

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-518462

(P2016-518462A)

(43) 公表日 平成28年6月23日 (2016. 6. 23)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 61/12 (2006.01)	C08G 61/12	4J002
C08L 65/00 (2006.01)	C08L 65/00	4J032
C08K 5/06 (2006.01)	C08K 5/06	5F110
H01L 51/46 (2006.01)	H01L 31/04 152D	5F151
H01L 51/48 (2006.01)	H01L 31/04 152G	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 53 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2015-555919 (P2015-555919)
 (86) (22) 出願日 平成26年2月3日 (2014. 2. 3)
 (85) 翻訳文提出日 平成27年8月25日 (2015. 8. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2014/000909
 (87) 国際公開番号 W02014/119962
 (87) 国際公開日 平成26年8月7日 (2014. 8. 7)
 (31) 優先権主張番号 10-2013-0012079
 (32) 優先日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)
 (33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 515208289
 釜山大学校 産学協力団
 PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION
 大韓民国 609-735 釜山廣域市
 金井區 釜山大額路63番道 2
 (Jangjeon-dong, Pusan National University) 2, Busandaehang-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu Busan 609-735 Republic of Korea

最終頁に続く

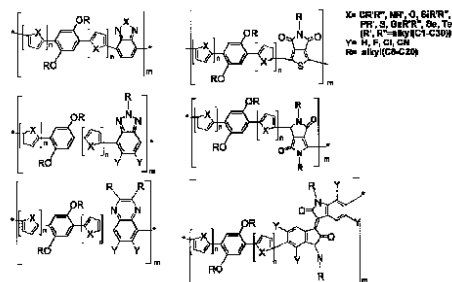
(54) 【発明の名称】 高効率有機薄膜太陽電池のための新規な高分子材料及びこれを用いた有機薄膜太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 高い正孔移動度と光電変換効率を示す高効率の有機薄膜太陽電池のための新規な高分子材料を提供する。

【解決手段】 一般式 1 又は一般式 2 で表される電子供与基含有化合物と、一般式 3 乃至一般式 8 から選ばれるいずれかで表される電子受容基含有化合物とが交互に反復導入される、高分子重合体に関する。

【選択図】 図 2



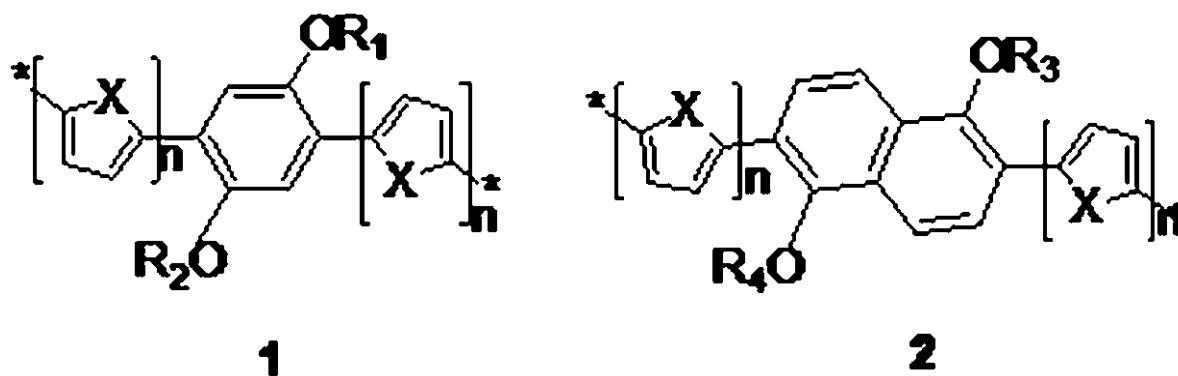
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記の一般式 1 又は一般式 2 で表される電子供与基含有化合物と、

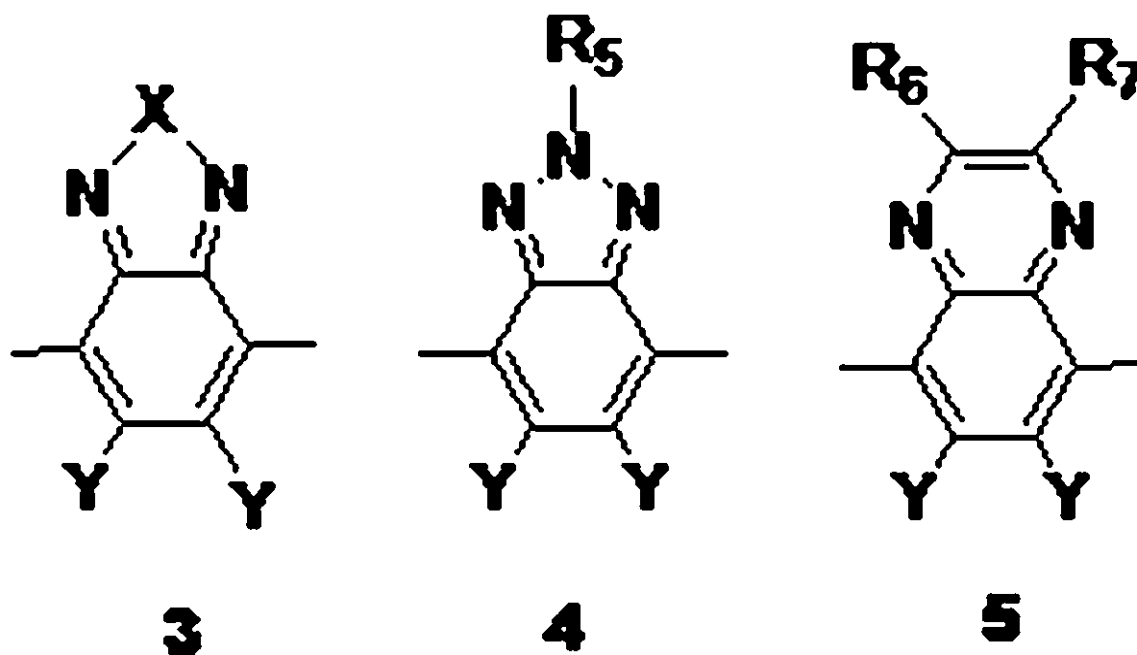
下記の一般式 3 乃至一般式 8 から選ばれるいずれかで表される電子受容基含有化合物とが交互に反復導入される高分子重合体。

【化 1 6】



10

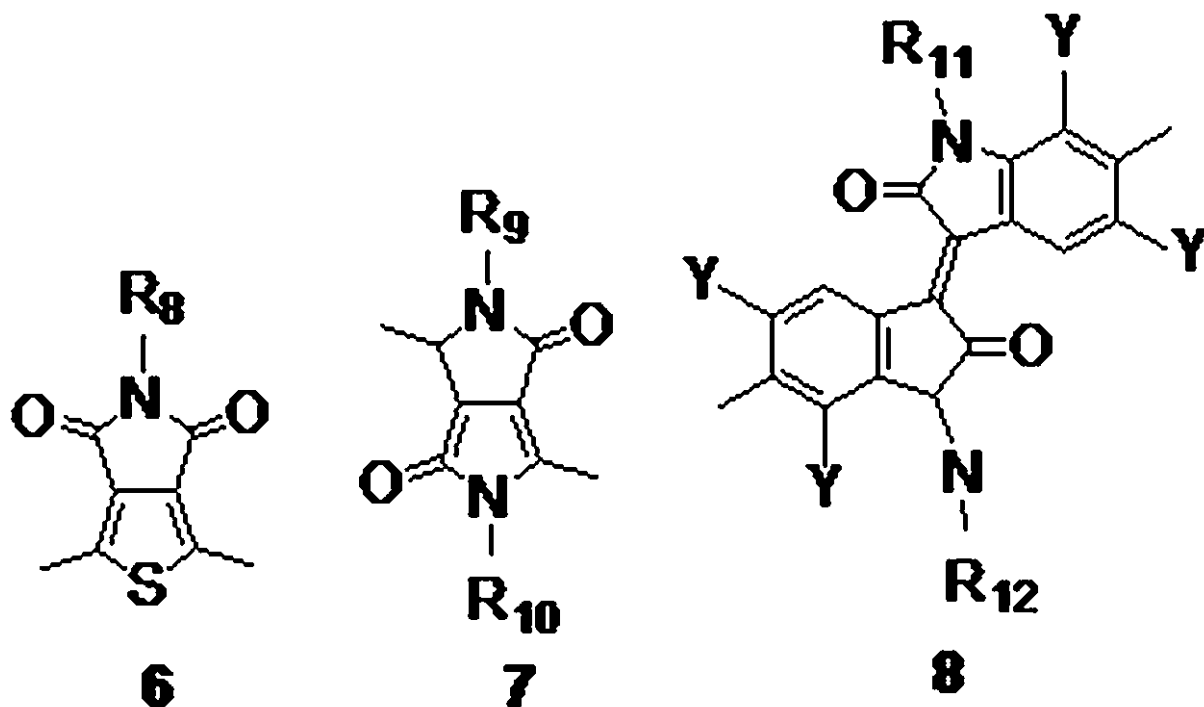
【化 1 7】



20

30

【化 18】



10

20

30

(ただし、式中、

Xは、それぞれ同一又は異なって、CRR'、NR、O、SiRR'、PR、S、GeRR'、Se又はTeであり；

R、R'は、それぞれ同一又は異なって、C₁～C₃₀の線状又は分枝状のアルキル基であり；

Yは、それぞれ同一又は異なって、H、F、Cl又はCNであり；

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀、R₁₁及びR₁₂は、それぞれ同一又は異なって、C₈～C₃₀の線状又は分枝状のアルキル基であり；

nは、それぞれ同一又は異なって、1乃至3の整数である。)

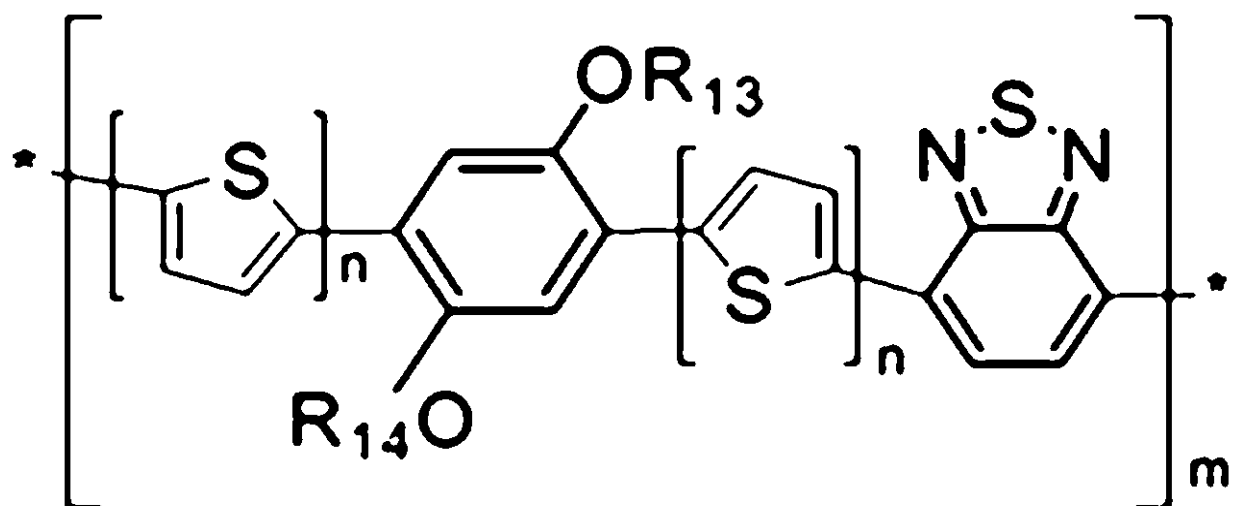
【請求項2】

上記電子供与基含有化合物は、上記の一般式1で表される化合物であり、上記電子受容基化合物は、上記の一般式3で表される化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の高分子重合体。

【請求項3】

上記高分子重合体は、下記の一般式9乃至一般式11から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする、請求項1に記載の高分子重合体。

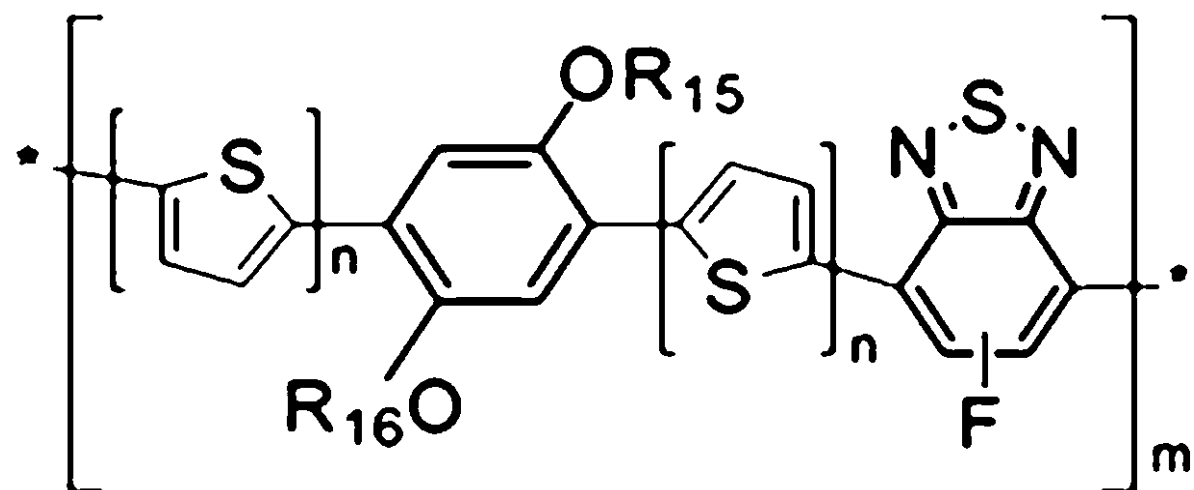
【化 1 9】



10

9

【化 2 0】

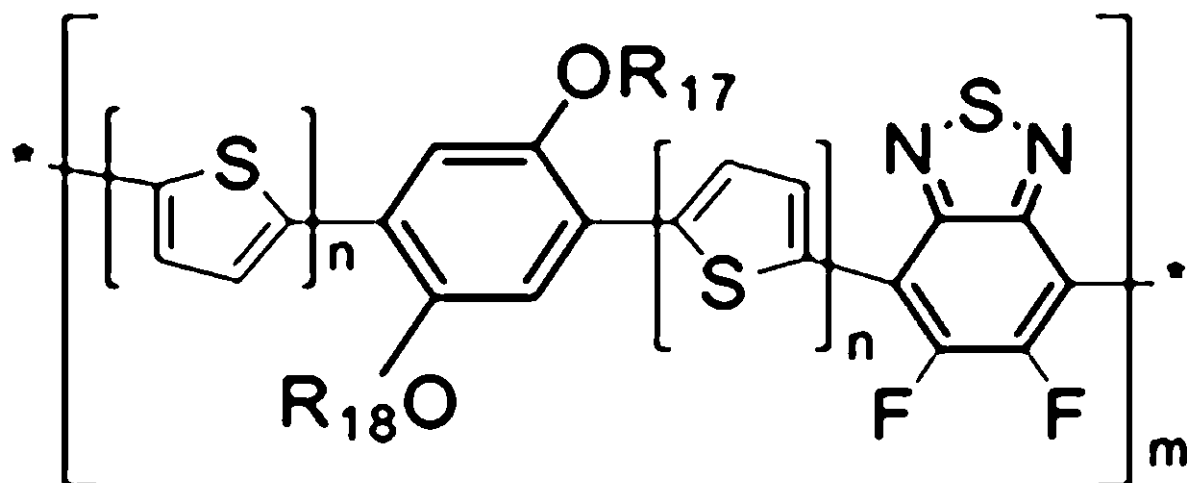


20

30

10

【化 2 1】



10

11

(式中、 n は、1乃至3の整数であり； m は、10乃至100の整数であり； R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ同一又は異なって、 $C_8 \sim C_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基である。)

20

【請求項4】

上記高分子重合体は、数平均分子量が10,000g/mol乃至100,000g/molであることを特徴とする、請求項1に記載の高分子重合体。

【請求項5】

クロロベンゼンを溶媒として使用し、添加剤としてジフェニルエーテル(diphenylether)を含み、請求項1乃至4のいずれかに記載の高分子重合体を太陽光吸収光活性層に含む有機薄膜太陽電池の製造方法。

【請求項6】

太陽光吸収光活性層が、請求項1乃至4のいずれかに記載の高分子重合体を含むことを特徴とする有機薄膜太陽電池。

30

【請求項7】

上記有機薄膜太陽電池は、請求項5に記載の方法で製造されたことを特徴とする、請求項6に記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項8】

上記有機薄膜太陽電池は、カソード層と上記太陽光吸収光活性層との間に、ポリ(フルオレン-フェニレン)ベースの共役高分子電解質を含むバッファ層をさらに有することを特徴とする、請求項6に記載の有機薄膜太陽電池。

【請求項9】

上記共役高分子電解質は、PAHFPP-Br(poly[9,9-bis(6'-(N,N-trimethylammonium)hexyl)fluorene-alt-phenylene] with bromide)であることを特徴とする、請求項8に記載の有機薄膜太陽電池。

40

【請求項10】

請求項1乃至4のいずれかに記載の高分子重合体を活性物質として含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、高効率有機薄膜太陽電池のための新規な高分子材料及びこれを用いた高効率有機薄膜太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は、無限で、再生可能で、環境親和的な電気エネルギー源として注目されている。現在、太陽電池は、無機物を用いた第一世代結晶型太陽電池（最も代表的な主原料であるシリコン結晶型太陽電池）が太陽光発電市場の90%を占めている。しかし、太陽電池は、石炭、石油又はガスに比べて発電単価が5～20倍も高く、経済的でない。そこで、第二世代技術が代案として急浮上した。第二世代薄膜太陽電池の市場シェアは、シリコン（5.2%）、CdTe（4.7%）、CIGS（0.5%）などが全体市場の10%を占めているが、まだわずかな状態である。しかし、第二世代太陽電池技術も、素子の製作工程が複雑であり、高価な装備が必要であり、単価が高いという問題点がある。コストの上昇は主に、真空且つ高温下で半導体薄膜を提供する工程に起因する。そこで、低温溶液工程によって生産単価を画期的に下げられる有機高分子太陽電池が新しい可能性として検討されている。現在、有機高分子を用いたエネルギー素材の場合、無機素材に比べて光電変換効率は低い、素子製作の容易性、機械的柔軟性、分子デザインの容易性、安価などといった有機材料が有する様々な長所から、その重要性は増す一方である。

【0003】

しかしながら、共役系重合体などの有機半導体を用いた有機太陽電池は、従来の無機半導体を用いた太陽電池に比べて光電変換効率が低いという最大の課題があり、まだ実用化には至っていない。従来の共役系重合体を用いた有機太陽電池の光電変換効率が低い理由として、主に、次の3つの点を挙げることができる。第一は、太陽光の吸収効率が低いという点である。第二は、有機半導体の場合、太陽光によって生成されたエキシトンの結合エネルギーが大きい、電子と正孔が分離し難いという点である。第三は、キャリア（電子、正孔）を閉じ込めるトラップが形成されやすいため、生成されたキャリアがトラップに閉じ込められやすく、キャリアの移動度が低いという点である。すなわち、半導体素材には一般に、その素材が有するキャリアの高い移動度が要求されるが、共役系重合体では、従来の無機結晶半導体や非晶質シリコンに比べて、電荷キャリアの移動度が低いという問題がある。

【0004】

このため、多量の太陽光を吸収し、生成された電子と正孔をエキシトンからよく分離する手段と、共役系重合体の非晶領域や共役系重合体の鎖の間におけるキャリアの散乱やトラップによるキャリア閉じ込めを抑制し、移動度を向上させることができる手段を開発することが、有機半導体太陽電池を実用化する上で非常に重要なキーとなる。

【0005】

今まで知られている有機半導体による光電変換素子は、一般に、次のような素子構成に分類することができる。電子供与性有機材料（p型有機半導体）と仕事関数の小さい金属とを接合させるショットキー接合、電子受容性有機材料（n型有機半導体）と電子供与性有機材料（p型有機半導体）とを接合させるヘテロ接合型などである。これらの素子は、接合部の付近の有機層（水分子層くらい）のみが光電流生成に寄与するため、光電変換効率が低く、その向上が課題となっている。

【0006】

光電変換効率を向上させる一方法として、電子受容性有機材料と電子供与性有機材料とを混合し、光電変換に寄与する接合面を増加させたバルクヘテロ接合（Bulk heterojunction）型がある。特に、電子供与性有機材料として共役系重合体を使用し、電子受容性有機材料として、n型の半導体特性を有する半導体高分子、C60などのフラーレン誘導体などを使用する光電変換素子が報告されている。

【0007】

このようなバルクヘテロ接合構造に基づく有機太陽電池は、初期には～1%の低い効率

を記録したが、P3HTを光活性層として使用することによって4～6%の効率を一般的に得ることが可能になった。その後、狭いバンドギャップに基づく有機材料の発明によって、7%以上の高効率有機太陽電池が報告された。狭いバンドギャップ高分子は、電子豊富単量体から電子不足単量体への分子内電荷移動 (Intramolecular Charge Transfer、ICT) 現象によってバンドギャップが減少し、その結果、広い領域の太陽光を効率的に吸収することができる。

【0008】

したがって、現在、高分子太陽電池の最大の問題点は、シリコン、CIGSなどの無機物構造 (20%前後) に比べて格段に低い光電変換効率であるが、効率に優れた有機太陽電池の開発のためには、太陽光を吸収して電気に変換させる活性層の役割が重要であり、工程条件の最適化を通じて、より優れた効率の新規活性層物質を開発する必要がある。そのためには、太陽光を効果的に吸収できる広い吸収領域帯と高いモル吸光係数を有する狭いバンドギャップ高分子の開発、高い光電流特性のための正孔及び電子移動度の向上、高い開放電圧のための高分子の電子構造の制御、高分子多層太陽電池技術の開発が必須であろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで、本発明では、高効率有機薄膜太陽電池のための新規な有機材料として高分子重合体を提供することをその解決課題とする。

