系重合体、ベンゾチアジアゾール - チオフェン系誘導体、ベンゾチアジアゾール - チオフェン系共重合体、ポリ-

p-フェニレンビニレン系重合体、ポリ-p-フェニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体、ポリピロール系重合体、ポリアニリン系重合体、ポリアセチレン系重合体、ポリチエニレンビニレン系重合体などの共役系重合体や、H₂フタロシアニン（H₂Pc）、銅フタロシアニン（CuPc）、亜鉛フタロシアニン（ZnPc）などのフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、N,N'-ジフェニル-N,N'-ジ（3-メチルフェニル）-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン（TPD）、N,N'-ジナフチル-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジフェニル-1,1'-ジアミン（NPD）などのトリアリールアミン誘導体、4,4'-ジ（カルバゾール-9-イル）ビフェニル（CBP）などのカルバゾール誘導体、オリゴチオフェン誘導体（ターチオフェン、クウォーターチオフェン、セキシチオフェン、オクチチオフェンなど）などの低分子有機化合物が挙げられる。

[0047] 本発明の有機半導体材料に加えて、他のp型有機半導体材料を混合して使用する場合、他のp型有機半導体材料の三重項励起エネルギーは、一般式（1）で表される有機半導体材料の三重項励起エネルギーよりも高いことが好ましく、0.2 eV以上高いことが特に好ましい。

[0048] また、本発明の有機半導体材料からなるp型有機半導体材料とn型有機半導体材料を混合して使用することも好ましく、この場合、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料が相分離していることが好ましい。この相分離構造のドメインサイズは特に限定されるものではないが通常1 nm以上50 nm以下のサイズである。また、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料が積層されている場合は、p型半導体特性を示すp型有機半導体材料を有する層が正極側、n型半導体特性を示すn型有機半導体材料を有する層が負極側であることが好ましい。有機半導体層は5 nm～500 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm～300 nmである。積層されている場合は、n型の本発明の有機半導体材料を含む層は上記厚さのうち1 nm～400 nmの厚さを有していることが好ましく、より好ましくは15 nm～150 nmである。

[0049] 本発明の有機薄膜太陽電池では、正極とp型半導体層の間に正孔輸送層を設けてもよい。正孔輸送層を形成する材料としては、ポリチオフェン系重合体、ポリ-p-フェニレンビニレン系重合体、ポリフルオレン系重合体などの導電性高分子や、フタロシアニン誘導体（ H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $ZnPc$ など）、ポルフィリン誘導体などのp型半導体特性を示す低分子有機化合物が好ましく用いられる。特に、ポリチオフェン系重合体であるポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）やPEDOTにポリスチレンスルホネート（PSS）が添加されたものが好ましく用いられる。正孔輸送層は5 nm～600 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm～200 nmである。

[0050] また、本発明の有機薄膜太陽電池は、n型半導体層と負極の間に電子輸送層を設けてもよい。電子輸送層を形成する材料として、特に限定されるものではないが、一般式（1）で示される有機薄膜太陽電池材料や、上述のn型有機半導体材料（NTCDA、PTCDA、PTCDI-C₈H、オキサゾール誘導体、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、ホスフィンオキサイド誘導体、フラーレン化合物、CNT、CN-PPVなど）のようにn型半導体特性を示す有機材料が好ましく用いられる。電子輸送層は5 nm～600 nmの厚さが好ましく、より好ましくは30 nm～200 nmである。

[0051] 本発明の有機薄膜太陽電池は、1つ以上の中間電極を介して2層以上の有機半導体層を積層（タンデム化）して直列接合を形成してもよい。例えば、基板／正極／第1のp型半導体層／第1のn型半導体層／中間電極／第2のp型半導体層／第2のn型半導体層／負極という積層構成を挙げることができる。このように積層することにより、開放電圧を向上させることができる。なお、正極と第1のp型半導体層の間、および、中間電極と第2のp型半導体層の間に上述の正孔輸送層を設けてもよく、第1のn型半導体層と中間電極の間、および、第2のn型半導体層と負極の間に上述の電子輸送層を設けてもよい。

