

(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
2024年7月18日(18.07.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/150810 A1

(51) 国際特許分類:

H10K 30/50 (2023.01) H10K 30/85 (2023.01)

H10K 30/30 (2023.01) H10K 30/86 (2023.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/000551

(22) 国際出願日: 2024年1月12日(12.01.2024)

(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 2023-004042 2023年1月13日(13.01.2023) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: ▲ 徳 ▼ 田 桂 也 (TOKUDA, Kaya);

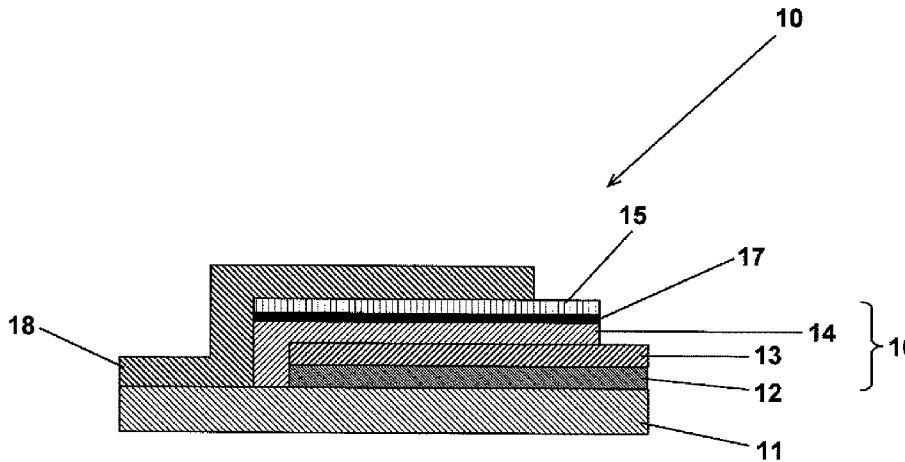
〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 奥山 哲雄 (OKUYAMA, Tetsuo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 松尾 啓介 (MATSUO, Keisuke); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際

特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING DEVICE

(54) 発明の名称: デバイス及びデバイスの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a device in which delamination is prevented between an active layer and a hole transport layer and/or between an active layer and an electron transport layer; and the like. The present invention relates to: a device (10) which comprises a multilayer body (16) that includes an electron transport layer (13), a hole transport layer (15) and an active layer (14) that is disposed between the electron transport layer (13) and the hole transport layer (15), wherein the multilayer body (16) has a silane coupling agent layer between the electron transport layer (13) and the active layer (14) and/or between the hole transport layer (15) and the active layer (14); and the like.

(57) 要約: 本発明は、活性層およびホール輸送層の間ならびに活性層および電子輸送層の間の少なくとも一方で層間剥離が防止されたデバイス等を提供することを目的とする。本発明は、電子輸送層(13)と、ホール輸送層(15)と、前記電子輸送層(13)および前記ホール輸送層(15)の間の活性層(14)とを含む積層体(16)を有するデバイス(10)であって、前記積層体(16)は、前記電子輸送層(13)および前記活性層(14)の間ならびに前記ホール輸送層(15)および前記活性層(14)の間の少なくとも一方にシランカップリング剤層を有するデバイス(10)等に関する。

[続葉有]

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： デバイス及びデバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、デバイス及びデバイスの製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 例えば光電変換素子の機能層として活性層、電子輸送層およびホール輸送層を含む積層体を有するデバイスが知られており（特許文献1）、このデバイスを含む有機薄膜太陽電池等の太陽電池の改良が鋭意進められている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-114424号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 例えば、上記機能層を含む積層体に対して超微粘着の保護フィルムを貼り付け該保護フィルムを剥離する等のハンドリングの際に、活性層およびホール輸送層の間ならびに／あるいは活性層および電子輸送層の間で層間剥離が発生することがある。このような層間剥離が防止されることが望ましい。