【0010】

また、本発明は、上記の高分子重合体を太陽光吸収光活性層物質として用いる有機薄膜太陽電池を提供することをその解決課題とする。

【0011】

また、本発明は、高効率の有機薄膜太陽電池を製造する方法を提供することをその解決課題とする。

【0012】

また、本発明は、上記の高分子重合体を活性物質として用いる有機薄膜トランジスタを提供することをその解決課題とする。

【課題を解決するための手段】

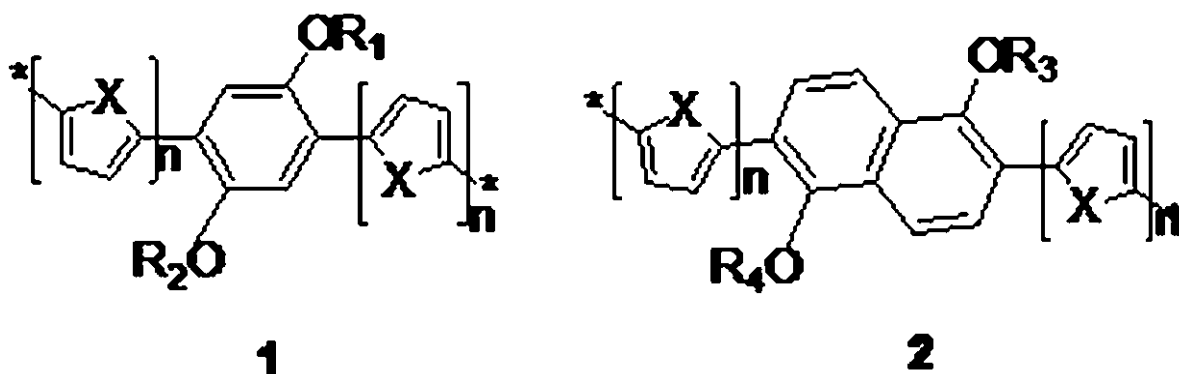
【0013】

上記の本発明の課題を解決するための本発明は、

下記的一般式1又は一般式2で表される電子供与基含有化合物と、

下記的一般式3乃至一般式8から選ばれるいずれかで表される電子受容基含有化合物とが交互に反復導入される、高分子重合体に関する。

【化1】



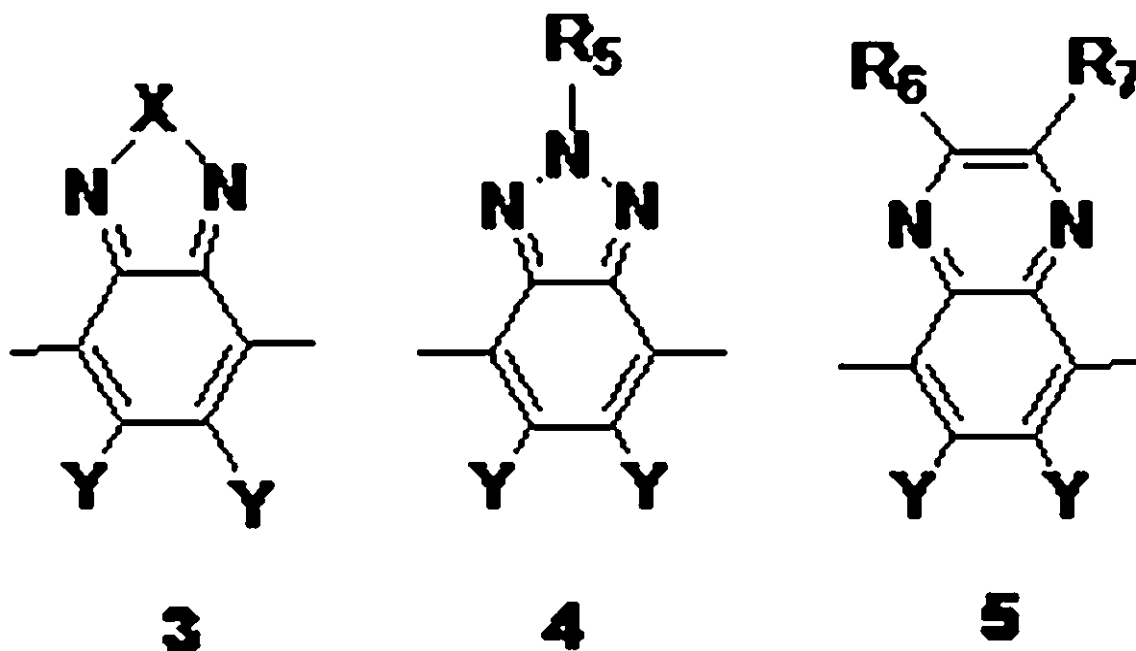
10

20

30

40

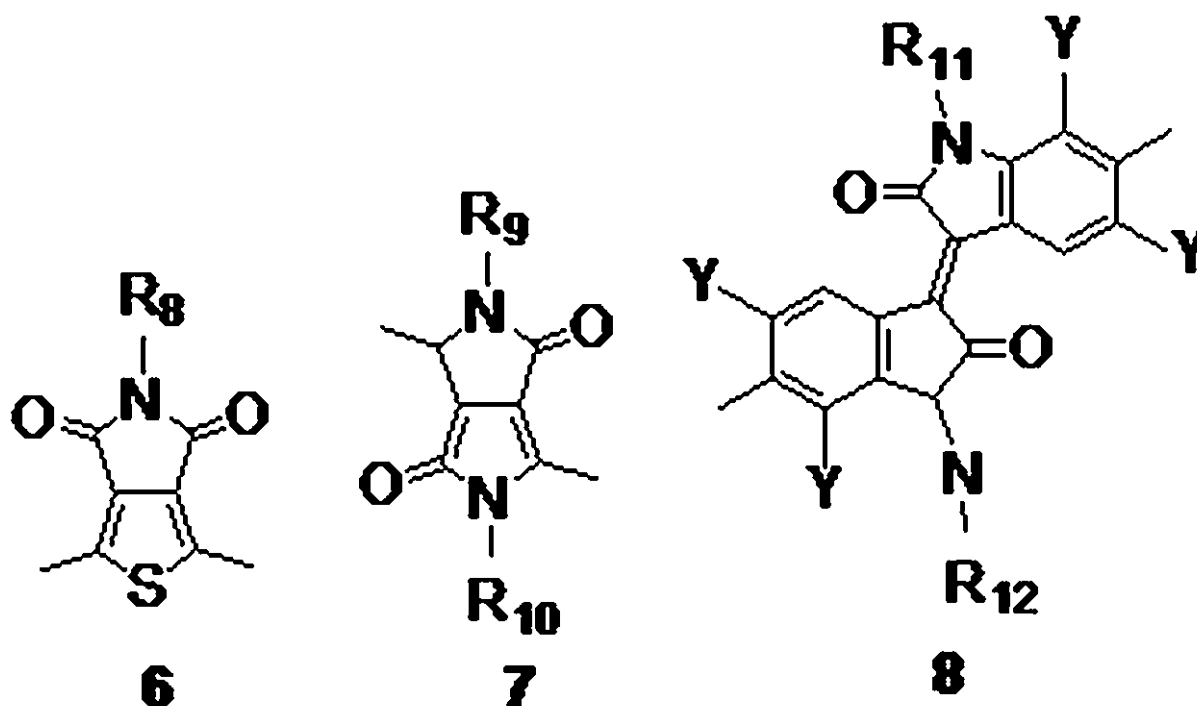
【化 2】



10

20

【化 3】



30

40

(ただし、式中、

Xは、それぞれ同一又は異なって、 CRR' 、 NR 、 O 、 SiRR' 、 PR 、 S 、 GeRR' 、 Se 又は Te であり；

R、 R' は、それぞれ同一又は異なって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基であり；

Yは、それぞれ同一又は異なって、 H 、 F 、 Cl 又は CN であり；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ同一又は異なって、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基であり；

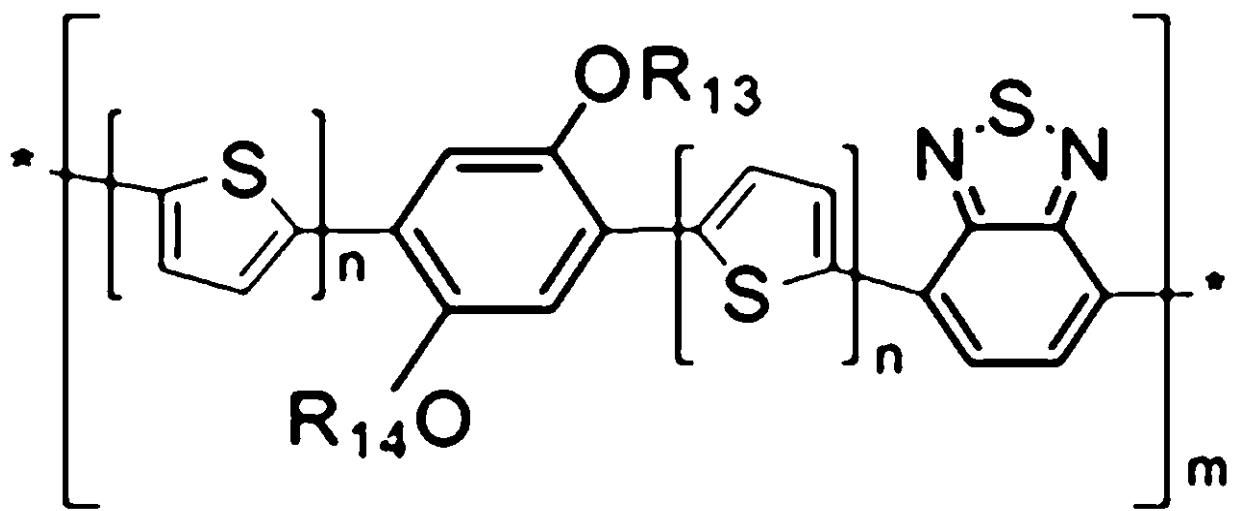
nは、それぞれ同一又は異なって、1乃至3の整数である。）

50

【0014】

上記電子供与基含有化合物は、一般式1で表される化合物であり、上記電子受容基化合物は、一般式3で表される化合物であることを特徴とし、より好ましくは、上記本発明の高分子重合体は、下記の一般式9乃至一般式11から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする。

【化4】

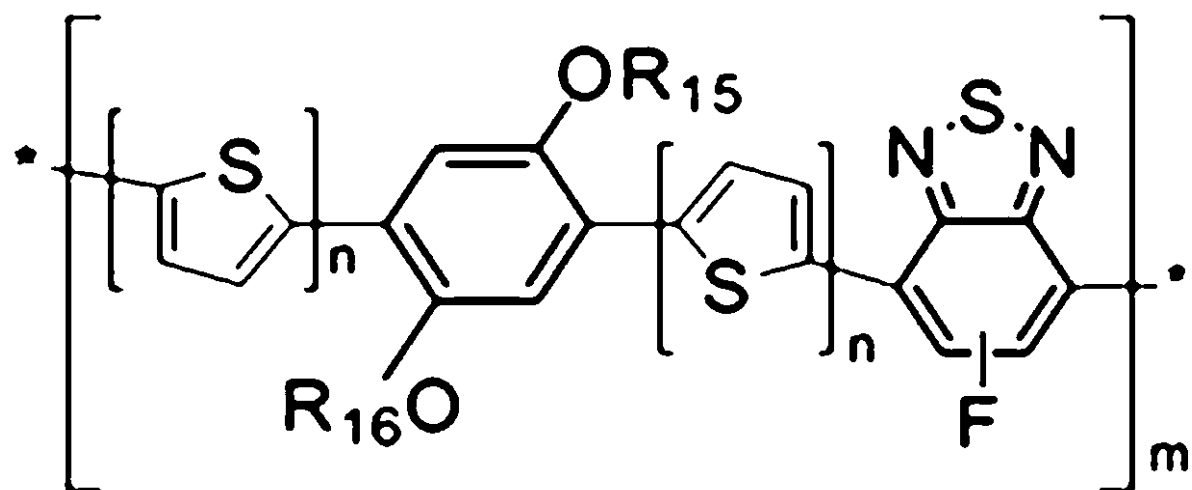


10

20

9

【化5】

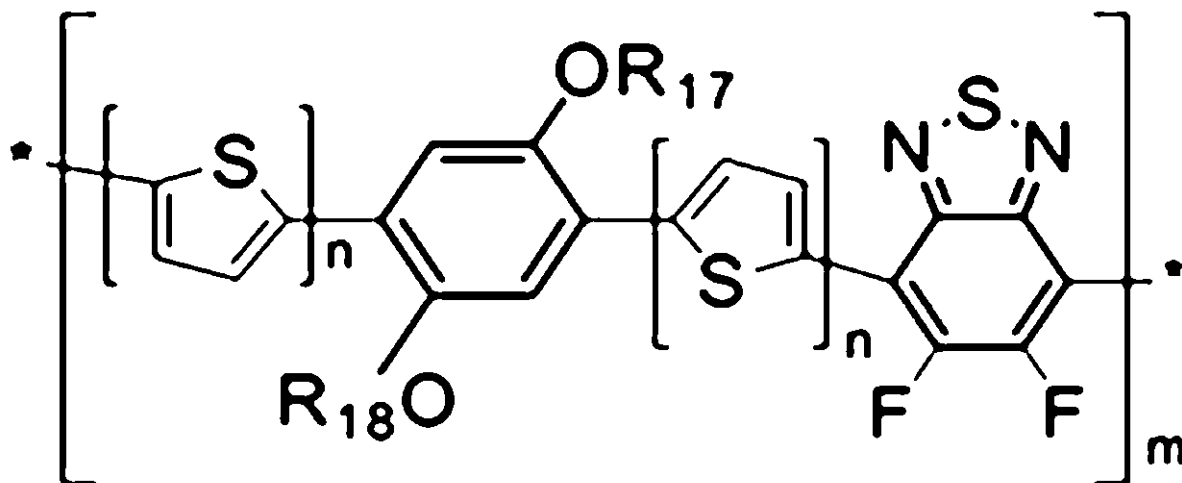


30

40

10

【化 6】



10

11

(式中、 n は、1乃至3の整数であり； m は、10乃至100の整数であり； R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ同一又は異なって、 $C_8 \sim C_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基である。)

20

【0015】

また、好ましくは、本発明の上記高分子重合体は、数平均分子量が10,000g/mol乃至100,000g/molであることを特徴とする。

【0016】

また、本発明の他の課題を解決するための本発明は、クロロベンゼンを溶媒として使用し、添加剤としてジフェニルエーテル(diphenylether)を添加して、上記高分子重合体を太陽光吸収光活性層に含ませる有機薄膜太陽電池の製造方法に関する。

【0017】

30

また、本発明のさらに他の課題を解決するための本発明は、太陽光吸収光活性層が上記高分子重合体を含むことを特徴とする有機薄膜太陽電池に関し、好ましくは、上記の方法で製造されることを特徴とする。

【0018】

また、本発明において、好ましくは、上記有機薄膜太陽電池は、カソード層と上記太陽光吸収光活性層との間に、ポリ(フルオレン-フェニレン)ベースの共役高分子電解質(CPE)を含むバッファー層をさらに有することを特徴とする。より好ましくは、上記共役高分子電解質は、PAHFPP-Br(poly[9,9-bis(6'-(N,N,N-trimethylammonium)hexyl)fluorene-alt-phenylene] with bromide)であることを特徴とする。

40

【0019】

また、本発明のさらに他の課題を解決するための本発明は、上記の高分子重合体を活性物質として含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタに関する。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、電子豊富単量体と電子不足単量体とからなるICTタイプの高分子重合体を合成することによって、高い正孔移動度と光電変換効率を示す高効率の有機薄膜太陽電池のための新規な高分子材料を提供することが可能になる。したがって、本発明で合成された高分子を有機高分子薄膜太陽電池素子の光活性層の物質として用いることができ

50

、この素子は、高い光電変換効率（PCE）を有することができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の一実施例に係る高分子重合体の合成メカニズムを示す図である。

【図2】本発明に係る高分子重合体の合成例を示す図である。

【図3】本発明の一実施例で製造した高分子構造誘導体の密度汎関数理論（Density Functional Theory）による分子間パッキング計算結果を示す図である。

【図4】本発明の一実施例に係る高分子重合体PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBTのサイクリックボルタンメトリー（cyclic voltammetry）及びUV-Vis吸収スペクトルを示すグラフである。（a）酸化ポテンシャル（フェロセン／フェロセニウム基準、 -4.8 eV ）クロロホルム溶液；（b）クロロホルム溶液；（c）フィルム状態；

【図5】クロロベンゼン溶液（ $5\text{ }\mu\text{M}$ ）において温度による（a）PPDTFBT、（b）PPDT2FBTのUV-Vis吸収スペクトルを示すグラフである。

【図6】本発明の一実施例に係る高分子重合体PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBTの（a）TGAグラフ及び（b）DSCグラフである。

【図7】従来型類型（Conventional-type）の有機薄膜太陽電池素子の構造（a）及びエネルギーバンドダイヤグラム（b）を示す図である。

【図8】本発明の一実施例に係る高分子重合体とPC₇₀BMとの混合薄膜のTEM分析イメージを示す図である。

【図9】本発明の一実施例に係る高分子重合体とPC₇₀BMとの混合薄膜の2D-GIXRD分析結果を示す図である。

【図10】溶媒及びアニーリングによる（a）PPDTBT、（b）PPDTFBT、（c）PPDT2FBTの電圧－電流密度グラフである。

【図11】溶媒及び添加剤による（a）PPDTBT、（b）PPDTFBT、（c）PPDT2FBTの電圧－電流密度グラフである。

【図12】溶媒、添加剤及びアニーリングによるPPDTBTの（a）電圧－電流密度グラフと（b）IPCEを示す図である。

【図13】溶媒、添加剤及びアニーリングによるPPDTFBTの（a）電圧－電流密度グラフと（b）IPCEを示す図である。

【図14】溶媒、添加剤及びアニーリングによるPPDT2FBTの（a）電圧－電流密度グラフと（b）IPCEを示す図である。

【図15】溶媒及び熱アニーリングによる（a）PPDTBT、（b）PPDTFBT、（c）PPDT2FBTのUV-Vis吸収スペクトルを示すグラフである。

【図16】溶媒及び添加剤による（a）PPDTBT、（b）PPDTFBT、（c）PPDT2FBTのUV-Vis吸収スペクトルを示すグラフである。

【図17】溶媒、アニーリング及び添加剤による（a）PPDTBT、（b）PPDTFBT、（c）PPDT2FBTのAFMイメージを示す図である。

【図18】PPDT2FBTのSCLC（Space charge limited current）分析結果を示すグラフである。

【図19】PPDTBT、PPDTFBT及びPPDT2FBTの素子安定性を示すグラフである。

【図20】従来型（conventional）構造と反転された（inverted）構造で電圧－電流密度を示すグラフである。

【図21】従来型構造と反転された構造におけるIPCEグラフである。

【図22】従来型構造と反転された構造において光活性層断面のTEM分析イメージを示す図である。

【図23】PPDT2FBTベースのITO-free PSCの従来型構造と反転された構造を図式化して示す図である。

10

20

30

40

50

【図 2 4】従来型構造と反転された構造における電圧－電流密度グラフである。

【図 2 5】従来型構造と反転された構造における I P C E グラフである。

【図 2 6】陽イオン性高分子バッファ層導入前後の、P D T 2 F B T を含む太陽電池素子の電圧－電流密度グラフ及び I P C E グラフである。

【図 2 7】P P D T B T を用いた有機高分子薄膜トランジスタにおいて、素子の正孔移動度、しきい電圧、及び点滅比を示すグラフである。

【図 2 8】P P D T F B T を用いた有機高分子薄膜トランジスタにおいて、素子の正孔移動度、しきい電圧、及び点滅比を示すグラフである。

【図 2 9】P P D T 2 F B T を用いた有機高分子薄膜トランジスタにおいて、素子の正孔移動度、しきい電圧、及び点滅比を示すグラフである。

10

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 2】

本発明は、高い正孔移動度と光電変換効率を示す高効率の有機薄膜太陽電池のための新規な高分子材料に関するものであり、電子豊富単量体と電子不足単量体とからなる I C T タイプの高分子重合体、及び該高分子重合体を光活性層に含み、非常に優れた光電変換効率を有する有機薄膜太陽電池に関する。

【0 0 2 3】

以下、本発明を詳しく説明する。

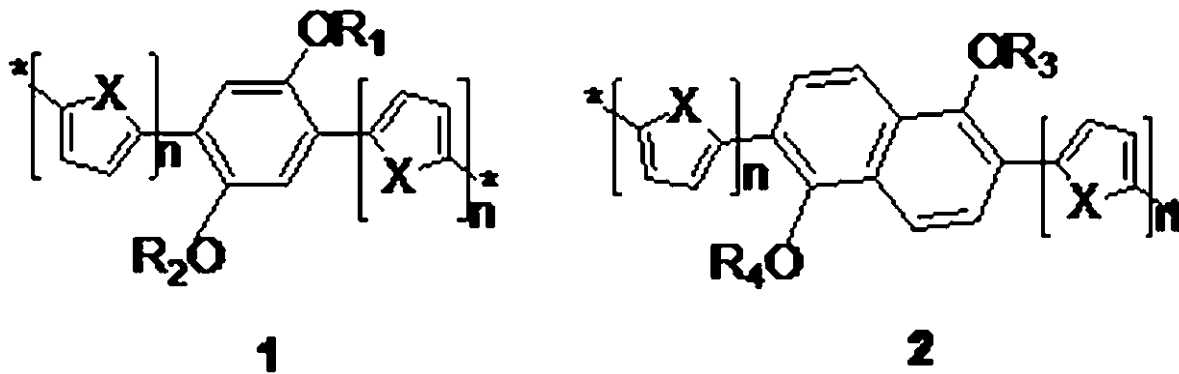
本発明は、第 1 様態として、

下記的一般式 1 又は一般式 2 で表される電子供与基含有化合物と、

20

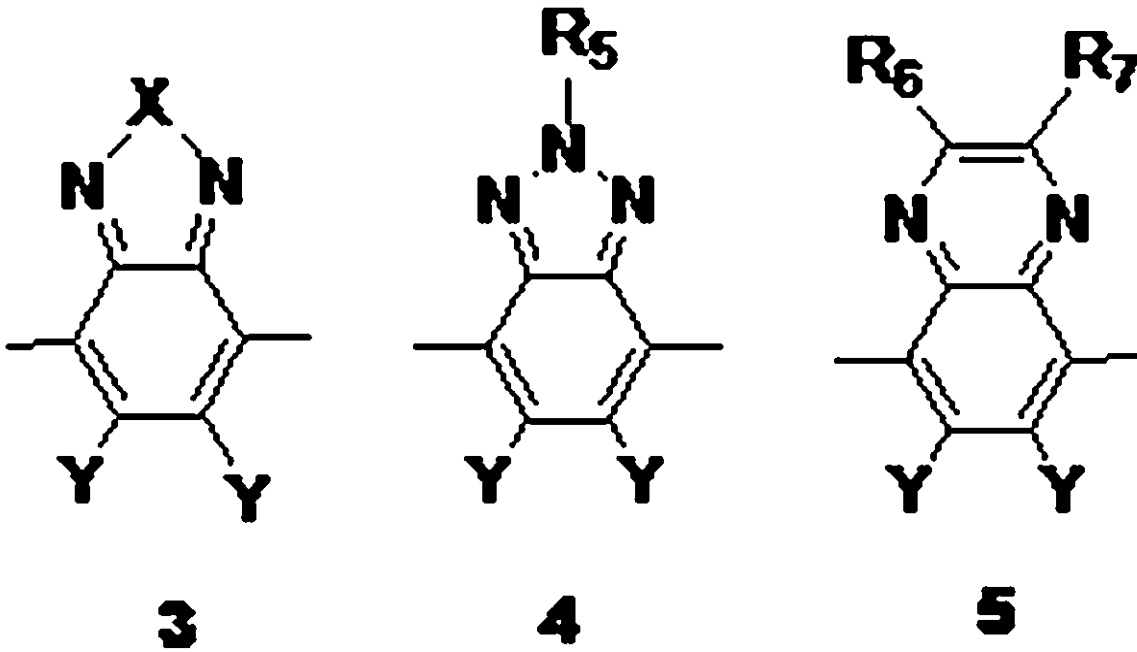
下記的一般式 3 乃至一般式 8 から選ばれるいずれかで表される電子受容基含有化合物とが交互に反復導入される、高分子重合体に関する。