[0052] ここで用いられる中間電極用の素材としては高い導電性を有するものが好ましく、例えば上述の金、白金、クロム、ニッケル、リチウム、マグネシウム、カルシウム、錫、銀、アルミニウムなどの金属や、透明性を有するインジウム、スズなどの金属酸化物、複合金属酸化物（インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZO）など）、上記の金属からなる合金や上記の金属の積層体、ポリエチレンジオキシチオフェン（PEDOT）やPEDOTにポリスチレンスルホネート（PSS）が添加されたもの、などが挙げられる。中間電極は光透過性を有することが好ましいが、光透過性が低い金属のような素材でも膜厚を薄くすることで十分な光透過性を確保できる場合が多い。

[0053] p型及びn型半導体層の形成には、スピコート塗布、ブレードコート塗布、スリットダイコート塗布、スクリーン印刷塗布、バーコーター塗布、鋳型塗布、印刷転写法、浸漬引き上げ法、インクジェット法、スプレー法、真空蒸着法など何れの方法を用いてもよく、膜厚制御や配向制御など、得ようとする有機半導体層特性に応じて形成方法を選択すればよい。

[0054] 本発明の有機薄膜太陽電池は、高電荷移動度、溶媒可溶性、酸化安定性、良好な製膜性を有しており、これを使用した有機薄膜太陽電池も高い特性を発揮する。

実施例

[0055] 以下、本発明につき、実施例によって更に詳しく説明するが、本発明は勿論、これらの実施例に限定されるものではなく、その要旨を越えない限りにおいて、種々の形態で実施することが可能である。なお、化合物番号は上記化学式に付した番号に対応する。

[0056] 実施例で使用した化合物は、特許文献6他に記載された方法に準じて製造した。

[0057] 実施例 1

化合物（11）をガラス基板上に真空蒸着法にて、真空度 5.0×10^{-4} Paの条件にて蒸着源から蒸着し、薄膜を 0.2 nm/秒 にて 100 nm の厚さで形成した。作

成した薄膜にN2レーザーにより337nmの光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを温度5Kで評価したところ、466nmの蛍光発光及び486nmの燐光発光が確認された。この波長から化合物(11)の励起一重項エネルギーが2.66eV、励起三重項エネルギーが2.55eVであることがわかった。また、励起一重項エネルギー(S1)と励起三重項エネルギー(T1)の差(ΔE)は0.11eVであった。

[0058] 実施例2

実施例1において、化合物(11)の代わりに、化合物(12)、(13)、(14)又は(15)を用いた他は同様にして、薄膜を形成した。実施例1と同様にして、作成した薄膜にN2レーザーにより337nmの光を照射した際の薄膜からの発光スペクトルを温度5Kで評価した。蛍光発光及び燐光発光が確認された。蛍光発光波長(F λ)及び燐光発光波長(P λ)から、各化合物の(S1)及び(T1)を求め、(ΔE)を計算した。結果を表1に示す。

[0059] [表1]

化合物	F λ (nm)	P λ (nm)	S1 (eV)	T1 (eV)	ΔE (eV)
12	503	521	2.47	2.38	0.09
13	500	500	2.48	2.48	0.00
14	456	470	2.72	2.64	0.08
15	468	479	2.65	2.59	0.06

[0060] 実施例3

図1に示す構成の有機薄膜太陽電池を作成し、本発明の有機薄膜太陽電池材料の特性を評価した。まず、ITO電極(100nm)がパターンニングされたガラス基板を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、乾燥した。さらに、ITO電極表面の有機汚染物質を除去するためにUVオゾン処理を行なった。次に、ITO基板上に酸化モリブデンを2nm、化合物(11)を30nm、C60を40nm、LiFを6nm、アルミニウムを80nmの厚さになるように順次真空蒸着製膜し有機薄膜太陽電池とした。