[0005] 本発明は、活性層およびホール輸送層の間ならびに活性層および電子輸送層の間の少なくとも一方で、接着性が向上されて層間剥離が防止された、デバイスおよびデバイスの製造方法を提供することを目的とする。好ましい態様において、本発明は、フレキシブルデバイスにおいて、このような接着性の向上のため、折り曲げを繰り返した際のクラックの発生が防止され、かつ発電効率変化が低減され得る、デバイスおよびデバイスの製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成し得た本発明の要旨は、電子輸送層と、ホール輸送層と、前記電子輸送層および前記ホール輸送層の間の活性層とを含む積層体を有す

るデバイスであって、

前記積層体は、前記電子輸送層および前記活性層の間ならびに前記ホール輸送層および前記活性層の間の少なくとも一方にシランカップリング剤層を有する、デバイスである。

[0007] 前記シランカップリング剤層の厚さが1 nm以上50 nm以下であることが好ましい。

[0008] 前記積層体は透明導電層を含み、前記電子輸送層は前記透明導電層および前記活性層の間にあり、前記ホール輸送層および前記活性層の間にシランカップリング剤層が設けられていることが好ましく、

前記積層体は透明導電層を含み、前記ホール輸送層は前記透明導電層および前記活性層の間にあり、前記電子輸送層および前記活性層の間にシランカップリング剤層が設けられていることが好ましい。

[0009] 前記活性層が有機半導体であることが好ましい。

また、デバイスは、基板をさらに有し、前記積層体が前記基板に対して設けられていてもよい。

[0010] 本発明の別態様には、電子輸送層と、活性層と、ホール輸送層とを含むデバイスの製造方法であって、前記電子輸送層を形成する工程と、前記活性層を形成する工程と、前記ホール輸送層を形成する工程と、前記電子輸送層上、前記活性層上、および前記ホール輸送層上の少なくともいずれかにシランカップリング剤層を形成する工程とを含み、前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記電子輸送層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記活性層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記活性層が形成され、前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記活性層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記電子輸送層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記電子輸送層が形成される、あるいは、前記ホール輸送層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記ホール輸送層が形成され、前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記ホール輸送層上にシラン

カップリング剤層が形成される場合、前記活性層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記活性層が形成される、デバイスの製造方法が包含される。

[0011] 前記シランカップリング剤層を形成する工程において、気相法又はスピンコート法が用いられることが好ましい。

[0012] 前記シランカップリング剤層を形成する工程において、厚さが1 nm以上50 nm以下となるようにシランカップリング剤層が形成されることが好ましい。

[0013] 基板を形成する工程をさらに有することが好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、活性層およびホール輸送層の間ならびに活性層および電子輸送層の間の少なくとも一方で、接着性が向上されて層間剥離が防止されるという効果が奏される。好ましい本発明によれば、フレキシブルデバイスにおいて、このような接着性の向上のため、折り曲げを繰り返した際のクラックの発生が防止され、かつ発電効率変化が低減され得るという効果が奏される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係るデバイスを表す図である。

[図2]図2は、本発明の別実施形態に係るデバイスを表す図である。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係るデバイスの製造方法に使用されるシランカップリング剤層の製造装置を表す図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、下記実施の形態に基づき本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施の形態によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、各図面において、便宜上、ハッチングや部材符号等を省略する場合もあるが、かかる場合、明細書や他の図面を参照するものとする。また、図面における種々部材の

寸法は、本発明の特徴の理解に資することを優先しているため、実際の寸法とは異なる場合がある。

[0017] 1. デバイス

図1～2を参照して、デバイスの基本構成を説明する。図1は、本発明の一実施形態に係るデバイス10を表し、図2は、本発明の別実施形態に係るデバイス20を表す。

[0018] 図1の例において、デバイス10は積層体16を含み、積層体16は、電子輸送層13と、ホール輸送層15と、電子輸送層13およびホール輸送層15の間の活性層14とを含む。図2の例において、デバイス20は積層体26を含み、積層体26は、電子輸送層23と、ホール輸送層25と、電子輸送層23およびホール輸送層25の間の活性層24とを含む。