【化 7】



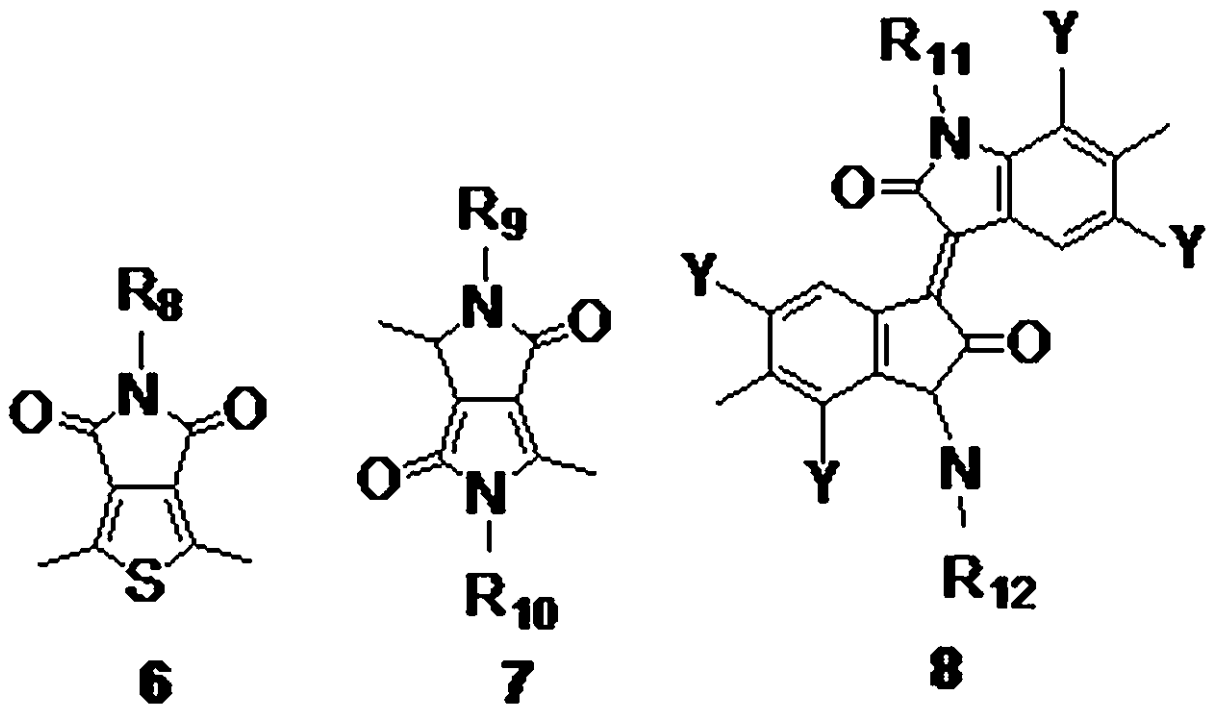
30

【化 8】



10

【化 9】



20

30

40

(ただし、式中、

Xは、それぞれ同一又は異なって、 CRR' 、 NR 、 O 、 SiRR' 、 PR 、 S 、 GeRR' 、 Se 又は Te であり；

R、 R' は、それぞれ同一又は異なって、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基であり；

Yは、それぞれ同一又は異なって、 H 、 F 、 Cl 又は CN であり；

R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ同一又は異なって、 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基であり；

nは、それぞれ同一又は異なって、1乃至3の整数である。）

50

【0024】

このような本発明の高分子重合体に含まれる、一般式3乃至一般式8から選ばれるいずれかで表される化合物は、高い電子親和性を有するベンゾチアジアゾール、ベンゾセレナジアゾール、ベンゾオキサジアゾール、ベンゾトリアゾール、キノキサリン、ベンゾチエノピロールジオン、ジケトピロロピロール、イソインジゴを電子受容基として含めて、HOMOエネルギー準位を下げ、高い開放電圧を有するようにしたものである。特に、電子受容基に-F、-Cl又は-CNを1個又は2個導入することによって、電子親和性を高め、電子間相互作用によってねじれ角を減少させてポリマーバックボーンの平面性を維持し、分子間パッキング特性を向上させて電荷移動度の向上に寄与できるようになる。

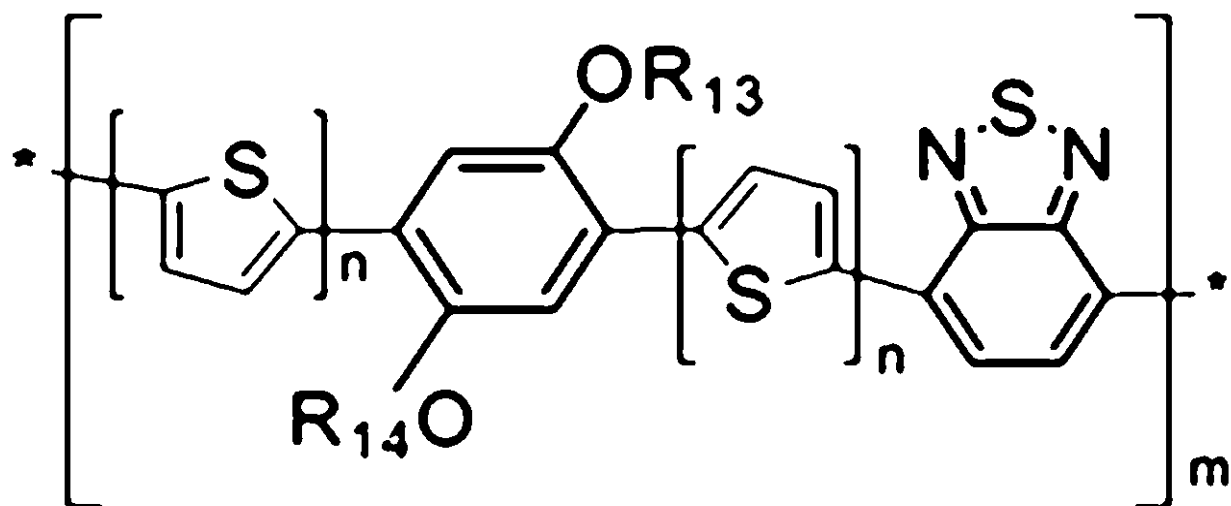
【0025】

また、有機薄膜太陽電池において均一な薄膜形成と優れた効率のためには、高い分子量が好ましいが($M_n > 20,000$)、分子量が大きくなるにつれて重合体の溶解度が低下し、均一な薄膜の形成が難しくなる。本発明では、上記のアルコキシ基を導入することによって、重合体の溶解度を改善し、高い分子量を可能にして、均一な薄膜の形成を容易にさせ、優れた光変換効率(power conversion efficiency、PCE)を可能にする。

【0026】

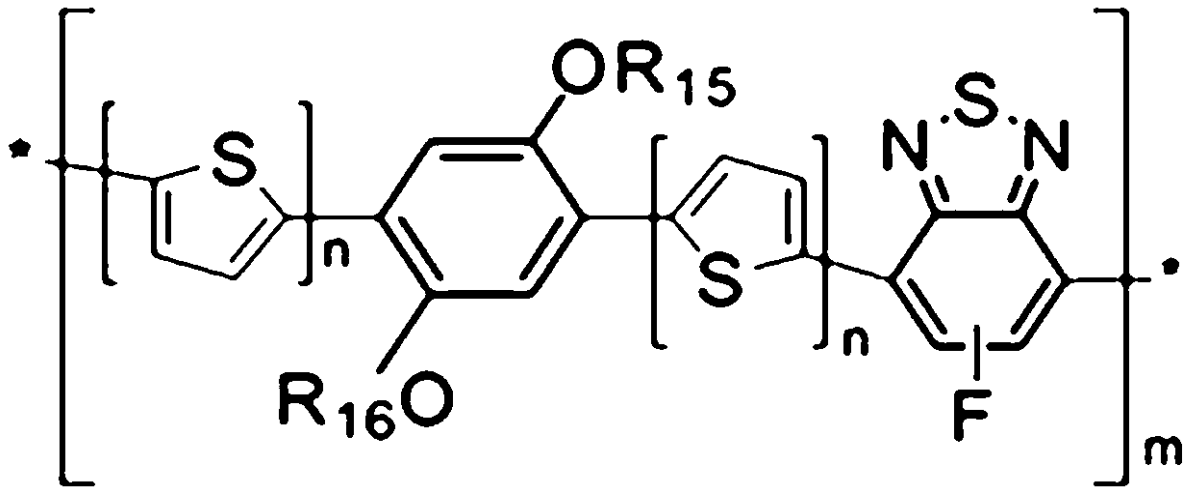
上記の本発明の高分子重合体において、好ましくは、上記電子供与基化合物は、一般式1で表される化合物であり、ジアルコキシフェニレンを電子供与基として含み、上記電子受容基含有化合物は、一般式3で表される化合物であり、ベンゾチアジアゾールを電子受容基として含むことを特徴とする。より好ましくは、上記の本発明の高分子重合体は、下記の一般式9乃至一般式11から選ばれるいずれかの化合物であることを特徴とする。

【化10】



9

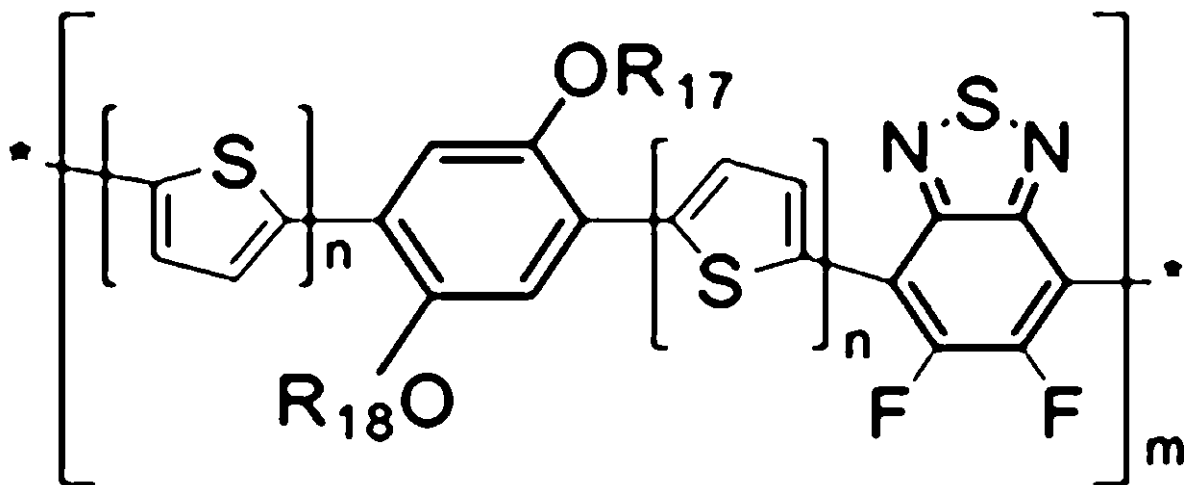
【化 1 1】



10

10

【化 1 2】



20

30

11

(式中、 n は、1乃至3の整数であり； m は、10乃至100の整数であり； R_{13} 、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 及び R_{18} は、それぞれ同一又は異なって、 $C_8 \sim C_{30}$ の線状又は分枝状のアルキル基である。)

【0027】

40

このような本発明の高分子重合体は、上記の一般式1又は一般式2で表される化合物と、上記の一般式3乃至一般式8から選ばれるいずれかで表される化合物とが交互に反復導入される高分子重合体であり、 $X-O$ と $Y-X$ の非共有結合性相互作用がねじれ角を減少させ、ポリマーバックボーンの平面性を維持できるようになる。特に、 $X-O$ 又は $Y-X$ 相互作用は、分子間パッキング特性を向上させ、電荷移動度の向上に寄与することができる。

【0028】

また、本発明は、第2様態として、上記高分子重合体を太陽光吸収光活性層物質として含むとともに、クロロベンゼンを溶媒として使用し、添加剤としてジフェニルエーテルを添加することを特徴とする有機薄膜太陽電池の製造方法を提供する。

50

【0029】

より具体的に、基板／透明電極／光活性層／金属電極で構成される従来型タイプの有機薄膜太陽電池を次のように製造することができる。

【0030】

まず、基板の上部に透明電極の電極用物質をコーティングする。ここで、基板としては、通常の有機薄膜太陽電池に用いられる基板を使用するが、透明性、取扱容易性、防気性及び防水性に優れたガラス基板又は透明プラスチック基板が好ましい。また、透明電極の電極用物質としては、透明であり、伝導性に優れた酸化インジウム錫（ITO）、酸化錫（ SnO_2 ）、カーボンナノチューブ、グラフェンなどを使用することができる。本発明で使用可能な正孔輸送層の形成物質としては、特に制限されないが、通常、ポリスチレンスルホン酸（PSS）でドーパされたポリ（3，4-エチレンジオキシーチオフェン）（PEDOT）であるPEDOT：PSSが挙げられる。

10

【0031】

次に、上記の重合体を用いて光活性層を形成するために、上記本発明の高分子重合体とフラーレン誘導体などの電子受容体との混合溶液を製造する必要がある。このとき、重合体とフラーレン誘導体の比率は1：0.1～1：10重量比であることが好ましく、より好ましくは、1：0.5～1：4重量比が好ましい。また、重合体溶液は、粘度調節を容易にし、光吸収層の厚さを調節するために、固形分の濃度を調節することができ、上記溶媒としては、重合体とフラーレン誘導体との混和性に優れた溶媒を使用することができる。

20

【0032】

本発明の一実施例では、溶媒の差異によって添加剤が異なって反応してモルフォロジーを変化させることによって、有機薄膜太陽電池素子の効率が顕著に高くなること（8.64%）を確認した。したがって、本発明は、添加剤としてジフェニルエーテルを光活性層に導入し、溶媒としてクロロベンゼンを使用することによって、本発明の高分子重合体とフラーレン誘導体の添加剤に対する選択的溶解度と添加剤の沸点の差によって効果的な相分離を誘導することができる。これは、有機薄膜太陽電池の効率だけでなく、有機太陽電池の熱的安定性を向上させ、光変換効率を維持可能にする。

【0033】

次に、上記の方法で製造した重合体とフラーレン誘導体との混合溶液を基板上に塗布して光活性層を形成する。この混合溶液は、例えば、ドクターブレードコーティング法、スプレープリンティング、グラビアプリンティング、インクプリンティングなどの公知の方法を用いて基板上に塗布する。光活性層の厚さは、約50nm～500nmが好ましく、100nm～200nmがより好ましい。光活性層は、約50℃～150℃の低い温度で乾燥する過程をさらに経ることができる。

30

【0034】

本発明の高分子重合体は、上述したとおり、その構造的な特徴上、高い光子吸収能及び改善された溶解度を有するため、これを構成とする素子のモルフォロジーが向上し、従来の有機薄膜太陽電池に用いられたP3HT（Poly（3-hexylthiophene））に比べて飛び抜けた効率を具現することができる。

40

【0035】

最後に、金属電極の電極用物質をコーティングする。上記金属電極形成用金属としては通常、アルミニウム（Al）を使用し、仕事関数（work function）の小さいリチウム（Li）、マグネシウム（Mg）、カルシウム（Ca）、バリウム（Ba）などと共に使用することができる。

【0036】

また、本発明は、第3様態として、太陽光吸収光活性層が上記高分子重合体を含むことを特徴とする有機薄膜太陽電池を提供する。

【0037】

好ましくは、有機薄膜太陽電池は、上述した方法で製造されることを特徴とする。

50

【0038】

また、好ましくは、上記有機薄膜太陽電池は、カソード層と上記太陽光吸収光活性層との間に、ポリ（フルオレンーフェニレン）ベースの共役高分子電解質を含むバッファ層をさらに有することを特徴とするが、カソード層と光活性層との間に、上記ポリ（フルオレンーフェニレン）ベースの共役高分子電解質を含むバッファ層を形成することによって物質の仕事関数を変化させ、このような仕事関数の変化によって各層間のエネルギー差を調節することによって電子の収集効率を増加させて短絡電流の向上を誘導し、素子の効率を格段に向上させた有機薄膜太陽電池を提供することができる。より好ましくは、上記共役高分子電解質は、陽イオン性高分子である PAHF₂P-Br (poly[9,9-bis(6'-(N,N,N-trimethylammonium)hexyl)fluorene-alt-phenylene] with bromide) であることを特徴とする。

10

【0039】

また、本発明は、第4様態として、上記高分子重合体を活性物質として含むことを特徴とする有機薄膜トランジスタを提供する。

【0040】

このとき、上記高分子重合体は一般的なスピコーティング工程によって有機薄膜トランジスタ素子などを製作することができる。具体的に、有機薄膜トランジスタ素子は、ゲート電極基板上にゲート絶縁層を形成し、ゲート絶縁層上に、本発明に係る高分子重合体を用いた有機半導体層を形成した後、ドレインとソース電極である金属電極を形成することができ、他方では、基板上にドレインとソース電極を形成し、本発明に係る高分子重合体を用いた有機半導体層を形成した後に絶縁層を形成し、ゲート電極を形成することができる。このため、ボトムゲート又はトップゲート方式などの様々な形態の薄膜トランジスタに適用することができる。

20

【0041】

また、上記有機薄膜トランジスタは通常、熱的にアニーリングされる。アニーリングは、膜が基板上に固定されている間に行われ、アニーリング温度は重合体の特性によって決定されるが、好ましくは、室温乃至300℃であり、より好ましくは、80乃至150℃である。本発明の高分子重合体は130℃以上で行われる。アニーリング温度が低すぎると、有機膜に残っている有機溶媒がよく除去されず、逆に、アニーリング温度が高すぎると、有機膜が熱分解され得るためである。アニーリングは、真空中、又は窒素、アルゴン又は大気雰囲気下に行われることが好ましく、アニーリング時間は重合体の凝集 (aggregation) 速度によって適度に定められる。

30

【0042】

また、本発明に係る高分子重合体は、電気伝導性材料、半導体性材料、光伝導性材料、発光材料、電極材料又は電荷移動材料として使用されることを特徴とする有機発光素子、有機メモリなどの有機電子素子及びモジュールにも使用することができる。

【実施例】

【0043】

以下、実施例を参照して、本発明をより詳しく説明する。下記の実施例は本発明を具体的に説明するためのものであり、下記の実施例によって本発明の範囲が制限されることはない。

40

【0044】

<合成例1> 前駆体の合成

既に報告されている文献 [Samuel C. Price, Andrew C. Stuart, Liqing Yang, Huaxing Zhou, and Wei You, J. Am. Soc. 2011, 133, 4625-4631; Huaxing Zhou, Liqiang Yang, Andrew C. Stuart, Samuel C. Price, Shubin Liu, and Wei You, Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 5

50

0, 2995-2998] にしたがって、高分子合成に必要な前駆体である 5-フルオロ-4, 7-ジ (チオフェン-2-イル) -2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール (5-fluoro-4, 7-di(thiophen-2-yl)-2, 1, 3-benzothiadiazole) と、5, 6-ジフルオロ-4, 7-ジ (チオフェン-2-イル) -2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール (5, 6-difluoro-4, 7-di(thiophen-2-yl)-2, 1, 3-benzothiadiazole) を合成した。

【0045】

<合成例 2> 高分子の合成

4, 7-di(thiophen-2-yl)-2, 1, 3-benzothiadiazole (1)

4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール (4, 7-dibromo-2, 1, 3-benzothiadiazole; 2g; 6.8mmol)、2-(トリブチルスタニル)チオフェン (2-(tributylstannyl)thiophene; 5.3g; 2.1当量)、2mol% のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (tris(dibenzylidene acetone) dipalladium; (0)) 及び 8mol% のトリ (オートル) ホスフィン、30ml マイクロウェーブ容器に入れて窒素を充填した。無水クロロベンゼン 10ml を添加した後、マイクロウェーブ反応器で 80°C で 10 分、140°C で 1 時間攪はんした。反応の完了した物質の溶媒を除去し、カラムクロマトグラフィー (ヘキサン/CHCl₃ = 1/1) で精製した。

【0046】

収率: 98%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 8.03 (dd, J = 3.60Hz, J = 0.83Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.41 (dd, J = 5.07Hz, J = 0.87Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 3.63Hz, J = 5.06Hz, 2H)。¹³C NMR (75MHz, CDCl₃): 152.76, 139.53, 128.43, 127.86, 127.31, 126.12, 126.07

【0047】

5-Fluoro-4, 7-di(thiophen-2-yl)-2, 1, 3-benzothiadiazole (2)

収率: 95%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 8.22 (dd, J = 3.9Hz, J = 0.9Hz, 1H), δ 8.08 (dd, J = 3.9Hz, J = 0.9Hz, 1H), 7.78 (d, J = 12.9, 1H), 7.51 (dd, J = 5.1Hz, J = 1.2Hz, 1H), 7.46 (dd, J = 5.1Hz, J = 1.2Hz, 1H), δ 7.19 (m, 2H)

【0048】

5, 6-Difluoro-4, 7-di(thiophen-2-yl)-2, 1, 3-benzothiadiazole (3)

収率: 95%。¹H NMR (300MHz, CDCl₃): δ 8.33 (dd, J = 3.60Hz, J = 0.83Hz, 2H), 7.78 (s, 2H), 7.41 (dd, J = 5.07Hz, J = 0.87Hz, 2H), 7.14 (dd, J = 3.63Hz, J = 5.06Hz, 2H)

【0049】

4, 7-Bis(5-trimethylstannylthiophen-2-yl)-2, 1, 3-benzothiadiazole (M1)

窒素で充填されたフラスコに、化合物 1 を無水 THF (20ml) で溶かした溶液を温度が -78°C となるように下げ、無水 THF (2ml) にジイソプロピルアミン (0.5g、5.1mmol、3 当量) と n-BuLi (3.12ml、5.1mmol、3 当量) (1.6M ヘキサン溶液) を反応して準備した LDA を徐々に添加した。1 時間攪はん後、トリメチルスタニルクロリド (3.8ml、3.8mmol、2.3 当量) (1

10

20

30

40

50

M T H F 溶液) を添加して 1 時間攪はんした。水を添加して反応を終了し、エーテルで有機層を抽出して水で洗った後、無水硫酸マグネシウムで水分を除去した。溶媒を飛ばして除去し、エタノールで再結晶化を通じて精製し、針状の紫朱色の結晶を得た。

【0050】

収率：90%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.17 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.27 (d, J = 3.6 Hz, 2H), 0.43 (s, 18H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : 152.7, 145.1, 140.2, 136.1, 128.4, 125.9, 125.8, 8.15

【0051】

4, 7-Bis (5-trimethylstannylthiophen-2-yl) -5-fluoro-2, 1, 3-benzothiadiazole (M2)

収率：85%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.30 (d, J = 3 Hz, 1H), 8.19 (d, J = 3.3, 1H), 7.79 (d, J = 12.9 Hz, 1H), 7.32 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 7.29 (d, J = 3.3 Hz, 1H), 0.43 (s, 18H)

【0052】

4, 7-Bis (5-trimethylstannylthiophen-2-yl) -5, 6-difluoro-2, 1, 3-benzothiadiazole (M3)

収率：96%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 8.33 (d, J = 3 Hz, 2H), 7.35 (d, J = 3 Hz, 2H), 0.43 (s, 18H)

【0053】

1, 4-Dibromo-2, 5-bis (2-hexyldecyl) benzene (M4)

2, 5-ジブロモベンゼン-1, 4-ジオール (2 g、7.5 mmol)、1-ブromo-2-ヘキシルデカン (5.7 g、2.5 当量)、NaOH 50% (20 ml)、トルエン (20 mL)、テトラブチルアンモニウムブロミドが混合されているフラスコを 80°C で 48 時間攪はんした。反応の完了した物質を過量の水に入れてヘキサンで 3~4 回抽出した。有機層に残った水分は無水硫酸マグネシウムで除去して濃縮させた。カラムクロマトグラフィー (ヘキサン) で精製し、無色の液体を得た。

収率：80%。¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) : δ 7.08 (s, 2H), 3.94 (d, J = 5.7 Hz, 4H), 1.80 (m, 2H), 1.54-1.27 (br, 44H), 0.90 (m, 18H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) : 150.0, 118.0, 110.9, 72.8, 37.8, 31.9, 31.8, 31.2, 30.0, 29.6, 29.5, 29.3, 26.8, 26.7, 22.7, 14.1

【0054】

高分子重合体 (PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT) の合成

窒素環境で上記 M1 (0.230 g、0.32 mmol)、M4 (0.263 g、0.32 mmol)、2 mol% のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) (tris (dibenzylideneacetone) dipalladium) と 8 mol% のトリ (オートリル) ホスフィン を 5 ml マイクロウェーブ容器に入れ、クロロベンゼン (1 mL) を注射した。マイクロウェーブ反応器で 80°C で 10 分、100°C で 10 分、140°C で 40 分間攪はんした。反応完了後、2- (トリブチルスタニル) チオフェン (0.1 当量) を注射し、140°C で 20 分間攪はんした。2-ブromoチオフェン (0.2 当量) を注射し、140°C で 20 分間攪はんし、反応が全て完了すると、メタノール (350 mL) と HCl (10 mL) との混合溶液中に析出させた。析出した高分子は、アセトン、ヘキサン、クロロホルムの順にソックスレー抽出で精製した。クロロホルムに溶解している高分子の溶媒を除去し、冷たいメタノール中に析出させてろ過した後、真空中で乾燥させて回収した。