[0061] このようにして作成した有効面積 0.04 cm^2 の有機薄膜太陽電池を、光源としてのソーラシミュレーター（エアマス 1.5 G スペクトル、照射強度 100 mW/cm^2 ）から発生した疑似太陽光を照射してその特性（開放電圧（ V_{oc} ）、短絡電流密度（ I_{sc} ）、形状因子（FF）、変換効率（ E_f ））を評価した。ここで、開放電圧とは無負荷状態での太陽電池の正負極間の電圧である。短絡電流密度とは太陽電池の正負極間を短絡した時の電流（短絡電流）を有効受光面積で除した値である。形状因子とは、最大の出力電力を与える動作点での電流値と電圧値の積を、開放電圧値と短絡電流の積で除した値であり 1 に近いほど好ましい。変換効率とは、開放電圧と短絡電流密度、形状因子の積により求められ、大きいほど好ましい。

評価の結果、 V_{oc} は 0.7 V 、 I_{sc} は 3.8 mA/cm^2 、FF は 0.35 、 E_f は 0.9% と良好な値が得られた。

[0062] 実施例 4

図 2 に示す構成の有機薄膜太陽電池を作成し、本発明の有機薄膜太陽電池材料の特性を評価した。まず、ITO 電極（ 100 nm ）がパターニングされたガラス基板を、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、乾燥した。さらに、ITO 電極表面の有機汚染物質を除去するために UV オゾン処理を行なった。次に、ITO 基板上に PEDOT（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）水溶液（商品名：Baytron P（標準品））をスピコート（ 4000 rpm 、30 秒間）により塗布した。 120°C で 1 時間乾燥した後、p 型材料として化合物（11）（ 0.1 重量%）、n 型材料として [6,6]-PCBM（ 0.5 重量%）をテトラヒドロフランに溶解し、この混合溶液をスピコート（ 1000 rpm 、30 秒間）することにより有機半導体層を形成した。触針式膜厚計より求めた有機光電変換層の膜厚は、 83 nm であった。こうして得られた p 型材料と n 型材料が混合された有機半導体層の上に、LiF を 6 nm 、アルミニウムを 80 nm の厚さになるように順次真空蒸着することにより金属電極を形成し、有機薄膜太陽電池とした。

[0063] このようにして作成した有効面積 0.04 cm^2 の有機薄膜太陽電池を、光源としてのソーラシミュレーター（エアマス 1.5 G スペクトル、照射強度 100 mW/cm^2 ）から発生した疑似太陽光を照射してその特性を評価した。評価の結果、 V_{oc} は 0.83 V 、 I_{sc} は 8.4 mA/cm^2 、FF は 0.52 、 E_f は 3.6% と良好な値が得られた。

[0064] 実施例 5

実施例 3 において、化合物 (11) の代わりに化合物 (12)、(13)、(14)、または (15) を用いた他は同様に行った。結果を表 2 に示す。

[0065] [表2]

化合物	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	FF	E_f (%)
12	0.65	4.2	0.33	0.9
13	0.69	4.8	0.40	1.3
14	0.58	3.9	0.39	0.9
15	0.64	4.3	0.35	1.0

[0066] 実施例 6

実施例 4 において、化合物 (11) の代わりに化合物 (12)、(13)、(14)、または (15) を用いた他は同様に行った。結果を表 3 に示す。

[0067] [表3]

化合物	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA/cm^2)	FF	E_f (%)
12	0.75	8.0	0.45	2.7
13	0.77	8.6	0.65	4.3
14	0.65	7.5	0.53	2.6
15	0.73	8.1	0.49	2.9

[0068] 実施例 7

化合物（１０３）、（１０８）、（１１３）、（１１９）、（１２４）、（２０１）、（２０２）、（２０３）、（２０５）、（２０６）、（２０７）、（２０８）、（２０９）、（２１０）について、以下の計算手法によって励起一重項エネルギー（S1）及び励起三重項エネルギー（T1）を求めた。また、（S1）と（T1）の差（ ΔE ）を求めた。まず、基底状態の構造最適化を密度汎関数法（DFT）により、汎関数にB3LYP、基底関数に6-311-G（d）を用いて計算した。次に、最適化された構造において、時間依存密度汎関数法（TDDFT）により汎関数にB3LYP、基底関数に6-311-G（d）を用いて励起一重項エネルギー及び励起三重項エネルギー計算した。その結果を表４に示す。

[0069] [表4]