[0019] 積層体16は、電子輸送層13および活性層14の間ならびにホール輸送層15および活性層14の間の少なくとも一方にシランカップリング剤層を有する。積層体16は、電子輸送層13および活性層14の間ならびにホール輸送層15および活性層14の間の両方にシランカップリング剤層を有してもよいし、電子輸送層13および活性層14の間のみにシランカップリング剤層を有してもよく、ホール輸送層15および活性層14の間のみにシランカップリング剤層を有してもよい。図1は、積層体16が、ホール輸送層15および活性層14の間にシランカップリング剤層17を有する場合の例を示す。積層体26は、電子輸送層23および活性層24の間ならびにホール輸送層25および活性層24の間の少なくとも一方にシランカップリング剤層を有する。積層体26は、電子輸送層23および活性層24の間ならびにホール輸送層25および活性層24の間の両方にシランカップリング剤層を有してもよいし、電子輸送層23および活性層24の間のみにシランカップリング剤層を有してもよく、ホール輸送層25および活性層24の間のみにシランカップリング剤層を有してもよい。図2は、積層体26が、電子輸送層23および活性層24の間にシランカップリング剤層27を有する場合の例を示す。このように設けられるシランカップリング剤層（例えばシラン

カップリング剤層 17、27) は、シランカップリング剤から形成される非導電性層であることが好ましい。

[0020] 電子輸送層 13、23、活性層 14、24、ホール輸送層 15、25 の各層を介して電気を取り出すものであるにもかかわらず、電流経路に、例えば非導電層であるシランカップリング剤層 17、27 が設けられる。シランカップリング剤層 17、27 が電子輸送層 13、23 および活性層 14、24 の間ならびにホール輸送層 15、25 および活性層 14、24 の間の少なくとも一方に設けられることにより、層間の接着性が向上して層間剥離の発生を防止できる。また、積層体 16、26 を含むデバイスがフレキシブルである場合、フレキシブルデバイスを曲げて、活性層 14、24 およびホール輸送層 15、25 の間ならびに活性層 14、24 および電子輸送層 13、23 の間の少なくとも一方の接着性が向上して、クラックの発生を防止でき、発電効率変化を低減することができる。

[0021] 前記シランカップリング剤層（例えばシランカップリング剤層 17、27）の厚さは各々、好ましくは 1 nm 以上 50 nm 以下、より好ましくは 3 nm 以上 40 nm 以下、さらに好ましくは 5 nm 以上 30 nm 以下である。

前記シランカップリング剤層の厚さが 1 nm 未満であると、シランカップリング剤層の膜表面が均一ではなく接着力を十分確保できない虞があり、一方、前記シランカップリング剤層の厚さが 50 nm 超であると、シランカップリング剤層が例えば非導電層であるためデバイスの電気特性が低下する虞がある。

シランカップリング剤層の膜厚は、例えばエリプソメトリー法または塗布時のシランカップリング剤溶液濃度と塗布量から計算して求めてもよい。

[0022] シランカップリング剤層の厚さ比率は、電子輸送層、活性層、ホール輸送層、及びシランカップリング剤層から構成される積層体の全厚みに対して、好ましくは 0.3% 以上 30% 以下、より好ましくは 0.5% 以上 20% 以下、さらに好ましくは 0.5% 以上 5% 以下である。

[0023] 前記シランカップリング剤層（例えばシランカップリング剤層 17、27

）に使用されるシランカップリング剤は、例えば、ケイ素原子に、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、（メタ）アクリル基、アミノ基、メルカプト基、ウレイド基、イソシアネート基、イソシアヌレート基等の反応性基と、炭素数1～6のアルコキシ基とが結合したものである。

[0024] アルコキシ基として、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基の炭素数は、好ましくは1～4、より好ましくは1～3である。

ケイ素原子に結合するアルコキシ基の数は、好ましくは1つ以上、より好ましくは2つ以上、さらに好ましくは2つ又は3つ、さらにより好ましくは3つである。

[0025] 反応性基がビニル基であるシランカップリング剤として、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、7-オクテニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0026] 反応性基がアミノ基であるシランカップリング剤として、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-（1, 3-ジメチル-ブチリデン）プロピルアミン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ビニルベンジル）-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、N-2-（アミノエチル）-8-アミノオクチルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェネチルトリメトキシシラン、アミノフェニルアミノメチルフェネチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0027] 反応性基がエポキシ基であるシランカップリング剤として、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシ

プロピルメチルジメトキシシラン、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、8-グリシドキシオクチルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0028] 反応性基がスチリル基であるシランカップリング剤として、p-スチリルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0029] 反応性基が（メタ）アクリル基であるシランカップリング剤として、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、8-メタクリロキシオクチルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0030] 反応性基がウレイド基であるシランカップリング剤として、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0031] 反応性基がメルカプト基であるシランカップリング剤として、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

[0032] 反応性基がイソシアヌレート基であるシランカップリング剤として、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。

[0033] 反応性基がイソシアヌレート基であるシランカップリング剤として、トリス-（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0034] 他のシランカップリング剤としては、ビス（トリエトキシシリルプロピル）テトラスルフィド、n-プロピルトリメトキシシラン、クロロメチルフェネチルトリメトキシシラン、クロロメチルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシランブチルトリクロロシラン、2-シアノエチルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ジアセトキシジメチルシラン、ジエトキシジメチルシラン、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジメトキシメチルフェニ

ルシラン、ドデシルトリクロロシラン、ドデシルトリメトキシシラン、エチルトリクロロシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリクロロシラン、*n*-オクチルトリエトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、トリエトキシエチルシラン、トリエトキシメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシフェニルシラン、ペンチルトリエトキシシラン、ペンチルトリクロロシラン、トリアセトキシメチルシラン、トリクロロヘキシルシラン、トリクロロメチルシラン、トリクロロオクタデシルシラン、トリクロロプロピルシラン、トリクロロテトラデシルシラン、トリメトキシプロピルシラン、アリルトリクロロシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、ジメトキシメチルビニルシラン、トリクロロビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、トリクロロ-2-シアノエチルシラン、ジエトキシ（3-グリシジルオキシプロピル）メチルシラン、3-グリシジルオキシプロピル（ジメトキシ）メチルシラン等を使用することもできる。

[0035] なかでも、1つの分子中、1個のケイ素原子に、反応性基としてエポキシ基又はメルカプト基が結合し、2つ又は3つのアルコキシ基が結合しているシランカップリング剤が好ましく、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等がより好ましく、加水分解性の観点から、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシ基がメトキシ基であるシランカップリング剤がさらに好ましい。

シランカップリング剤層（例えばシランカップリング剤層 17、27）に使用されるシランカップリング剤は、1種であってもよく2種以上を組み合わせてもよい。

[0036] シランカップリング剤は、シランカップリング剤溶液のまま被処理対象面に塗布されてもよく、pH等を調節するため溶剤等を添加してもよい。

[0037] 本発明において、積層体 16 は、透明導電層 12 を含み、電子輸送層 13 は透明導電層 12 および活性層 14 の間にあり、ホール輸送層 15 および活性層 14 の間にシランカップリング剤層 17 が設けられていることが好ましい。

また、積層体 26 は、透明導電層 22 を含み、ホール輸送層 25 は透明導電層 22 および活性層 24 の間にあり、電子輸送層 23 および活性層 24 の間にシランカップリング剤層 27 が設けられていることが好ましい。

シランカップリング剤層 17 は、活性層 14 上に設けられていることが好ましく、活性層 14 上に全面的又は部分的に形成されることが好ましい。シランカップリング剤層 17 と活性層 14 とが接触していることが好ましい。シランカップリング剤層 17 上にホール輸送層 15 が設けられていることが好ましい。シランカップリング剤層 17 とホール輸送層 15 とが接触していることが好ましい。シランカップリング剤層 27 は、活性層 24 上に設けられていることが好ましく、活性層 24 上に全面的又は部分的に形成されることが好ましい。シランカップリング剤層 27 と活性層 24 とが接触していることが好ましい。シランカップリング剤層 27 上に電子輸送層 23 が設けられていることが好ましい。シランカップリング剤層 27 と電子輸送層 23 とが接触していることが好ましい。