10

20

30

40

50

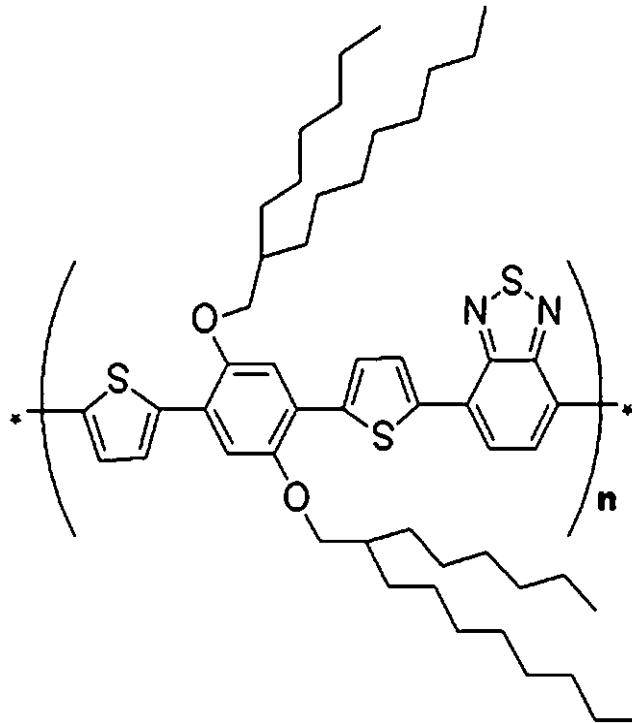
【0055】

上記の方法で合成された高分子及びその一般式は、次のとおりである。その合成メカニズムは、図1に示す。

【0056】

PPDTBT: Poly [2, 5-bis (2-hexyldecyl) phenylene-alt- [4, 7-di (thiophen-2-yl) benzo [c] [1, 2, 5] thiadiazole]]

【化13】



10

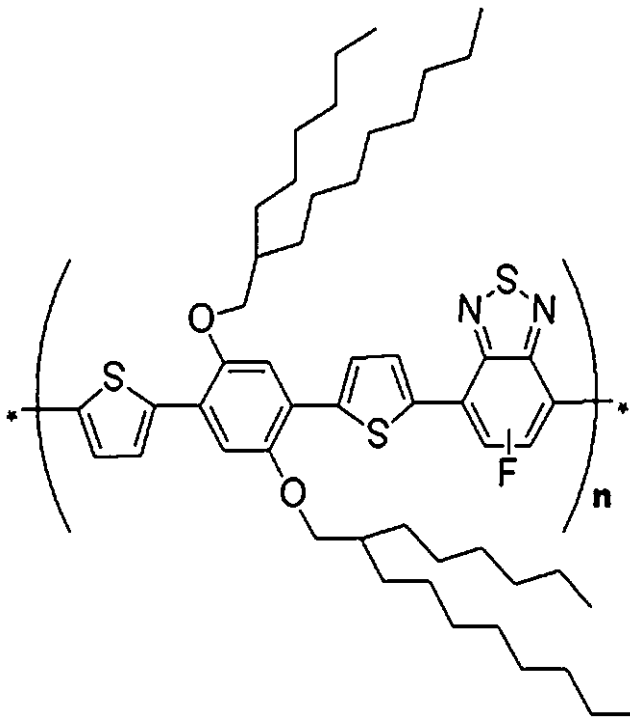
20

【0057】

PPDTFBT: Poly [2, 5-bis (2-hexyldecyl) phenylene-alt- [5-fluoro-4, 7-di (thiophen-2-yl) benzo [c] [1, 2, 5] thiadiazole]]

30

【化 1 4】



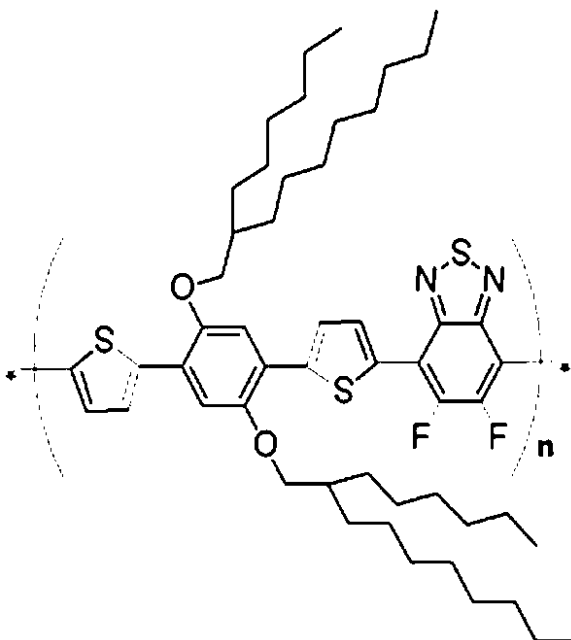
10

20

【0058】

PPDT2FBT: Poly [2, 5-bis (2-hexyldecyl) phenylene-alt- [5, 6-difluoro-4, 7-di (thiophen-2-yl) benzo [c] [1, 2, 5] thiadiazole]]

【化 1 5】



30

40

【0059】

また、上記の方法により、図 2 に示すように、類似の構造を有する様々な高分子重合体を合成することができ、これらの高分子重合体は効率的な太陽電池として作動するものと期待される。

【0060】

<結果分析>

理論的計算

合成された高分子重合体において F 元素の影響を確認するために、まず、理論的な計算

50

をした。電子供与単量体として用いられたジアルコキシフェニレンモイエティは、2-ヘキシルデシル基を含んでおり、一般的な有機溶媒（クロロホルム、クロロベンゼンなど）に溶解度を有する。

【0061】

DFT (Density functional theory) を用いたコンピュータ計算によって、フェニレンのアルコキシ基とベンゾチアジアゾール基のF元素置換の影響を調べた。計算の結果、フェニレンにアルコキシを導入したとき、アルキル基に比べて立体障害効果が最小化し、 $\sim 19.4^\circ$ の二面角を示した（アルキル基： 54.1° ）。具体的に、Fがベンゾチアジアゾールに置換された場合、 $\sim 0^\circ$ に該当する二面角を示し、これは、H元素と比較したとき、立体障害に大きな影響を与えないものと見なされる。また、F元素の導入は、分子パッキング (packing) に大きい影響を及ぼすが、合成された3種の高分子の反復単位を用いて分子パッキングを計算した結果、ヘッドトゥテール (head-to-tail) の形態が最も安定であり、PPDT2FBTが最も安定した構造を示すことが確認された。これは、隣接した分子間のFとSの非結合性相互作用によるものと判断される（図3）。

10

【0062】

また、高分子のHOMOエネルギー準位計算の結果、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBTは、 -4.98 、 -5.07 、 -5.09 eVと計算され、LUMOエネルギー準位は、 -2.49 、 -2.56 、 -2.60 eVと計算された。このとき、高分子のHOMOは分子全体にわたって分配されており、LUMOは、電子受容単量体であるベンゾチアジアゾールに限定されたものと計算された。また、このような結果は、測定されたCV (Cyclic voltammetry) 結果（図4a）と類似の傾向を示した。

20

【0063】

高分子重合体の特性

上記合成例で合成された高分子重合体の特性を調べ、その結果を下記の表1にまとめて示す。

【表1】

	M_n/PDI^a [kg/mol]	λ_{onset} (film) [nm]	E^{opt}_g [eV]	HOMO (CV) [eV]	LUMO ^b [eV]	T_d^c	T_c^d	T_m^e
PPDTBT	36/1.47	720	1.72	-5.29	-3.57	396	239	257
PPDTFBT	20/2.11	720	1.72	-5.35	-3.63	397	276	283
PPDT2FBT	90/1.38	705	1.76	-5.45	-3.69	402	308	317

30

(^a M_n = 数平均分子量、^b $LUMO = HOMO + E^{opt}_g$ (光学的バンドギャップ)、^c T_d = 分解温度、^d T_c = 結晶化温度、^e T_m = 融点)

40

【0064】

電気化学的特性

図4aには、上記高分子重合体のCV (Cyclic voltammogram) の特性（フェロセン／フェロセニウム基準、 -4.8 eV）を示す。測定の結果を整理した上記の表1を参照すると、Fがベンゾチアジアゾールに導入されることから、高分子のHOMO、LUMOエネルギー準位が減少したことが確認でき、HOMOエネルギー準位の減少によって、空気安定性を増加させ、素子の開放電圧特性を増加させることができると予想される。

50

【0065】

ただし、高分子の還元過程は観測されず、高分子のLUMOエネルギー準位は、HOMOエネルギー準位と光学的バンドギャップから計算された。

【0066】

光学特性

図4b及び図4cには、上記の合成例で合成された高分子重合体のクロロホルム溶液及びフィルム状態におけるUV吸収スペクトルを示す。

【0067】

図5には、クロロベンゼン溶液における、温度によるPPDTFBT(a)、PPDT2FBT(b)のUV吸収スペクトルを示す。

10

【0068】

図4b及び図4cを参照すると、合成された高分子は、350～750nmにわたる広い範囲の光吸収帯域が確認できる。上記の吸収される波長は、 $\pi-\pi^*$ 遷移に該当する短波長吸収と、分子間電荷移動(intramolecular charge transfer)遷移によって起きる長波長吸収とに区別することができるが、Fが置換された高分子は、置換されていない高分子に比べて、長波長側に吸収が移動し、高分子分子間の相互作用によるショルダーピークも確認された。これは、上記の理論的計算結果と一致し、分子間の相互作用によるショルダーピークを確認するために、図5のように、温度上昇によるピークの強度減少現象を確認した。また、フィルム状態における吸収観察の結果(図4c)、Fが置換されることによりショルダーピークが増加し、これは、Fの導入による分子間相互作用の向上によるものと判断される。

20

【0069】

熱的特性

図6には、上記の合成された高分子重合体のTGA(Thermal gravimetric analysis)グラフ、及びDSC(Differential scanning calorimetry)グラフを示す。

【0070】

まず、図6aを参照すると、TGA測定から高分子の熱的安定性が確認でき、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBTは順に、396℃、397℃、402℃に該当する分解温度を示した。この結果から、上記高分子が高い熱的安定性を有するものと判断される。

30

【0071】

また、図6bを参照すると、DSC測定の結果、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBTは順に、257℃、283℃、317℃で融点、239℃、276℃、308℃で再結晶化現象が観測された。この結果から、F元素の導入が高分子の結晶性に相当な影響を及ぼすものと判断される。

【0072】

<試験例1>有機太陽電池素子の製造及び分析

上記の合成例で製造した高分子重合体PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBTを電子供与体とし、PC₇₀BM(試験例1-1)又はPC₇₁BM(試験例1-2及び1-3)を電子受容体として、公知の方法で図7a及び図7bに示すような従来型類型のバルク-異種接合有機太陽電池素子を製作した。

40

【0073】

より具体的に、公知の方法として次の段階によって製造することができる。

(1) 洗浄したITO透明電極(transparent electrode)を10分間UVオゾン処理した後、ポリ{3,4-エチレンジオキシチオフェン}/ポリスチレンスルホン酸(PEDOT:PSS)(Heraeus社製、商品名:CLEVIOS)をスピンコーティングし、130～140℃で約10分間乾燥させ、約40nm厚のPEDOT:PSS層を形成する。

【0074】

50

(2) 上記の高分子重合体 PPDTBT、PPDTFBT 及び PPDT2FBT をそれぞれ 1 重量%と、PC₇₀BM 1.5 重量%を溶媒に溶かした混合溶液を、PEDOT:PSS 層上にスピニングし、約 100~400 nm 厚の太陽光吸収有機半導体層を形成する。

【0075】

(3) 上記の素子を熱真空蒸着器 (thermal evaporator) に入れ、 10^{-6} Torr 未満の真空状態で、太陽光吸収層上に金属電極としてアルミニウム (Al) を約 100 nm 厚に蒸着することによって有機薄膜太陽電池素子を製作する。

【0076】

<試験例 1-1> 添加剤による高分子及び有機薄膜の結晶性分析

上記の合成例で合成した高分子重合体と PC₇₀BM の混合薄膜におけるジフェニルエーテルの有無による結晶性を分析するために、TEM 分析及び 2D-GIXRD 分析を実施し、その結果を下記の図 8、図 9 及び表 2 に示す。

【表 2】

薄膜	高分子	添加剤 (DPE)	結晶パラメータ			
			ラメラ間隔		$\pi-\pi$ 整列 (q _z direction)	
			q (Å ⁻¹)	d 間隔 g (Å)	q (Å ⁻¹)	d 間隔 g (Å)
合成 高分子 薄膜	PPDTBT	X	0.3324	18.9	-	-
		O	0.3312	19.0	-	-
	PPDTFBT	X	0.3035	20.7	1.6614	3.78
		O	0.3036	20.7	1.6706	3.76
	PPDT2FBT	X	0.3036	20.7	1.6873	3.72
		O	0.3000	20.9	1.6901	3.72
高分子: PC ₇₀ BM 混合薄膜	PPDTBT	X	0.3297	19.1	-	-
		O	0.3332	18.9	-	-
	PPDTFBT	X	0.3182	19.7	1.6925	3.71
		O	0.3178	19.8	1.7590	3.57
	PPDT2FBT	X	0.3164	19.9	1.7089	3.68
		O	0.3133	20.1	1.7514	3.59

【0077】

TEM 分析イメージを示す図 8 を参照すると、上記の合成された高分子: PC₇₀BM 有機薄膜は、ジフェニルエーテルの添加によって、より密集した構造を有することが確認できる。

【0078】

また、上記の 2D-GIXRD 測定結果 (図 9 及び表 2) から、上記の合成された高分子及び高分子: PC₇₀BM 有機薄膜の整列状態が確認できる。

【0079】

具体的に、図 9 を参照すると、高分子薄膜において F が置換されていない高分子 (a) の場合、q_z 軸にラメラ整列に起因する (100)、(200)、(300) ピークが観測され、F 元素が置換される (b, c) ことによって、q_z 軸の $\pi-\pi$ 整列に起因するピークが増加し、且つ距離も減った (PPDTFBT: 3.78 Å PPDT2FBT: 3.72 Å)。

【0080】

また、上記の高分子：PC₇₀BM混合薄膜の場合、高分子薄膜と類似の傾向を示した。これは、PC₇₀BMを高分子と混合したとき、非共有結合相互作用によって高分子の結晶性が大きく影響を受けないものと見なされ、高分子及び高分子：PC₇₀BM有機薄膜にジフェニルエーテル添加剤が添加されることでより強いピークが観測された。

【0081】

また、図9を参照すると、face-on形態の整列が確認できる。face-on形態の整列は、高分子が太陽電池素子形態と平行に配列するため効率的な電荷移動及び収集特性を示すものであり、上記の観測結果から、F元素が置換されることにより、face-onに該当する一層密集した高分子整列が誘導されることが確認できた。

10

【0082】

<試験例1-2>溶媒と熱アニーリングによる有機薄膜太陽電池素子の特性

本試験例では、溶媒及び熱アニーリングの素子への影響を調べるために、上記の方法によって、溶媒としてジクロロベンゼン及びクロロベンゼンをそれぞれを使用して有機薄膜太陽電池素子を製作し、いかなる添加剤も入れない状態で素子特性を比較した。

【表3】

	溶媒	熱アニー リング ^a	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	J_{sc} [Cal.] (mA/cm ²)
PPDTBT	DCB	X	9.77	0.76	0.58	4.27	—
		O	10.40	0.81	0.61	5.08	10.53
	CB	X	10.40	0.74	0.54	4.13	—
		O	10.30	0.80	0.61	5.02	10.75
PPDTFBT	DCB	X	10.6	0.76	0.59	4.72	10.33
		O	10.2	0.81	0.62	5.11	—
	CB	X	8.14	0.76	0.55	3.36	8.71
		O	6.87	0.82	0.64	3.58	—
PPDT2FBT	DCB	X	12.9	0.78	0.71	7.18	12.73
		O	11.40	0.86	0.74	7.26	—
	CB	X	6.46	0.81	0.61	3.22	6.84
		O	5.08	0.86	0.64	2.78	—

20

30

(^a Thermal annealing at 130°C for 10min)

【0083】

使用された溶媒による有機薄膜太陽電池素子に対する結果は、上記の表3にまとめて示し、図10には、各高分子重合体に対する電圧—電流密度グラフを示した。

40

【0084】

表3を参照すると、F原子が導入されていない高分子重合体であるPPDTBTが最も低い開放電圧を示し、F原子の導入数によってPPDTFBTに比べてPPDT2FBTの開放電圧が高く現れた。これは、各物質のHOMOエネルギー準位の差に起因するものである。

【0085】

また、ジクロロベンゼン(DCB)溶媒を用いたとき、PPDTBTの場合には、クロロベンゼン(CB)溶媒を用いたときと類似な光電変換効率(PCE)及び熱アニーリング効果を示したが、F原子を導入したPPDTFBT及びPPDT2FBTの場合には、

50

光電変換効率において差を示した。具体的に、ジクロロベンゼンを用いた場合、PPDTFBT及びPPDT2FBTはそれぞれ4.72%及び7.18%の光電変換効率を得られたが、クロロベンゼンを用いた場合には、効率が顕著に減少し、それぞれ3.36及び3.22%を示した。

【0086】

また、注目すべき結果として、上記の表3を参照すると、熱アニーリングをすることによって開放電圧が増加することが確認できる。これは、高分子重合体のHOMOエネルギー準位とPCBMのLUMOエネルギー準位によって決定される開放電圧がそれぞれ、高分子重合体のHOMO準位と一脈相通ずることを意味する。

【0087】

一方、熱アニーリング後、ジクロロベンゼンを溶媒とした場合の光電変換効率と、クロロベンゼンを溶媒とした場合の光電変換効率は、その増減に差があることが確認できる。特に、PPDT2FBTでは、クロロベンゼンを溶媒にした場合、熱アニーリング後に効率が急減する現象を示した。

【0088】

<試験例1-3>溶媒と添加剤による有機薄膜太陽電池素子の特性

本試験例では、有機薄膜太陽電池素子の効率の最適化と関連して、少量の添加剤を使用して有機薄膜太陽電池素子を製作し、素子特性を比較した。具体的に、Octanedithiol (ODT)、diiodooctane (DIO)、chloronaphthalene (CN)、diphenylether (DPE)を活性溶液に2%程度添加して有機薄膜太陽電池素子を製作した結果、ジフェニルエーテル(DPE)を使用した場合に最も良好な効率を得られることを確認し、DPE添加の有無と溶媒による素子特性を比較した。

【表4】

	溶媒	添加剤 (DPE)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	J_{sc} [Cal.] (mA/cm ²)
PPDTBT	DCB	X	9.77	0.76	0.58	4.27	-
		O	11.79	0.73	0.61	5.25	11.83
	CB	X	10.40	0.74	0.54	4.13	-
		O	11.73	0.70	0.63	5.17	11.77
PPDTFBT	DCB	X	10.60	0.76	0.59	4.72	10.33
		O	13.88	0.73	0.69	7.03	-
	CB	X	8.14	0.76	0.55	3.36	8.71
		O	13.29	0.73	0.69	6.64	12.88
PPDT2FBT	DCB	X	12.90	0.78	0.71	7.18	12.73
		O	14.09	0.75	0.70	7.41	-
	CB	X	6.46	0.81	0.61	3.22	6.84
		O	15.73	0.78	0.71	8.64	15.59

【0089】

使用された溶媒及び添加剤の有無による有機薄膜太陽電池素子に対する結果は、上記の表4にまとめて示し、図11には、各高分子重合体に対する電圧-電流密度グラフを示した。

【0090】

上記の表 4 を参照すると、P P D T B T の場合には、添加剤を使用した場合、ジクロロベンゼンとクロロベンゼン溶媒においてそれぞれ 4. 2 7 → 5. 2 5 %、4. 1 3 → 5. 1 7 % と光電変換効率が増加したことが確認できるが、その増加幅は大きくなく、溶媒の影響も大きくなかった。

【0091】

また、P P D T F B T 及び P P D T 2 F B T の場合にも、ジクロロベンゼン溶媒を使用したとき、それぞれ 4. 7 2 → 7. 0 3 %、7. 1 8 → 7. 4 1 % と光電変換効率が増加し、高い効率を示したが、その増加幅はあまり大きくないことが確認できる。

【0092】

しかし、P P D T F B T と P P D T 2 F B T の場合、クロロベンゼンを溶媒として用いたとき、それぞれ 3. 3 6 → 6. 6 4 %、3. 2 2 → 8. 6 4 % と大幅に光電変換効率が増加し、高い効率を示した。

【0093】

これは、溶媒別に添加剤が異なって反応することにより、有機薄膜太陽電池素子の効率が異なることを意味する。

【0094】

結果分析

上記の試験例 1 - 2 及び試験例 1 - 3 の結果によって、溶媒、熱アニーリング及び添加剤による有機薄膜太陽電池素子の特性を下記の表 5 にまとめて示し、図 1 2 乃至図 1 4 には、各高分子重合体に対する電圧 - 電流密度グラフ (a) と光電変換効率 E Q E (e x t e r n a l q u a n t u m e f f i c i e n c y) (b) を示した。

10

20

【表 5】

	溶媒	添加剤 (DPE)	熱アニー リング ^a	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	J_{sc} [Cal.] (mA/cm ²)
PPDTBT	DCB	X	X	9.77	0.76	0.58	4.27	-
			O	10.40	0.81	0.61	5.08	10.53
		O	X	11.79	0.73	0.61	5.25	11.83
	CB		O	10.24	0.79	0.65	5.23	
		X	X	10.40	0.74	0.54	4.13	-
			O	10.30	0.80	0.61	5.02	10.75
PPDTFBT	DCB		X	11.73	0.70	0.63	5.17	11.77
		O	O	9.38	0.76	0.67	4.71	
		X	X	10.60	0.76	0.59	4.72	10.33
	CB		O	10.2	0.81	0.62	5.11	
		O	X	13.88	0.73	0.69	7.03	-
			O	12.84	0.81	0.72	7.39	12.39
PPDT2FBT	DCB	X	X	8.14	0.76	0.55	3.36	8.71
			O	6.87	0.82	0.64	3.58	
		O	X	13.29	0.73	0.69	6.64	12.88
	CB		O	11.27	0.81	0.73	6.66	
		X	X	12.90	0.78	0.71	7.18	12.73
			O	11.40	0.86	0.74	7.26	
PPDT2FBT	DCB	O	X	14.09	0.75	0.70	7.41	-
			O	13.26	0.84	0.71	7.97	13.75
		X	X	6.46	0.81	0.61	3.22	6.84
	CB		O	5.08	0.86	0.64	2.78	
		X	X	15.73	0.78	0.71	8.64	15.59
		O	O	13.40	0.84	0.65	7.28	

(^a Thermal annealing at 130°C for 10 min)
【0095】

上記の表5から確認できるように、光電変換効率（PCE）の結果からは、F原子の導入数によって、PPDTBT<PPDFTBT<PPDT2FBTの順に、すなわち、PPDT2FBTが最も高い効率を示した。

【0096】

特に、最も高い効率を示したPPDT2FBTの場合には、ジクロロベンゼン溶媒で添加剤のジフェニルエーテルの添加によって、短絡電流13.26mA/cm²、開放電圧0.84V、フィルファクター0.71の値を示し、7.97%の光電変換効率（PCE）を記録し、クロロベンゼン溶媒ではジフェニルエーテルの添加によって、短絡電流15.73mA/cm²、開放電圧0.78V、フィルファクター0.71の値を示し、8.64%の高い光電変換効率（PCE）を示した。バルクー異種接合太陽電池素子において単に添加剤のみを用いてこのような高い光電変換効率を得た例は、今まで報告されたことのない高い効率である。

【0097】

そこで、上記の溶媒、アニーリング及び添加剤による素子特性を分析するために、溶媒及び熱アニーリングによる吸収スペクトル、溶媒及び添加剤による吸収スペクトル、AFMイメージ、SCLCを分析し、それぞれ、図15、図16、図17及び図18に示した。

[190] 図15及び図16を参照すると、PPDTBT（図15a、図16a）の場合、

クロロベンゼンを使用し、ジフェニルエーテルを添加しない場合以外は、振電ショルダーピーク (vibronic shoulder peak) が形成されたことがわかるが、PPD TFB T (図 15 b、図 16 b) と PPD T 2 F B T (図 15 c、図 16 c) では、ジフェニルエーテルが添加されるか否かに関係なく、振電ショルダーピークは変わらず、大きさのみが変化した。これは、F 原子を導入している PPD TFB T と PPD T 2 F B T では、その分子構造上、添加剤を使用しなくても物質自体のみである程度半結晶 (semi-crystalline) を形成することを意味すると判断される。