化合物	S1 (eV)	T1 (eV)	ΔE (eV)
103	2.37	2.32	0.04
108	2.56	2.45	0.11
113	2.72	2.64	0.08
119	2.29	2.25	0.05
124	1.91	1.90	0.01
201	2.45	2.29	0.16
202	2.34	2.31	0.03
203	2.69	2.56	0.14
204	2.59	2.39	0.20
205	2.23	2.06	0.17
206	2.43	2.35	0.08
207	2.73	2.53	0.19
208	2.25	2.07	0.18
209	2.19	2.08	0.10
210	2.09	2.09	0.01

[0070] 実施例 7

実施例 3 において、C 6 0 の代わりに C 7 0、Phenyl C71 butyric acid methyl ester (PC71b)、Diphenyl C62 bis(butyric acid methyl ester) (DC62b)を用いた他は同様に行った。結果を表 5 に示す。

[0071] [表5]

化合物	Voc (V)	Isc (mA/cm ²)	FF	Ef (%)
C 7 0	0. 87	4. 2	0. 35	1. 3
PC71b	0. 88	4. 5	0. 37	1. 5
DC62b	0. 72	3. 7	0. 32	0. 9

[0072] 実施例 8

実施例 3 において、化合物 (1 1) の膜厚を 1 0 n m、5 0 n m、または 1 0 0 n mとした他は同様に行った。結果を表 6 に示す。

[0073] [表6]

膜厚 (nm)	Voc (V)	Isc (mA/cm ²)	FF	Ef (%)
1 0	0. 68	2. 5	0. 28	0. 5
5 0	0. 69	3. 9	0. 37	1. 0
1 0 0	0. 68	3. 8	0. 38	1. 0

[0074] 実施例 9

実施例 3 において化合物 (1 1) と C 6 0 を異なる蒸着源から、共蒸着 (重量比 = 1 : 1) し、1 0 0 n m の厚さに形成したほかは同様に行った。評価の結果、Voc は 0. 8 3 V、Isc は 8. 4 m A / c m²、FF は 0. 5 2、Ef は 3. 6 % と良好な値が得られた。

[0075] 実施例 1 0

実施例 9 において化合物 (1 1) と C 6 0 の共蒸着した膜の厚さを 1 0 n m、3 0 n m、5 0 n m、2 0 0 n mとした他は同様に行った。結果を表 7 に示す。

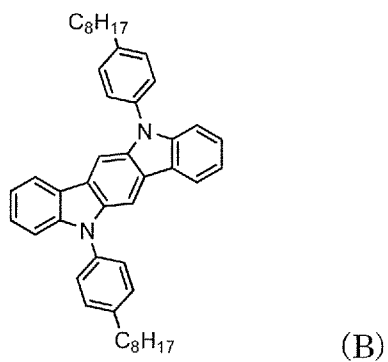
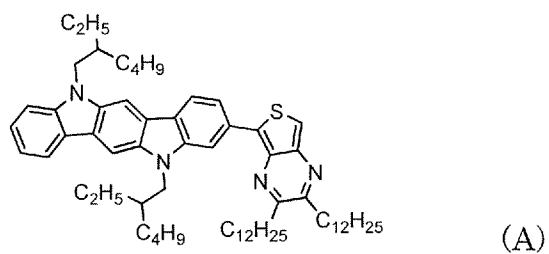
[0076] [表7]

膜厚 (nm)	Voc (V)	Isc (mA/cm ²)	FF	Ef (%)
10	0.75	6.9	0.57	2.9
30	0.83	7.3	0.61	3.7
50	0.85	8.7	0.53	3.9
200	0.81	7.9	0.45	2.9

[0077] 比較例 1

実施例 3 において、化合物 (11) の代わりに、ペンタセン、ルブレン、化合物 (A) または化合物 (B) を用いた他は、同様に操作を行い、得られた有機薄膜太陽電池の評価を行った。化合物 (A)、(B) を下記に示す。化合物の S1、T1、 ΔE 及び評価結果を表 8 に示す。

[0078] [化11]



[0079]

[表8]

化合物	S1 (eV)	T1 (eV)	ΔE (eV)	Voc (V)	Isc (mA/cm ²)	FF	Ef (%)
ペンタセン	1.83	0.86	0.97	0.65	0.9	0.15	0.09
ルブレン	2.19	0.95	1.24	0.78	0.8	0.13	0.08
(A)	2.39	1.60	0.79	0.61	0.7	0.17	0.07
(B)	3.28	2.66	0.62	0.67	0.5	0.21	0.07