【0098】

これと関連して、図 17 の AFM イメージを参考にして光活性層のモルフォロジーを分析してみると、PPD TFB T の場合 (図 17 a) には、アニーリングの有無、溶媒の差異及び添加剤の有無にかかわらず、モルフォロジーに対する変化が大きいことがわかる。

[192] PPD TFB T の場合 (図 17 b) には、ジクロロベンゼンとクロロベンゼンにおいて顕著な差異が確認できた。ジクロロベンゼンでは、アニーリングをした場合にドナーとアクセプターの相分離がよくなされたことが確認でき、ジフェニルエーテルの添加後にも同じ現象を示した。しかし、添加剤無しでクロロベンゼンのみを使用した場合には、凝集が過度に起こり、相分離が十分になされないことが確認できた。相分離が十分に起これば、電子及び正孔の移動経路がきちんと確保されて素子効率に大きい影響を及ぼすが、このような結果は、上記の試験例 1-2 及び 1-3 で確認したとおり、クロロベンゼン溶媒のみで実験した場合に、その効率を決定する全ての要素が低い理由を説明するものである。すなわち、添加剤を使用し、アニーリングをした場合、相分離が十分に起こり、いずれも効率が增加することを意味する。

【0099】

また、PPD T 2 F B T の場合 (図 17 c) には、上記の PPD TFB T に比べて、その差異が明確に現れ、モルフォロジーがクロロベンゼンで極めて多く凝集したことが確認できる。これは、上記の実験例 1 においてクロロベンゼン溶媒でのみ実験した場合、3つの物質のうち、効率が最も低く現れた理由を説明するものである。また、クロロベンゼンを溶媒とし、ジフェニルエーテルを添加剤とした場合には、そうでない場合とは逆に、相分離が十分に起こり、モルフォロジーに対する変化幅が大きいことが確認できた。すなわち、その結果として、8.64% という高い光電変換効率を得ることができる。

【0100】

また、図 18 は、SCLC (Space charge limited current) モデルを分析し、PPD T 2 F B T の正孔移動度 (a) 及び電子移動度 (b) を示すグラフであり、ジクロロベンゼン溶媒のみを使用した場合、正孔と電子の移動度の比率が 1 に近い数値を示すことが確認できる。このような結果は、ジクロロベンゼンを使用したときにフィルファクターが高く現れる理由を説明するものである。また、ジクロロベンゼンを溶媒とし、ジフェニルエーテルを添加した場合にも、類似の結果を示し、正孔と電子の移動度がより一層向上することが確認できる。このような結果も同様に、添加剤の添加による短絡電流の増加を説明するものである。

【0101】

クロロベンゼン溶媒を用いた場合にも類似の結果を示し、特に、クロロベンゼンに添加剤を入れた場合には、正孔と電子の移動度が、ジクロロベンゼンを溶媒にした場合やクロロベンゼンに添加剤を入れない場合に比べて約 10 倍も向上したことが確認できる。これは注目に値する結果であり、上記の表 5 を参照すると、 15.73 mA/cm^2 の高い短絡電流は、このような移動度の向上と密接な影響があることを意味する。また、高い短絡電流を得ると同時に、IPCE (Incident photon to current conversion efficiency) においても 82.3% という高い値が得られた。

【0102】

<試験例 1-4> 有機薄膜太陽電池の素子安定性の分析

10

20

30

40

50

上記の合成例で重合した3つの高分子PPD T B T、PPD T F B T及びPPD T 2 F B Tの素子安定性を200時間にわたって測定し、その結果グラフ及び測定値を図19に示した。

【0103】

図19a及び図19bを参照すると、F原子を導入しているPPD T F B T及びPPD T 2 F B Tが、F原子を導入していないPPD T B Tに比べて熱安定性に優れていることがわかる。

【0104】

ジクロロベンゼン又はクロロベンゼン溶媒にジフェニルエーテルを添加した場合にはジフェニルエーテルを添加しない場合に比べて熱安定性に劣っているが、PPD T B Tに比べては、PPD T F B T及びPPD T 2 F B Tは相対的に200時間において熱的に非常に安定している。これは、従来には報告されたことのない優れた熱安定性を示す結果であり、F元素の導入によって高分子内立体障害が最小化することから高分子分子間の相互作用が増加し、熱安定性が増大したものと判断される。また、フッ素の疎水性性質によって、素子の特性を低下させる酸素、水分のような親水性物質が侵入し難いと予測される。

【0105】

＜試験例2＞有機太陽電池素子の製造及び分析

上記の試験例1の結果から、PPD T 2 F B Tが従来型タイプの構造において格段に高効率の性能を示すことを確認した。本試験例では、反転された構造においてその特性を確認する。

【0106】

図20及び図21は、従来型（conventional）構造と反転された（inverted）構造において電圧－電流曲線及びIPCE曲線を示し、測定結果は、下記の表6に示した。また、図22に、それぞれの構造において光活性層断面のTEM分析イメージを示した。

【表6】

型	厚さ	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	J_{sc} [Cal.] (mA/cm ²)
従来型	290	16.72	0.78	0.69	9.07	16.43
反転型	260	16.37	0.75	0.73	8.91	16.12

【0107】

上記の表6を参照すると、PPD T 2 F B TベースのPSC（polymer solar cell）は、従来型構造（conv.）と反転された構造（inv.）においてそれぞれ290nm、260nmの光活性層の厚さを示し、光電変換効率（PCE）がそれぞれ9.07%、8.91%と高い効率を示すことが確認できる（図21参照）。

【0108】

また、図22は、略300nm近くの厚い膜厚で従来型構造と反転された構造において高い素子性能、すなわち、厚い膜厚で高いフィルファクターを示す理由を説明するために、光活性層断面に対してTEM分析を実施した結果を示すものであり、従来型構造（図22の（a）、（c）、（e））と反転された構造（図22の（b）、（d）、（f））において垂直方向にいずれも同一の相分離が起こることが確認できる。

【0109】

特に、図22の（a）及び（c）は、従来型構造におけるインフォーカスイメージ（a）とデフォーカスイメージ（c、e）を示し、図22の（b）及び（d）は、反転された構造におけるインフォーカスイメージ（b）とデフォーカスイメージ（d、f）

を示すものである。これらの各構造のデフォーカスイメージを調べると、ナノ繊維状構造 (nanofibrillar structure) を有するモルフォロジーが垂直的に同等に分布していることがわかる。

【0110】

このように同等なモルフォロジーを有するため、薄い或いは厚い膜厚で同等に高い効率を示し、従来型構造と反転された構造のいずれにおいても同等に高い効率を示す。

【0111】

また、図23は、PPDT2FBTベースのITO-free PSCの従来型構造と反転された構造を図式化したものであり、従来型構造の場合、正極の電極物質として、PEDOT:PSS (PH1000) に5%のDMSOを添加して使用 (Modi-PH1000) した。反転された構造の場合にも同様に、同じ電極 (Modi-PH1000) を使用するが、その上にPEIE (polyethylenimine ethoxylated) 層を導入することによって、上記Modi-PH1000の仕事関数を高め、負極として使用した。

【0112】

図24及び図25は、従来型 (conventional) 構造と反転された (inverted) 構造において電圧-電流曲線及びIPCE曲線を示し、測定結果は表7に示した。

【表7】

高分子	型	電極	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
PPDT2FBT	従来型	ITO	16.65	0.76	0.66	8.34
		Modi-PH1000	15.42	0.76	0.63	7.39
	反転型	ITO	16.37	0.75	0.73	8.91
		Modi-PH1000/ PEIE	15.32	0.77	0.59	6.98

【0113】

上記の表7から確認できるように、従来型構造と反転された構造のITO-free PSCでそれぞれ7.39と6.98%の光電変換効率 (PCE) を示した。これは、ITOベースの従来型構造と反転された構造のPSCと同等に高い効率を示したものであり、現存の反転された構造のITO-free PSCの中で最も高い効率を示している。このような高い効率は、上記の図22で既に提示したとおり、PPDT2FBTの最大の長所に該当する。

【0114】

<試験例3> 光活性層の表面改質

上記の試験例から最高の効率が得られることを確認したクロロベンゼン溶媒に添加剤としてジフェニルエーテルを入れた条件で有機薄膜太陽電池素子を製造するとともに、陽イオン性高分子としてPAHF₃P-Br (poly[9,9-bis(6'-(N,N,N-trimethylammonium)hexyl)fluorene-alt-phenylene] with bromide) を光活性層と金属電極との間に導入して有機薄膜太陽電池素子を製造した。

【0115】

表8及び図26は、PPDT2FBTの素子特性とこれによる電圧-電流密度グラフ (図26a) 及びIPCEグラフ (図26b) を示すものであり、陽イオン性高分子をバッファー層に挿入した場合、光活性層の表面を改質することによって光活性層と電極との界面をよくし、表8から確認できるように、短絡電流16.61 mA/cm²、開放電圧0

． 79 V、フィルファクター 0.74 の高い値を得、高分子太陽電池にとっては最高の効率である 9.74 % を達成した。

【表 8】

高分子	添加剤 ^a	回転速度 (rpm)	CPE layer ^b (1000 rpm)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	J_{sc} [Cal.] (mA/cm ²)
PPDT2FBT	DPE	1000	X	15.45	0.79	0.68	8.25	15.30
			O	16.61	0.79	0.74	9.74	15.94

^a CB with 2% DPE as the solvent

^b CPE solution (0.1wt. %) dissolved in methanol was spin-cast at 1000 rpm 20 sec

【0116】

＜試験例 4＞有機薄膜トランジスタ素子の製作及び分析

有機薄膜トランジスタの製作

ゲート電極として使用するアンチモンがドーブされた Si ウエハー（抵抗：0.008～0.020 Ω cm）上に e-ビーム蒸着器を用いてゲート絶縁体膜である SiO₂ を 200 nm 蒸着した後、アセトン、イソプロピルアルコールを用いて基板を洗浄し、トルエン 1 重量%のオクチルトリクロロシラン（OTS）（99：1 体積%）混合溶液に 10 分間浸した後、きれいなトルエン溶液で洗った。上記の合成例で製造された PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT をそれぞれ 1 重量%ずつクロロベンゼン（chlorobenzene）に溶かした溶液を、OTS を処理した基板上に 2000 rpm、60 秒間スピンコーティングし、約 60 nm 厚の高分子半導体層を形成した。そして、上記素子を熱真空蒸着器（thermal evaporator）に入れ、 10^{-6} Torr 未満の真空状態で、高分子半導体層上にドレイン、ソース電極として金（Au）の金属を約 60 nm 厚に蒸着することによって有機高分子薄膜トランジスタ素子を製作した。

【0117】

有機薄膜トランジスタの特性

図 27 乃至図 29 はそれぞれ、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT 高分子を用いた有機高分子薄膜トランジスタ素子において、素子の正孔移動度、しきい電圧、及び点滅比を示すグラフである。

【0118】

このとき、正孔の移動度（ μ ）は、飽和状態のドレイン電流（ I_{ds} ）対比ゲート電圧（ V_{gs} ）を用いて下記の式 1 によって求めることができる。

$$I_{ds} = (WC_i / 2L) \times \mu \times (V_{gs} - V_T)^2$$

（W は素子の幅、L は素子の長さ、 C_i は SiO₂ の蓄電容量、 V_T はしきい電圧である。）

【0119】

図 27 乃至図 29 で、 V_{gs} 対比 I_{ds} を示したグラフから点滅比を求めることができ、 I_{ds} を逆二乗して示したグラフの線形関数からしきい電圧と移動度を求めることができる。したがって、図 27 乃至図 29 を参照すると、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT の点滅比はそれぞれ、 8.76×10^{-3} 、 1.96×10^{-4} 、 1.20×10^{-6} 値を示し、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT のしきい電圧はそれぞれ、6 V、25 V、44 V であり、移動度は、 $0.0046 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $0.0036 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 $0.0340 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。PPDTBT と PPDT2FBT では、太陽電池素子と同様に、最適化アニーリング条件である 130℃で 10 分間アニーリングをすることによって、向上した移動度 $0.0135 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 、 0.0640 cm

² / V s を示した。これらの値を表 9 にまとめて示す。

【表 9】

	熱アニーリング (X ° C, 10 min)	点滅比	しきい電圧 (V)	移動度 (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
PPDTBT	None	8.76 x 10 ³	6	0.0046
	130	6.55 x 10 ⁴	7	0.0135
	150	1.05 x 10 ⁵	0	0.0146
PPDTFBT	None	1.96 x 10 ⁴	25	0.0036
	130	2.21 x 10 ⁴	33	0.0031
	150	3.52 x 10 ⁴	33	0.0030
PPDT2FBT	None	1.20 x 10 ⁶	44	0.0340
	130	1.50 x 10 ⁶	47	0.0640
	150	5.64 x 10 ⁵	53	0.0330

10

20

【0120】

上記の表 9 を参照すると、移動度の結果では、2 個の F 原子を導入している PPDT2FBT が顕著に高い移動度を示す。これは、S—O と F—S 間の相互作用によるポリマーバックボーンの平面性が維持されたことに起因すると判断される。そして、アニーリング効果によって高分子バックボーンの平面性がより強くなりながら高分子鎖間—スタッキングがよく成され、正孔移動度が 2 倍程度向上することがわかる。

【0121】

上述したように、上記の合成例及び試験例を用いて、電子豊富単量体 (phenyl and thienyl moieties) 及び電子不足単量体 (benzothiadiazole, BT) からなる ICT タイプの狭いバンドギャップ高分子 (PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT) を合成し、高効率太陽電池素子を製作した。高効率素子のためには、高い短絡電流に加えて開放電圧も重要な要素であり、このため、高い電子親和性を有するベンゾチアジアゾール基に F 原子を導入し、F が置換されながら HOMO 準位が低くなることが観察できた (−5.29 → −5.35 → −5.45 eV)。また、UV 吸収スペクトル及び 2D-GIXRD (2-dimensional grazing incidence X-ray diffraction) 実験の結果、F が置換されることにより結晶性も強化することが観察できた。これは、F 原子と S 原子との相互作用によって隣接分子間の整列が増大したものと解釈できる。

30

【0122】

このような特性に基づいて、従来型タイプの有機薄膜太陽電池素子を製作し、F の導入、溶媒の選択及び添加剤の添加によって素子効率が上昇する結果を確認した (PPDTBT : 5.25 %、PPDTFBT : 7.39 %、PPDT2FBT : 8.64 %)。特に、PPDT2FBT に基づく素子は、更なるバッファ層の挿入無しで、研究された結果のうち、今までに報告されたことのない高い効率を示した。そこで、素子の効率を上げるために、金属電極層と光活性層との間にポリ (フルオレン—フェニレン) ベースの共役高分子電解質を挿入してバッファ層を導入した結果、74 % の高いフィルファクター、及び 9.74 % の最高効率を示すことを確認した。

40

【0123】

また、上記の試験例で、PPDTBT、PPDTFBT、PPDT2FBT 高分子を用

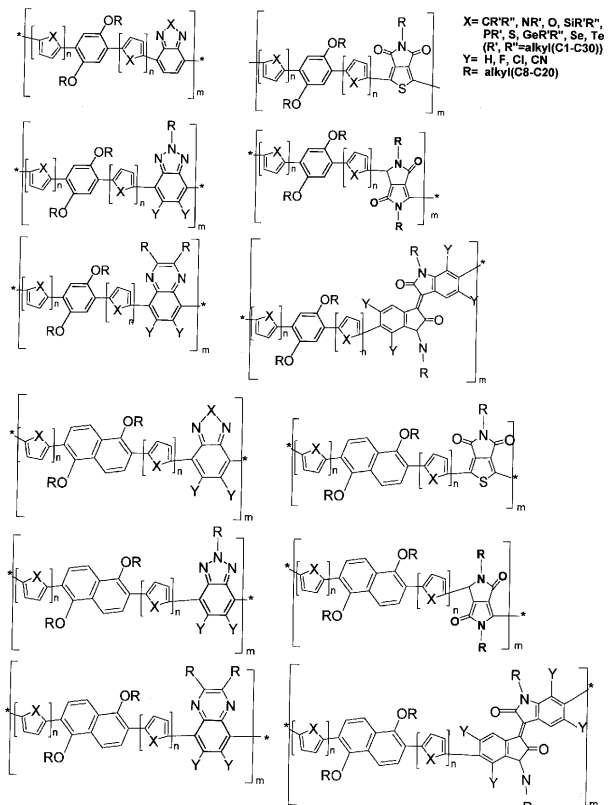
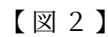
50

【 0 1 2 4 】

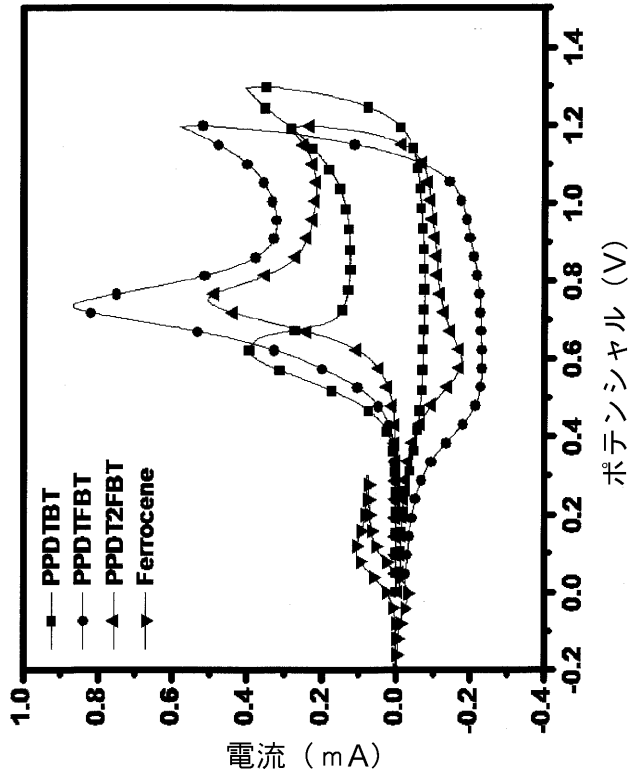
10

【 0 1 2 5 】

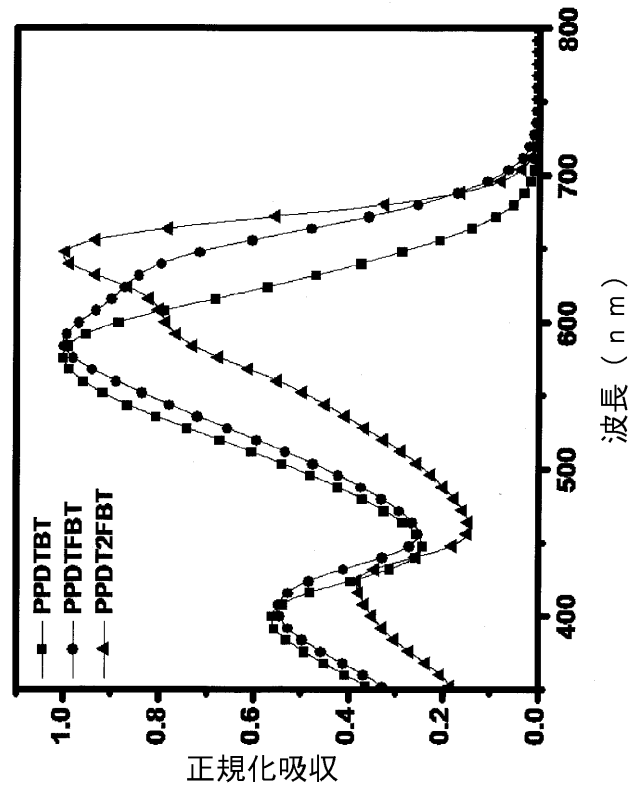
【 図 1 】



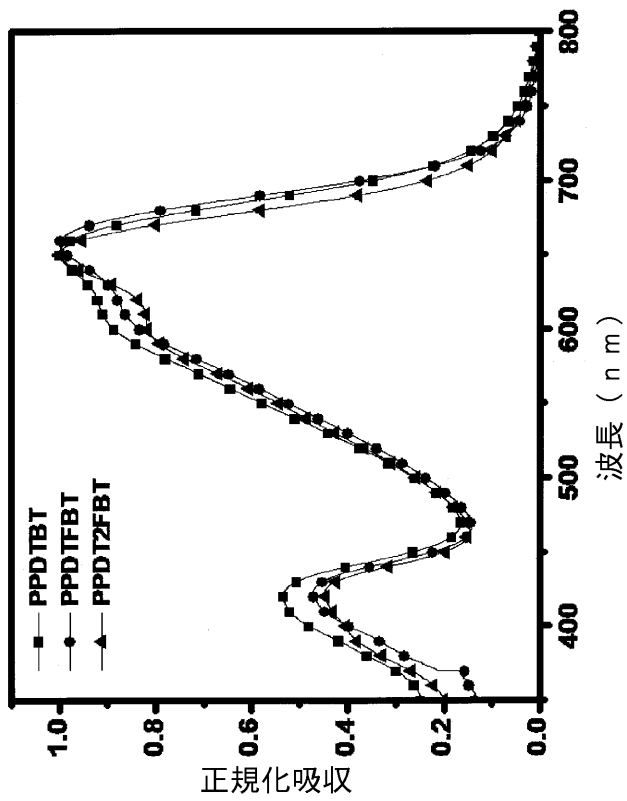
【図 4 a】



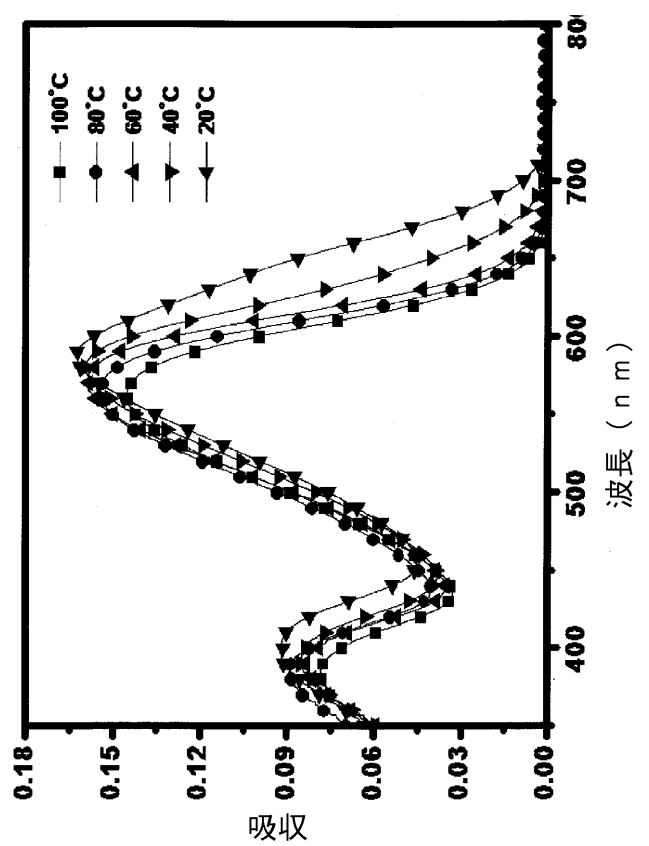
【図 4 b】



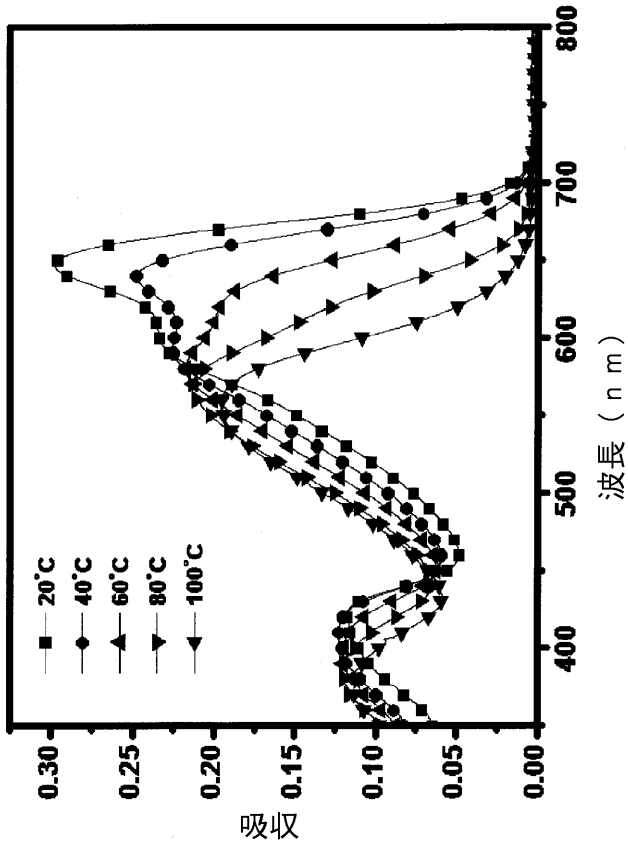
【図 4 c】



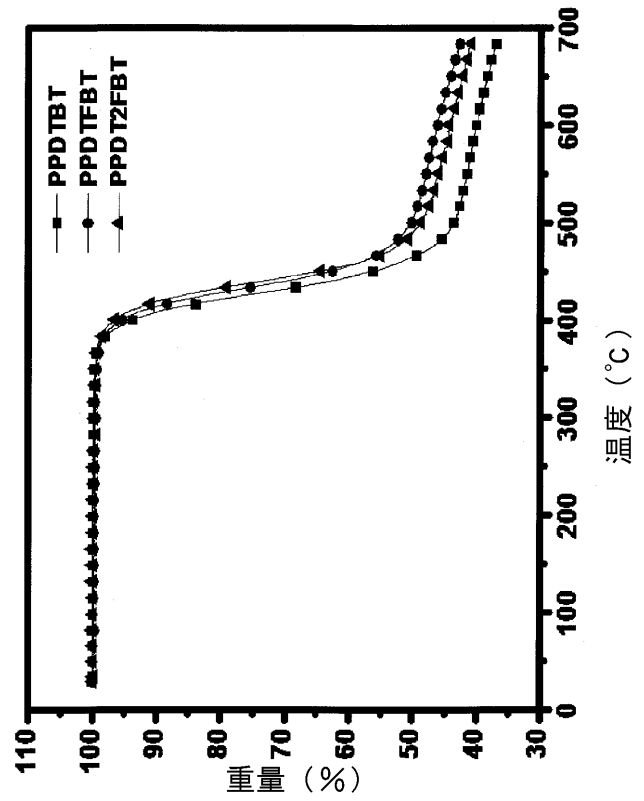
【図 5 a】



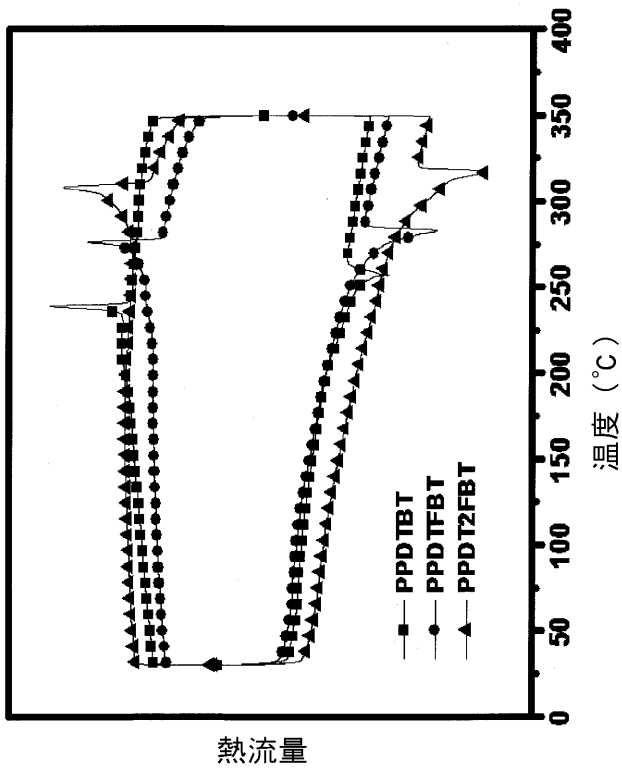
【図 5 b】



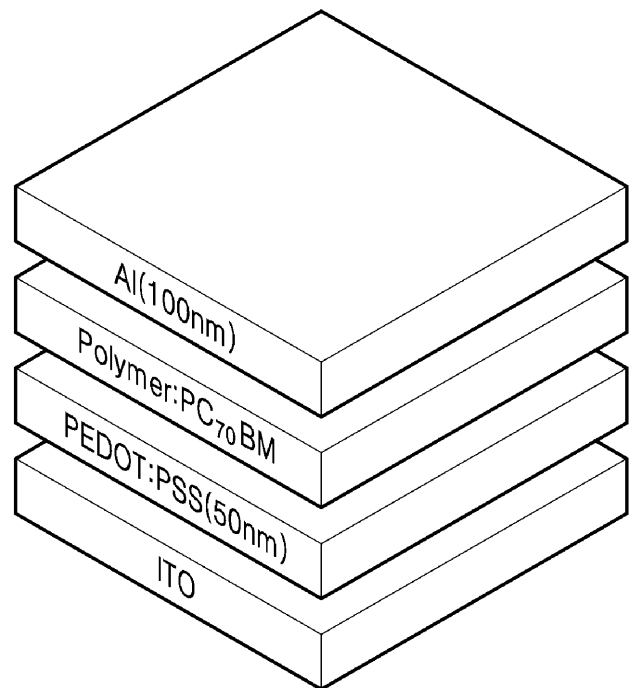
【図 6 a】



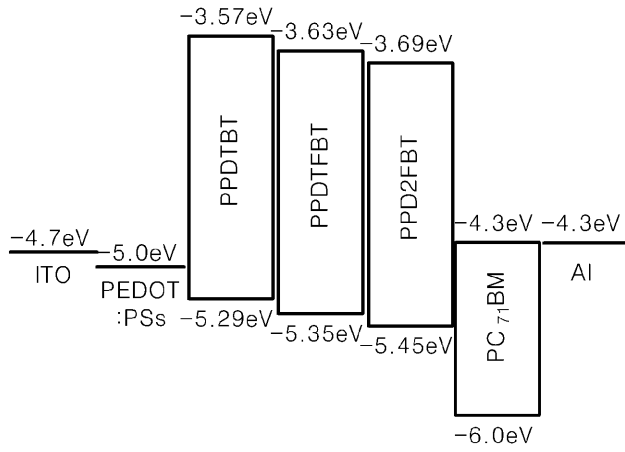
【図 6 b】



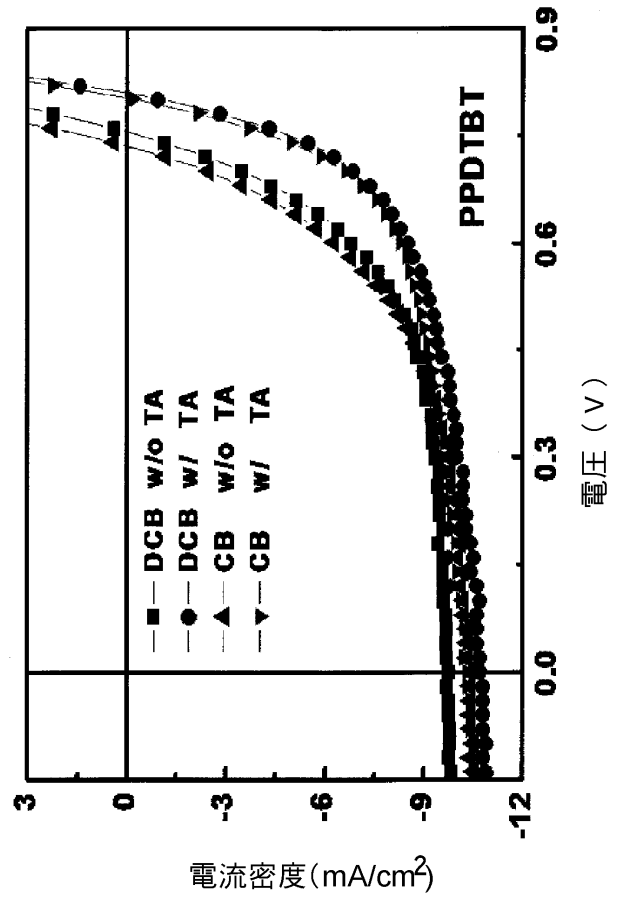
【図 7 a】



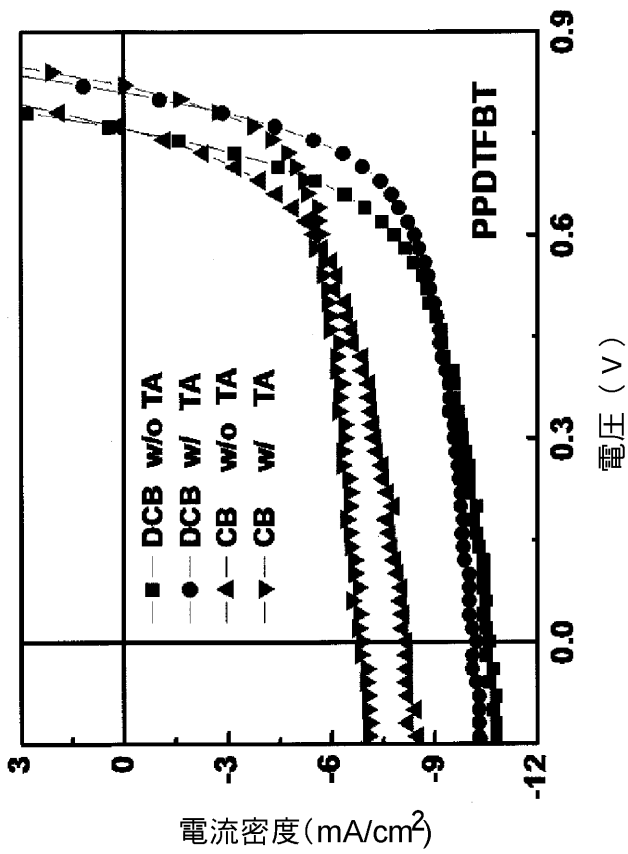
【図 7 b】



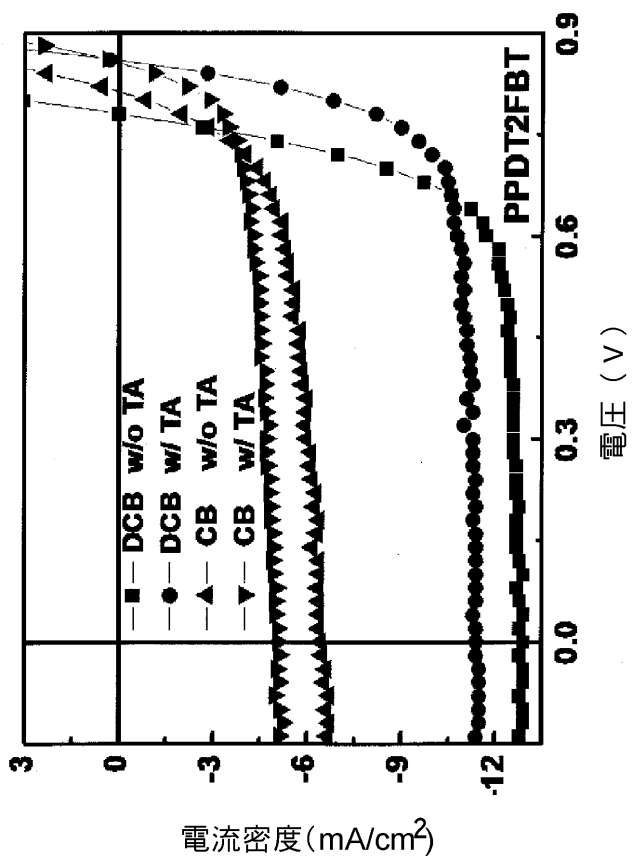
【図 10 a】



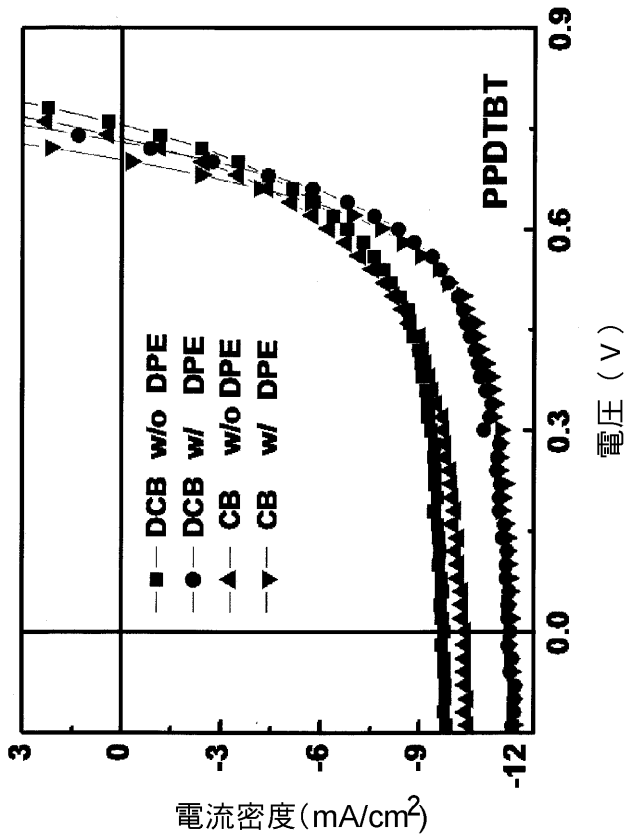
【図 10 b】



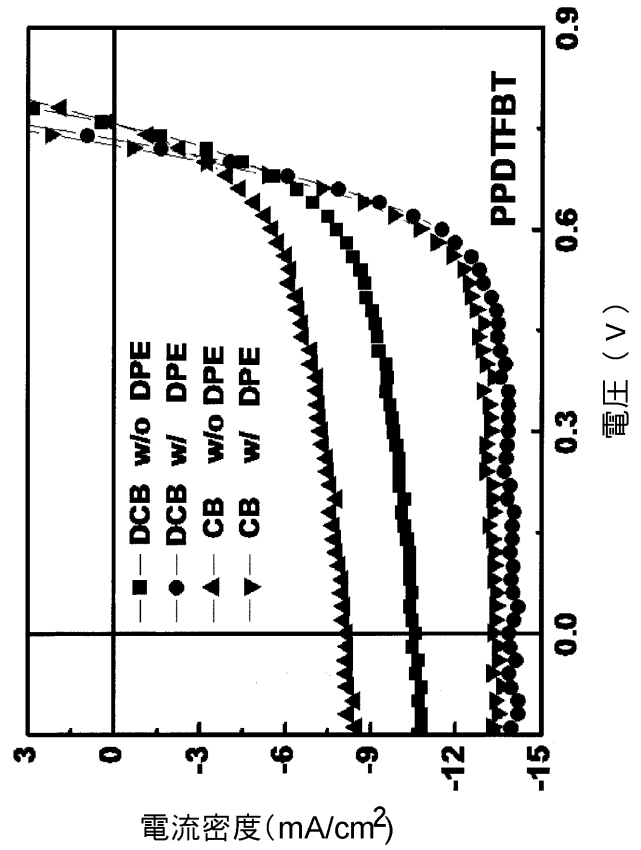
【図 10 c】



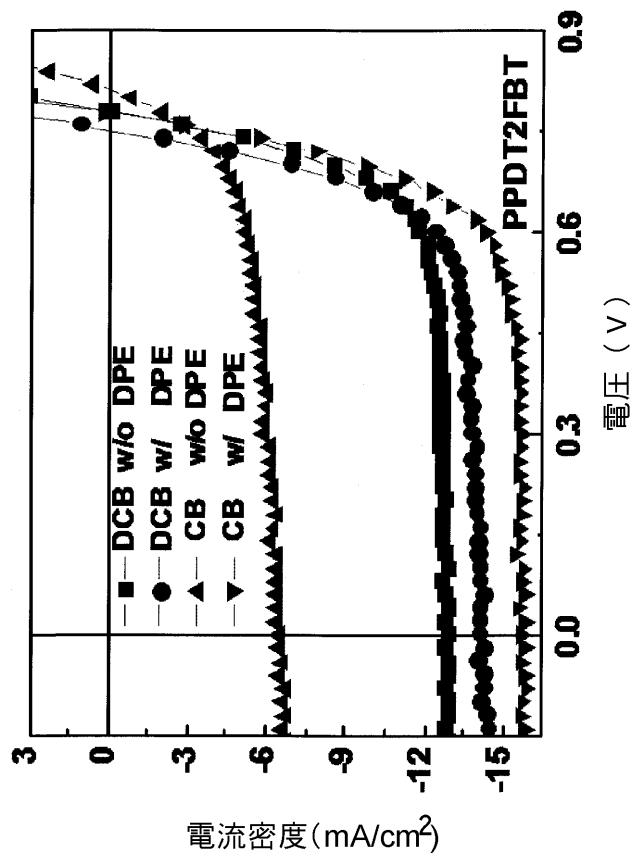
【図 1 1 a】



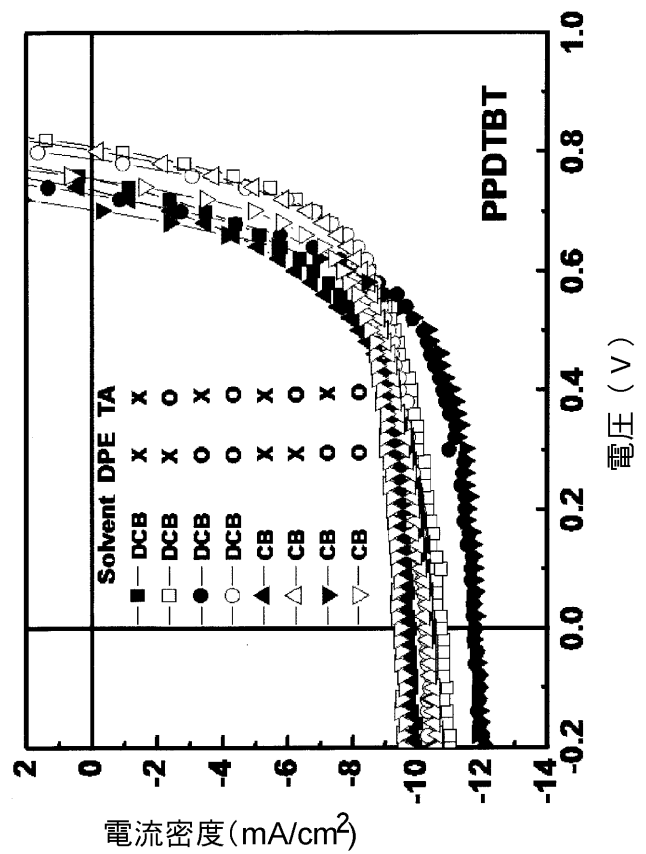
【図 1 1 b】



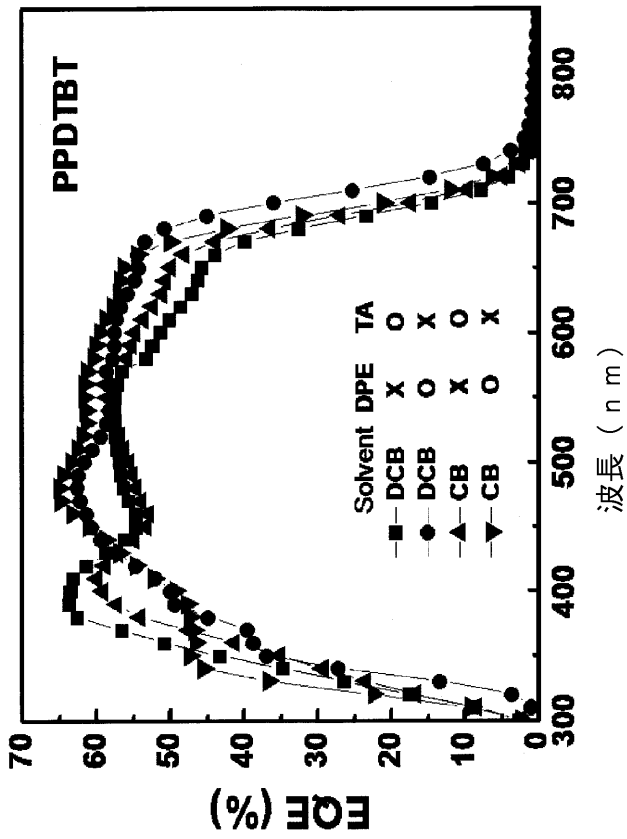
【図 1 1 c】



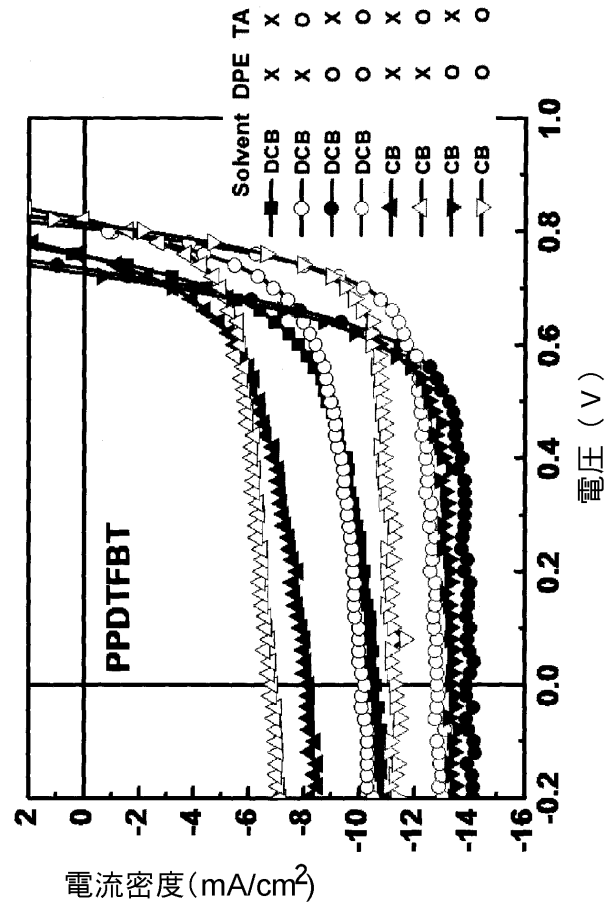
【図 1 2 a】



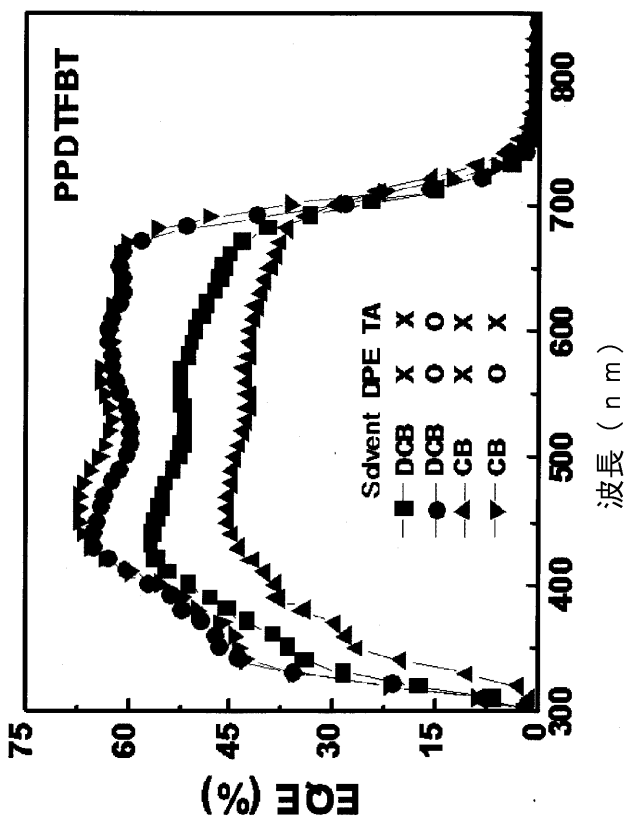
【図 1 2 b】



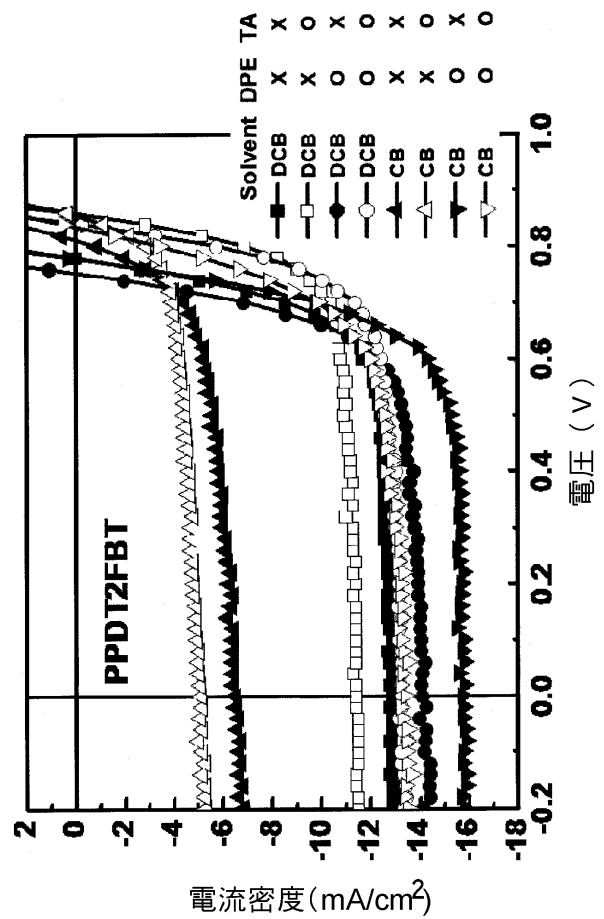
【図 1 3 a】



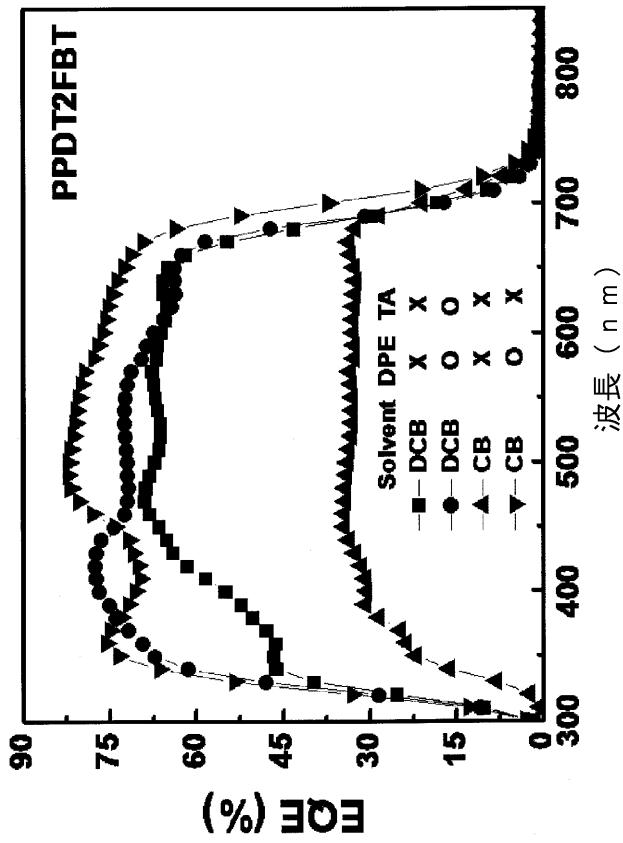
【図 1 3 b】



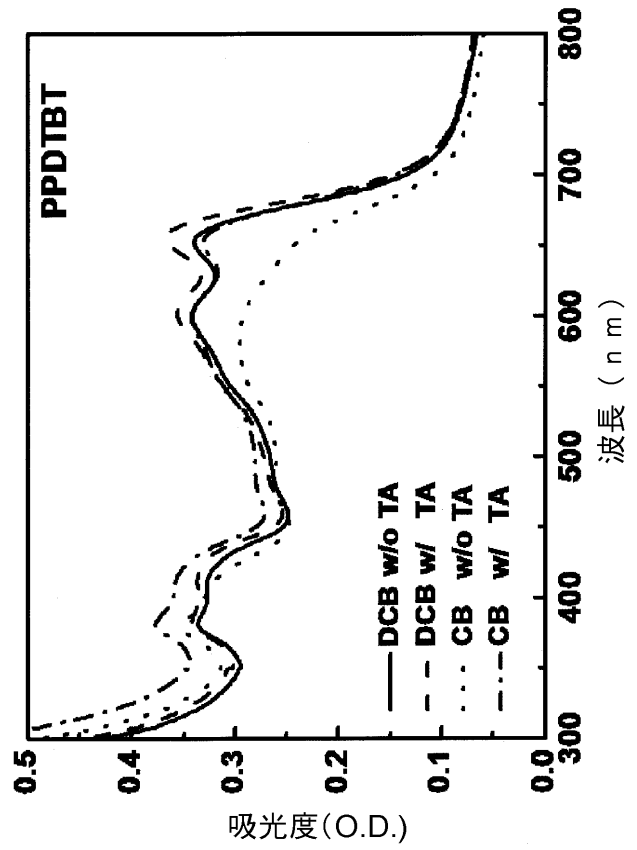
【図 1 4 a】



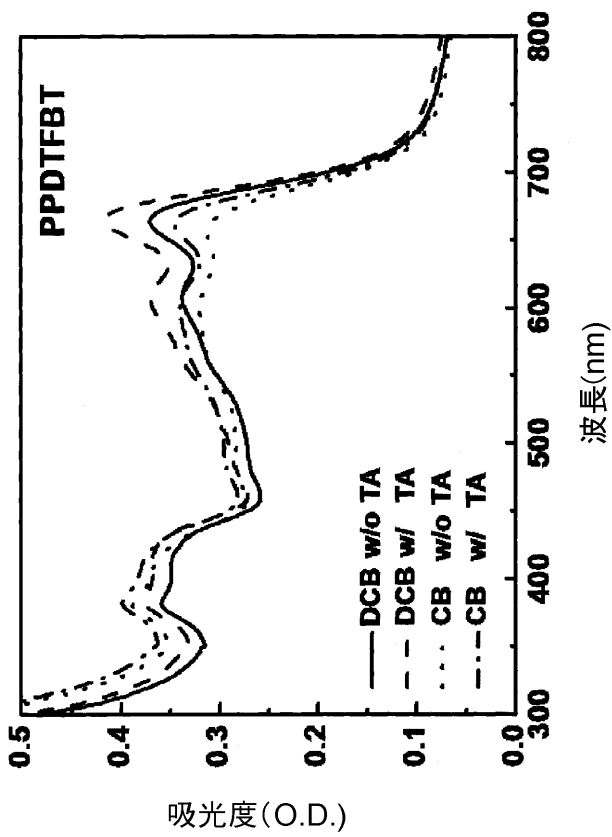
【図 1 4 b】



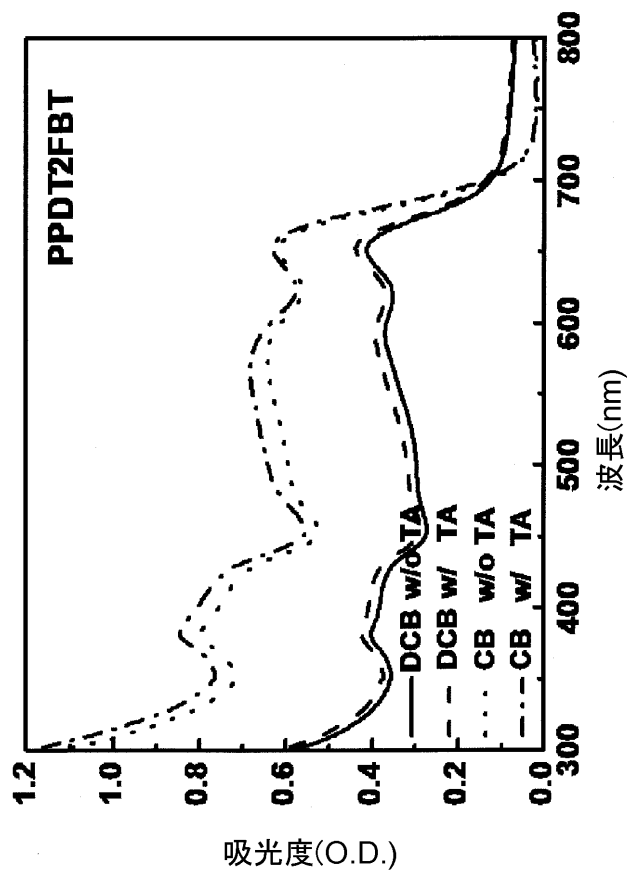
【図 1 5 a】



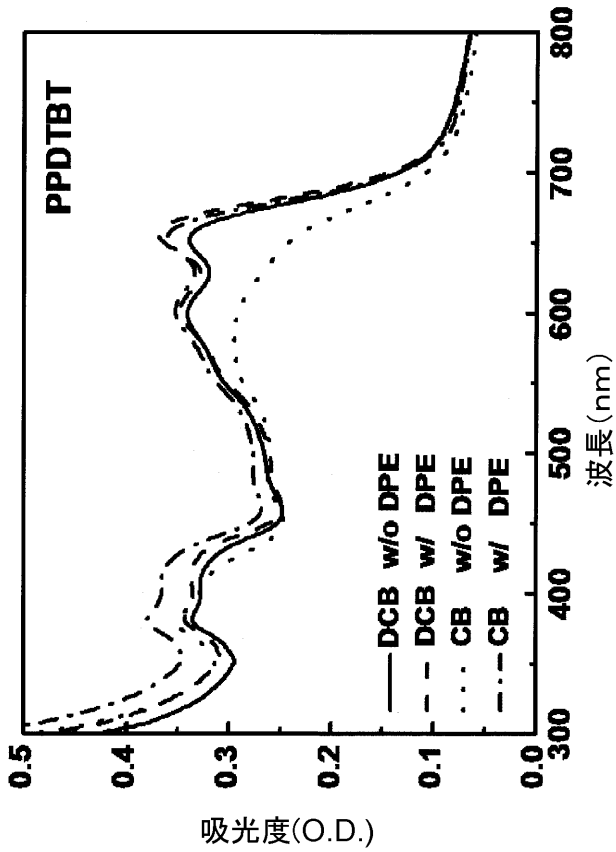
【図 1 5 b】



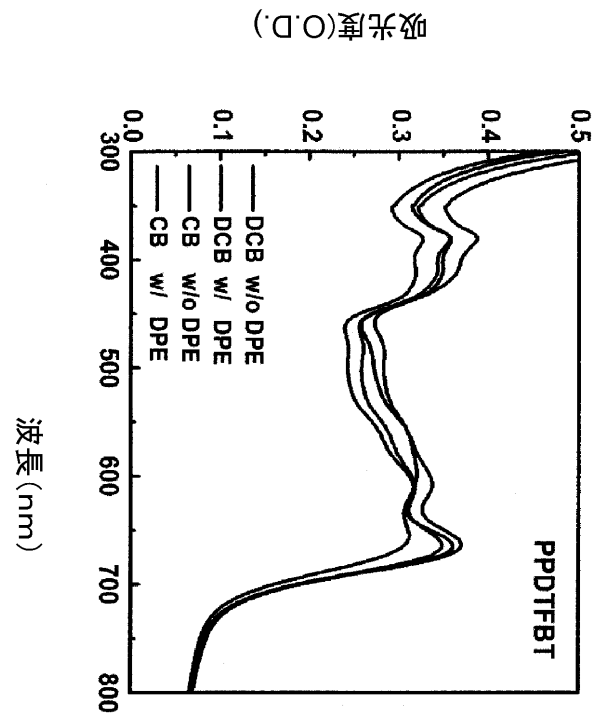
【図 1 5 c】



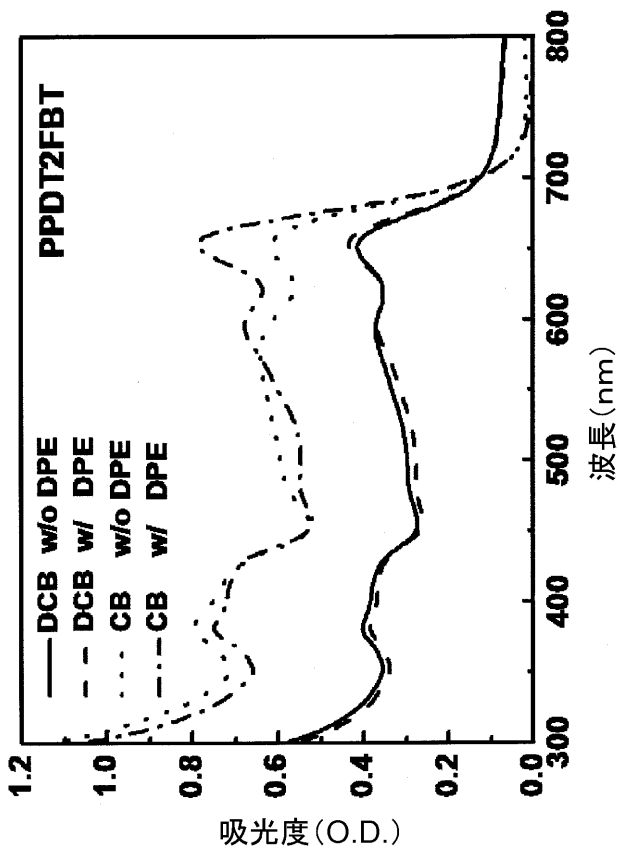
【図 16 a】



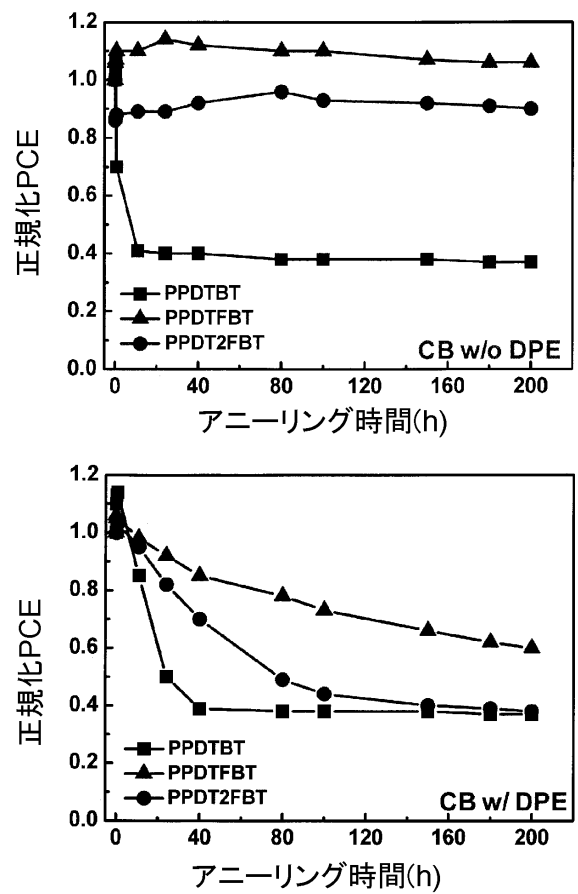
【図 16 b】



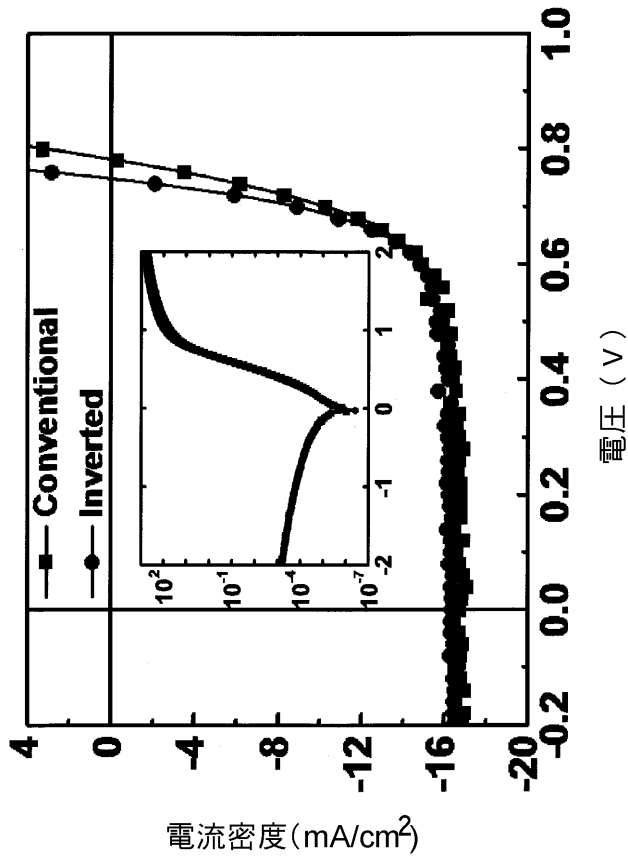
【図 16 c】



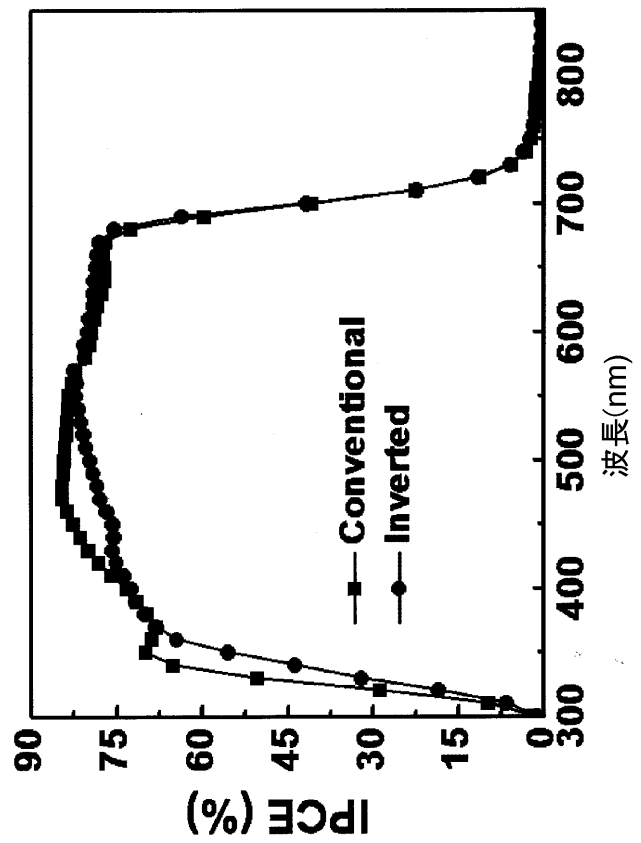
【図 19】



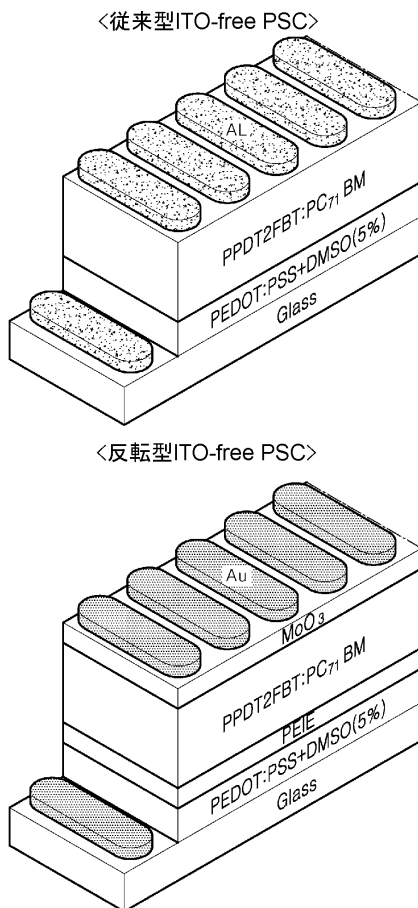
【図 20】



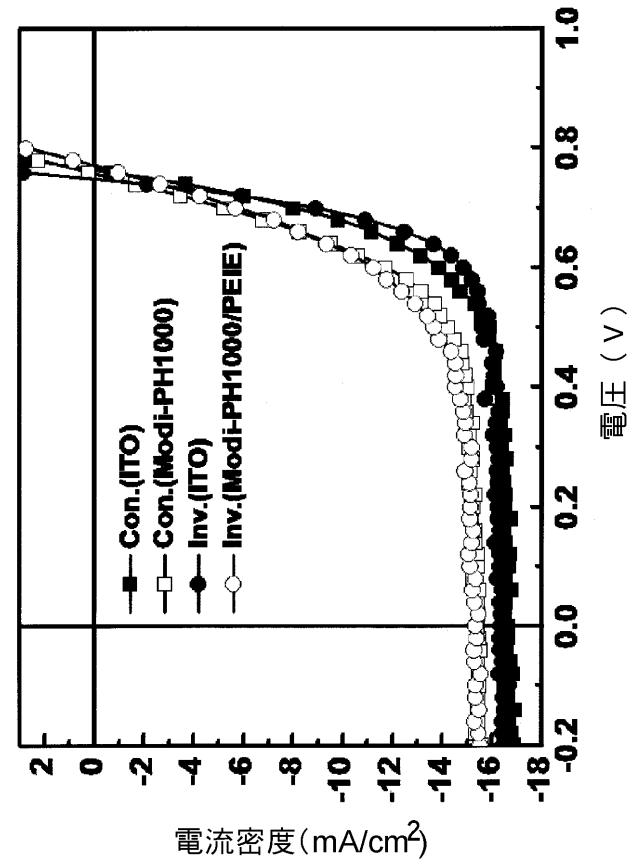
【図 21】



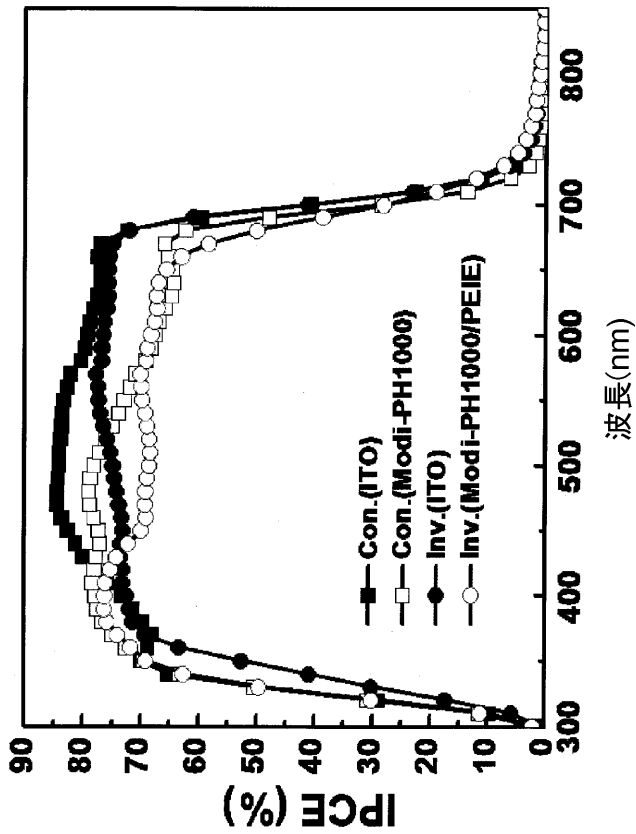
【図 23】



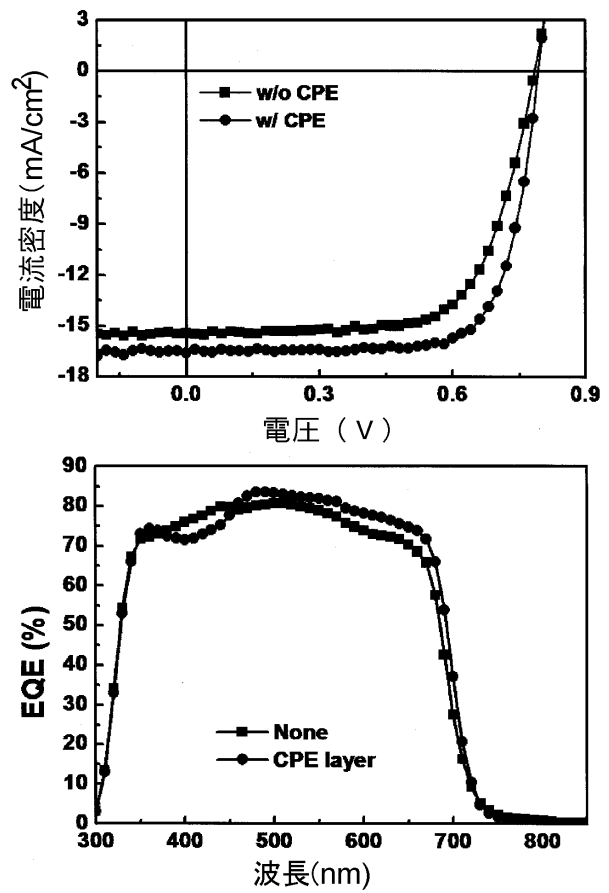
【図 24】



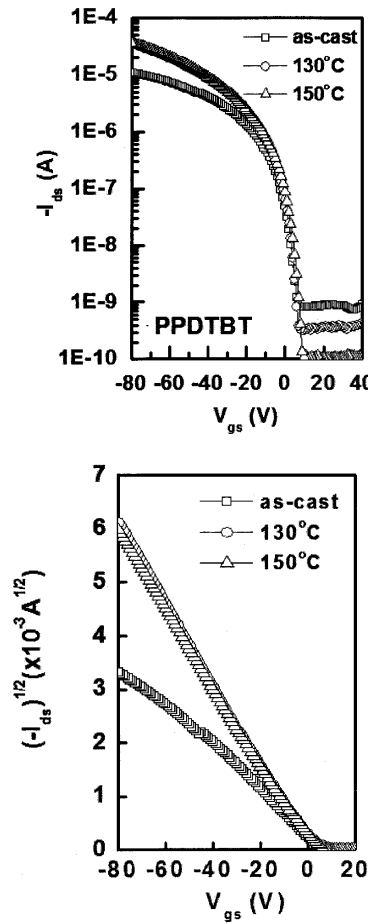
【図 2 5】



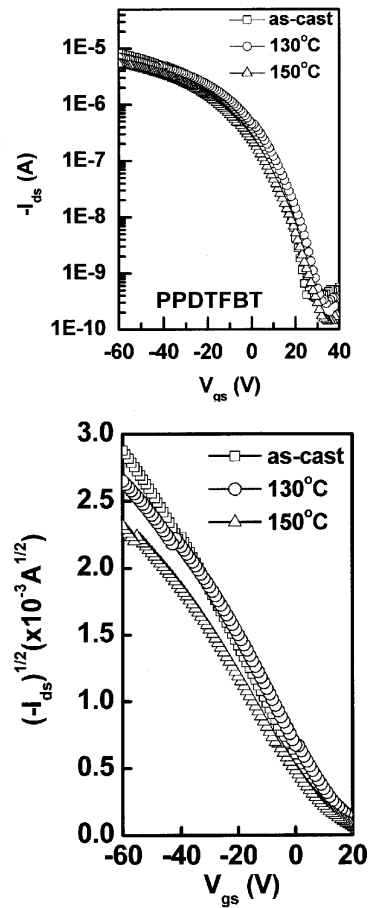
【図 2 6】



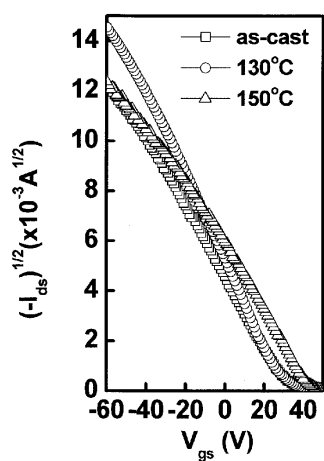
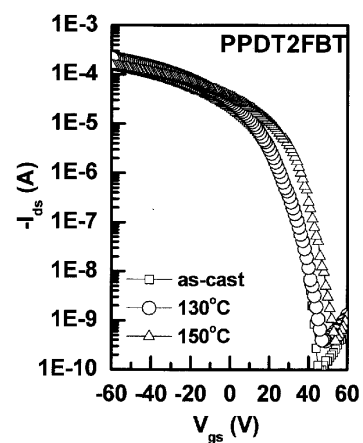
【図 2 7】



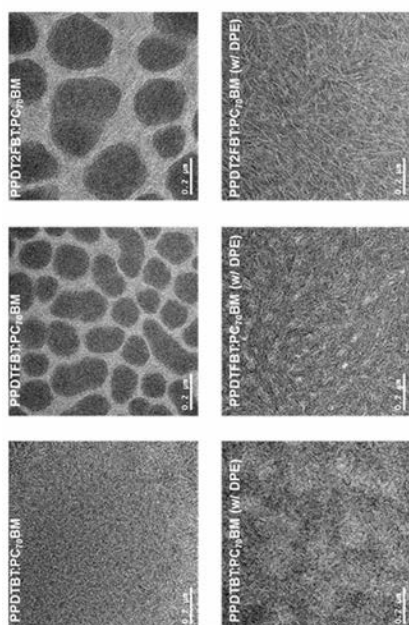
【図 2 8】



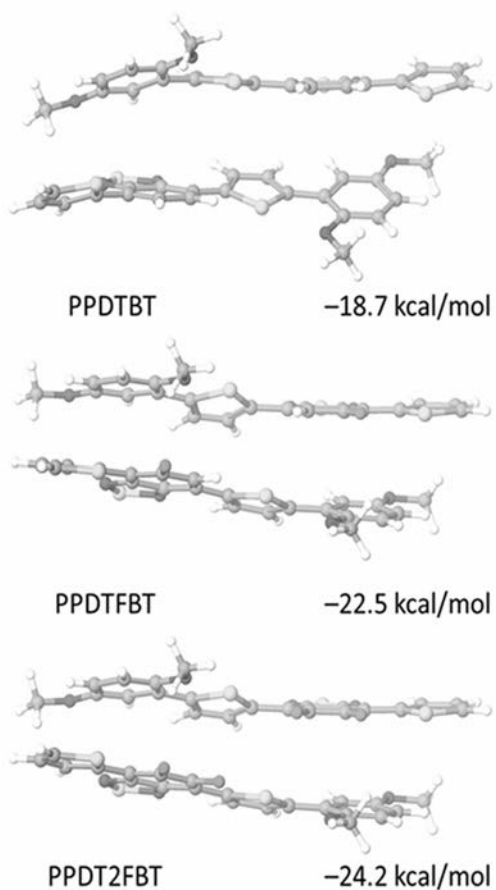
【図 29】



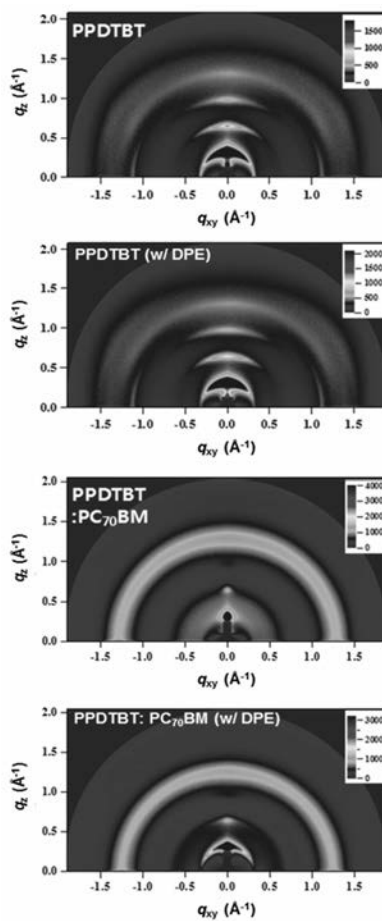
【図 8】



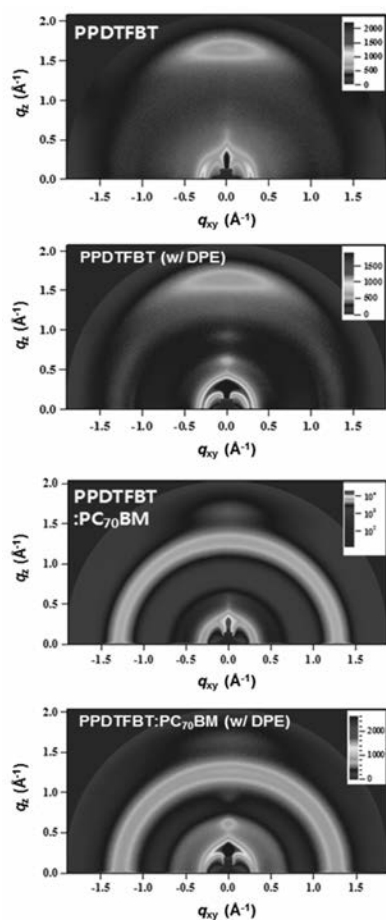
【図 3】



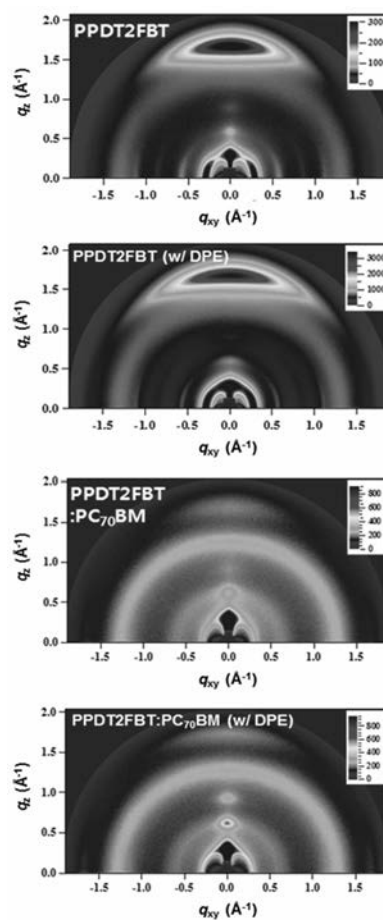
【図 9 a】



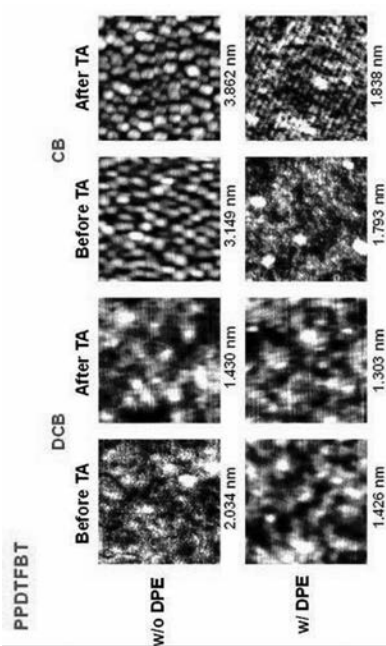
【図 9 b】



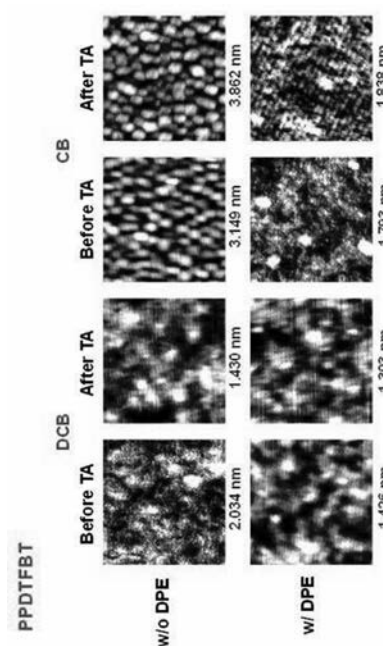
【図 9 c】



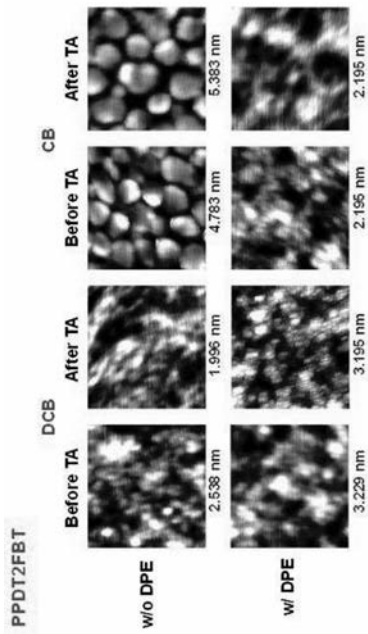
【図 17 a】



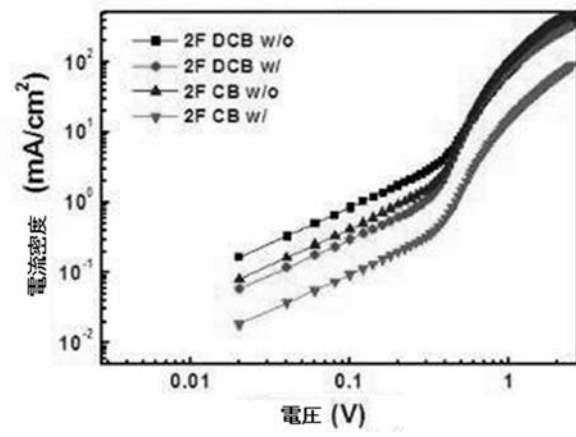
【図 17 b】



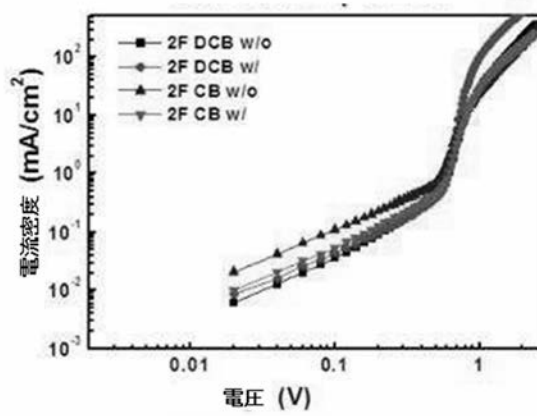
【図 17 c】



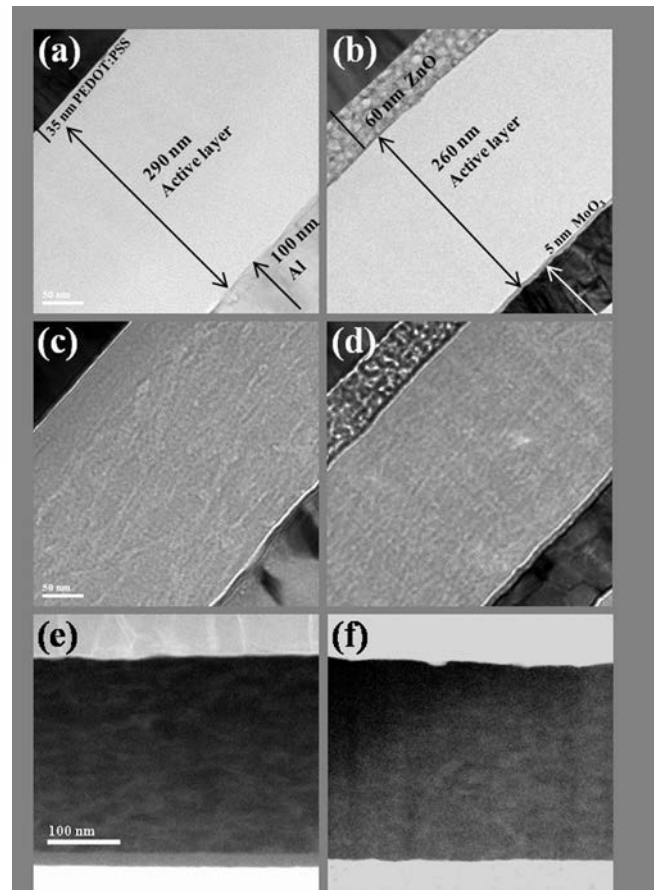
【図 18 a】



【図 18 b】



【図 22】



【手続補正書】

【提出日】平成27年12月1日(2015.12.1)

【手続補正2】

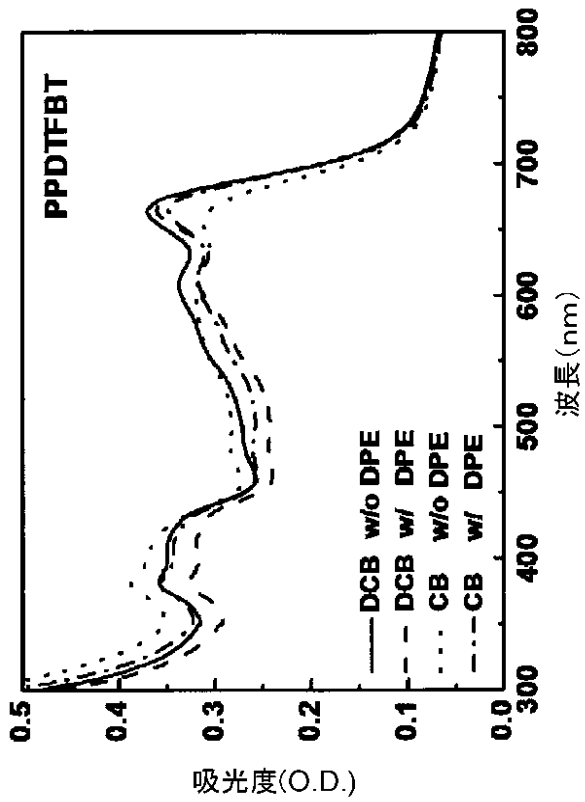
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図16b