[0080] 比較例 1 と実施例 3、5 を比較することにより、本発明の有機半導体材料を有機薄膜太陽電池に使用することにより、高い変換効率を実現できることが明らかとなった。

[0081] 比較例 2

実施例 4 において化合物 (11) の代わりに上記化合物 (A) または化合物 (B) を用いたほかは同様に操作を行い、得られた有機薄膜太陽電池の評価を行った。結果を表 9 に示す。

[0082] [表9]

化合物	Voc (V)	Isc (mA/cm ²)	FF	Ef (%)
(A)	0.6	5.2	0.45	1.4
(B)	0.57	4.8	0.52	1.4

[0083] 比較例 2 と実施例 4、6 を比較することにより、本発明の有機半導体材料を有機薄膜太陽電池に使用することにより、高い変換効率を実現できることが明らかとなった。

符号の説明

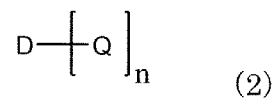
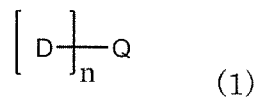
[0084] 7 基板、8 正極、9 p型半導体層、10 n型有機半導体材料層、11 負極、12 p型半導体層とn型半導体層の混合層

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも、正極、p型半導体層、n型半導体層、及び負極を有する有機薄膜太陽電池において、励起一重項エネルギーと励起三重項エネルギーの差が0.2 eV以下の有機半導体材料をp型及び／またはn型半導体層に用いることを特徴とする有機薄膜太陽電池。

[請求項2] 有機半導体材料が、下記式(1)または(2)で示される化合物である請求項1に記載の有機薄膜太陽電池。

[化1]

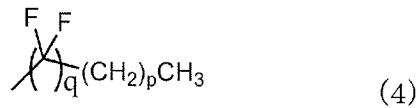
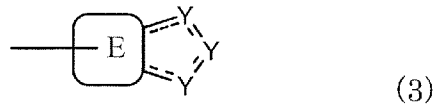


ここで、Dは電子供与性芳香族基、Qは電子求引性基、nは1以上の整数である。

[請求項3] 式(1)または(2)において、Qが、下記G1、下記式(3)、(4)および(5)からなる群れから選ばれる1種または2種以上の基である請求項2に記載の有機薄膜太陽電池。

G1：電子欠損型芳香族基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アシル基、フッ素化アルキル基、フッ素化アシル基、フッ素化スルホニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、またはイミド基；

[化2]



ここで、Yはそれぞれ独立に、O、S、N、SO₂、SO、CO、またはN-R¹を示し、R¹は独立に水素または1価の置換基を示し、各Y間の結合は、単結合、または二重結合を示す。環Eは、芳香族炭化水素環または芳香族複素環を示し、置換基を有してもよく、単環であっても縮合環であってもよい；

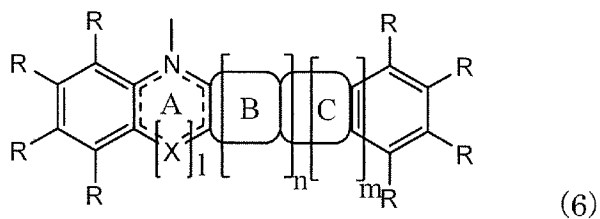
pは0～16の整数を示し、qは1～5の整数を示す；

Arは芳香族炭化水素基または芳香族複素環基を示す。

[請求項4]

式(1)または(2)におけるDが、下記式(6)で示される基である請求項2に記載の有機薄膜太陽電池。

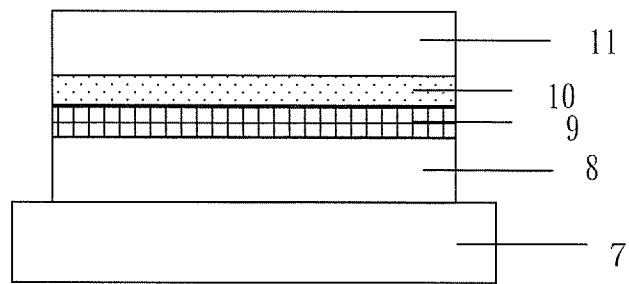
[化3]