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図16b】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000909

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08G 61/12(2006.01)i, C08G 73/06(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i</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) C08G 61/12; H01L 31/0256; H01L 31/042; C08G 73/06; H01L 51/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: organic thin film, solar cell, polymer, positive hole, photoelectric conversion, copolymer, polymer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Jon Eggert Carle et al., Low band gap polymers based on 1,4-dialkoxybenzene, thiophene, bithiophene donors and the benzothiadiazole acceptor. Solar Energy Materials & Solar Cells. 2010, vol. 94, pp. 774-780 (Available online 15 January 2010) See abstract, chart 1 on page 775 and table 1 on page 778.	1-3
Y		4-10
Y	KR 10-2010-0113218 A (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 21 October 2010	4-10
A	See claims 1-22.	1-3
A	Cheng-Liang Lin et al., New Didecyloxyphenylene- π Acceptor Alternating Conjugated Copolymers: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Device Applications Macromolecules. 2008, vol. 41, pp. 6952-6959 (Published on Web: 27 August 2008) See the entire document.	1-10
A	Jon E. Carl' et al., Polymer for organic photovoltaics based on 1,5-bis (2-hexyldecyloxy)-naphthalene, thiophene, and benzothiadiazole. Journal of Photonics for Energy. 2011, vol. 1, pp. 011111-1-10. See the entire document.	1-10
☒ 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 "I" 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 19 MAY 2014 (19.05.2014)		Date of mailing of the international search report 20 MAY 2014 (20.05.2014)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/000909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2010-0113218 A	21/10/2010	CN 102396072 A	28/03/2012
		US 2012-0031493 A1	09/02/2012
		WO 2010-120082 A2	21/10/2010
		WO 2010-120082 A3	23/12/2010

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2014/000909

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/12(2006.01)i, C08G 73/06(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i, H01L 51/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/12; H01L 31/0256; H01L 31/042; C08G 73/06; H01L 51/00

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 유기 박막, 태양전지, 고분자, 정공, 관전 변환, 공중합체, 고분자 중합체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	Jon Eggert Carle et al., Low band gap polymers based on 1,4-dialkoxybenzene, thiophene, bithiophene donors and the benzothiadiazole acceptor. Solar Energy Materials & SolarCells. 2010, vol.94, pp.774-780 (Available online 2010.01.15.) 요약, 제775쪽 Chart 1 및 제778쪽 Table 1 참조.	1-3
Y		4-10
Y	KR 10-2010-0113218 A (광주과학기술원) 2010.10.21 청구항 1-22 참조.	4-10
A		1-3