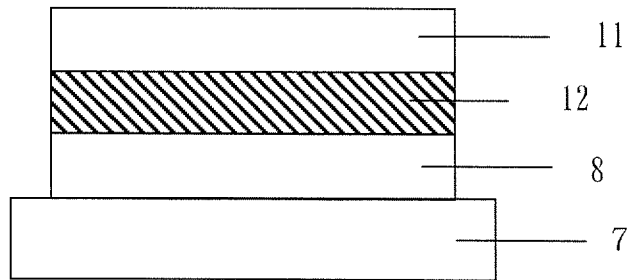
ここで、Xは、O、S、 CR_2 、またはN-Rを示し、環Bは隣接環と任意の位置で縮合する式(6b)で表される芳香族炭化水素環を示し、環Cは隣接環と任意の位置で縮合する式(6c)で表される複素環を示し、環A、環C内の環構成原子間の結合は単結合、または二重結合であり、これらの環は芳香環であってもよい、

Zは、C、O、S、またはNを示し、少なくとも1つはO、S、Nの何れかであり、CまたはNの場合、置換基Rを有してもよい。l、iは0又は1の整数を示し、n、mは0～5の整数を示す。Rは、独立に水素または1価の置換基であり、Rが隣接する場合、これらが一体となって環を形成してもよい。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/46(2006.01)i, C07D487/04(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, C07D487/04

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY(STN), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 102010025547 A1 (CYNORA GMBH), 29 December 2011 (29.12.2011), paragraphs [0018] to [0042], [0050] & EP 2588563 A2 & WO 2012/001002 A2 & CN 103038309 A & US 2013/0264518 A1 & JP 2013-533626 A	1-4
X	Begona MILIAN-MEDINA, Johannes GIER SCHNER, Computational design of low singlet-triplet gap all-organic molecules for OLED application, Organic Electronics, 2012.03.05, Volume 13, Issue 6, Pages 985-991	1-4

☒ 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
21 April, 2014 (21.04.14)

Date of mailing of the international search report
28 April, 2014 (28.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057161

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Dirk VELDMAN, Stefan C. J. MESKERS, and Rene A. J. JANSSEN, The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2009.06.23, Volume 19, Issue 12, Pages 1939-1948	1-4
A	JP 2008-532302 A (Heliatek GmbH), 14 August 2008 (14.08.2008), paragraph [0042] & US 2009/0235971 A1 & EP 1859494 A1 & WO 2006/092135 A1 & DE 102005010979 A1 & CN 101310395 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/46(2006.01)i, C07D487/04(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（IPC））

Int.Cl. H01L51/42-51/48, C07D487/04

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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/REGISTRY(STN), Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	DE 102010025547 A1 (CYNORA GMBH) 2011.12.29, [0018]-[0042], [0050] & EP 2588563 A2 & WO 2012/001002 A2 & CN 103038309 A & US 2013/0264518 A1 & JP 2013-533626 A	1-4

☒ 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

21.04.2014

国際調査報告の発送日

28.04.2014

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

清水 靖記

2 K

3605

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

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
X	Begona MILIAN-MEDINA, Johannes GIER SCHNER, Computational design of low singlet-triplet gap all-organic moleculesfor OLED application, Organic Electronics, 2012.03.05, Volume 13, Issue 6, Pages 985-991	1-4
A	Dirk VELDMAN, Stefan C. J. MESKERS, and Rene A. J. JANSSEN, The Energy of Charge-Transfer States in Electron Donor-Acceptor Blends: Insight into the Energy Losses in Organic Solar Cells, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 2009.06.23, Volume 19, Issue 12, Pages 1939-1948	1-4
A	JP 2008-532302 A (ヘリアテック ゲーエムベーハー) 2008.08.14, 【0042】 & US 2009/0235971 A1 & EP 1859494 A1 & WO 2006/092135 A1 & DE 102005010979 A1 & CN 101310395 A	1-4