A	Cheng-Liang Liu et al., New Didecyloxyphenylene□ Acceptor Alternating Conjugated Copolymers: Synthesis, Properties, and Optoelectronic Device Applications Macromolecules. 2008, vol.41, pp.6952-6959 (Published on Web:2008.08.27.) 문서 전체 참조.	1-10
A	Jon E. Carl' et al, Polymer for organic photovoltaics based on 1,5-bis (2-hexyldecyloxy)-naphthalene, thiophene, and benzothiadiazole. Journal of Photonics for Energy. 2011, Vol.1, pp.011111-1-10. (Available Online 2011.03.16.) 문서 전체 참조.	1-10

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 05월 19일 (19.05.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 05월 20일 (20.05.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청

(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,

4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김은희

전화번호 +82-42-481-5543



서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/000909

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2010-0113218 A	2010/10/21	CN 102396072 A	2012/03/28
		US 2012-0031493 A1	2012/02/09
		WO 2010-120082 A2	2010/10/21
		WO 2010-120082 A3	2010/12/23

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 29/786 (2006.01)	H O 1 L 31/04	1 6 2
H O 1 L 51/05 (2006.01)	H O 1 L 31/04	1 6 4
H O 1 L 51/30 (2006.01)	H O 1 L 31/04	1 6 6
	H O 1 L 31/04	1 8 2 A
	H O 1 L 29/78	6 1 8 B
	H O 1 L 29/28	1 0 0 A
	H O 1 L 29/28	2 5 0 G

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, T M), EP(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, R S, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, H R, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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

(74)代理人 100165663

弁理士 加藤 光宏

(71)出願人 515351884

ユニスト (ウルサン ナショナル インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジ
ー)

大韓民国, ウルサン 4 4 9 1 9, ユニストーギル, 5 0

(74)代理人 100121382

弁理士 山下 託嗣

(72)発明者 ウー ハン ヨン

大韓民国 6 2 6-7 9 2 キョンサンナムド, ヤンサンシ, ムルグムウプ, シンジューロ
1 6, (バンド ユーボラ アpartment) 1 0 1-2 2 0 1

(72)発明者 キム ジン ヨン

大韓民国 6 8 9-8 5 2 ウルサン, ウルジュグン, ボムソウプ, グヨンロ 1 0 1-7
, (グヨン 2-チャ プルギオ) 5 0 3-7 0 3

(72)発明者 リー ウォン ホー

大韓民国 6 1 7-7 6 6 プサン, ササング, オムグンブクロ 6 2, (オムグンドン,
オムグン ロッテ キャッスル リバー) 1 0 3-2 3 0 3

(72)発明者 ニュエン タン ルアン

大韓民国 6 2 7-7 0 6 キョンサンナムド, ミリヤンシ, サムナンジンウプ, サムナン
ジンロ 1 2 6 8-5 0, プサン ナショナル ユニバーシティ ミリヤン キャンパス ドー
ミトリー

(72)発明者 ウディン モハマド アフサール

大韓民国 6 2 7-7 0 6 キョンサンナムド, ミリヤンシ, サムナンジンウプ, サムナン
ジンロ 1 2 6 8-5 0, プサン ナショナル ユニバーシティ ミリヤン キャンパス ドー
ミトリー

(72)発明者 チョイ ヒョー スン

大韓民国 6 0 7-8 4 2 プサン, ドンナエク, 1 0 0ベンジル, チュンヨルデロ 2 7
, (オンチェンドン ファミリー ヴィレ) 2 0 2

(72)発明者 コー ソ ジン

大韓民国 5 6 0-8 6 0, ジョラブクド, ジョンジュシ, ワンサンク, サムチョンチョ
ンビョン 3-ジル 2 0, (サムチョンドン 1-ガ ホバン レジェンシーヴィル アパー

トメント) 1 0 5 - 1 2 0 6

F ターム(参考) 4J002 CE001 ED056 GP00 GQ00 GQ03

4J032 BA03 BA04 BA12 BA20 BA21 BC03 CG01 CG03

5F110 CC05 CC07 DD05 EE08 FF02 GG05 GG06 GG25 GG42 HK02

5F151 AA11 FA04 FA06