[0038] 図 1 は、積層体 16 が、透明導電層 12／電子輸送層 13／活性層 14／シランカップリング剤層 17／ホール輸送層 15 の順の積層構造を有している場合の例を示す。積層体 16 は、ホール輸送層 15／シランカップリング剤層 17／活性層 14／電子輸送層 13／透明導電層 12 の順の積層構造を有していてもよい。図 2 は、積層体 26 が、透明導電層 22／ホール輸送層

25／活性層24／シランカップリング剤層27／電子輸送層23の順の積層構造を有している場合の例を示す。積層体26は、電子輸送層23／シランカップリング剤層27／活性層24／ホール輸送層25／透明導電層22の順の積層構造を有していてもよい。

デバイス10は、例えば基板11および導電層18を含む。積層体16（好ましくは積層体16の透明導電層12）は、基板11に対して設けられていてもよく、ホール輸送層15に対して導電層18が設けられていてもよい。デバイス20は、例えば基板21および導電層28を含む。積層体26（好ましくは積層体26の透明導電層22）は、基板21に対して設けられていてもよく、電子輸送層23に対して導電層28が設けられていてもよい。

[0039] 活性層

活性層14、24は光電変換が行われる層であり、p型半導体化合物とn型半導体化合物を含有することが好ましい。光電変換素子が光を受けると、光が活性層に吸収され、p型半導体化合物とn型半導体化合物との界面で電気が発生し、発生した電気がカソードとアノードから取り出される。カソードとアノードは、透明導電層と導電層に対応する。

[0040] p型半導体化合物とn型半導体化合物としては公知の化合物を用いることができる。p型半導体化合物としては、例えば、ポリチオフェン、ポリフルオレン、ポリフェニレンビニレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアセチレン、ポリアニリン等の共役コポリマー半導体化合物；アルキル基やその他の置換基が置換されたオリゴチオフェン等のコポリマー半導体化合物等が挙げられる。また、2種以上のモノマー単位を共重合させたコポリマー半導体化合物を用いてもよい。

[0041] n型半導体化合物としては、例えば、フラーレンやその誘導体、オクタアザポルフィリン、p型半導体化合物の水素原子をフッ素原子に置換したパーフルオロ体（例えば、パーフルオロペンタセンやパーフルオロフトロシアニン）等が挙げられる。また、n型半導体化合物として、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカ

ルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カルボン酸無水物やそのイミド化物を骨格として含む高分子化合物等を用いることもできる。

[0042] 活性層 14、24 の層構造としては、p 型半導体化合物と n 型半導体化合物とが積層された薄膜積層構造、ならびに、p 型半導体化合物と n 型半導体化合物とが混合した層を有するバルクヘテロ接合構造等が挙げられる。バルクヘテロ接合構造は、p 型半導体化合物と n 型半導体化合物とが混合された層（i 層）を有する。i 層は p 型半導体化合物と n 型半導体化合物とが相分離した構造を有し、相界面でキャリア分離が起こり、生じたキャリア（正孔および電子）が電極まで輸送される。i 層中での p 型半導体化合物と n 型半導体化合物との質量比（p 型半導体化合物／n 型半導体化合物）は、良好な相分離構造を得ることにより光電変換効率を向上させる観点から、0.5 以上が好ましく、より好ましくは 1 以上であり、また、4 以下が好ましく、3 以下がより好ましく、2 以下がさらに好ましい。

[0043] 活性層 14、24 は、p 型半導体化合物と n 型半導体化合物に加え、添加剤を含有してもよい。バルクヘテロ接合型の活性層における p 型半導体化合物と n 型半導体化合物との相分離構造は、光吸収、励起子の生成・拡散、励起子の乖離（キャリア分離）、キャリア輸送等に影響を及ぼすため、相分離構造を最適化することにより、良好な光電変換効率を実現することが期待される。活性層 14、24 に、p 型半導体化合物または n 型半導体化合物と親和性の高い添加剤が含まれることにより、好ましい相分離構造を有する活性層が得られ、光電変換効率が向上しうる。

[0044] 添加剤としては、炭素数 8～20 の脂肪族炭化水素化合物および炭素数 8～20 の芳香族化合物が挙げられる。これらの脂肪族炭化水素化合物および芳香族化合物は置換基を有していてもよい。脂肪族炭化水素化合物が有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、シアノ基、アミノ基、カルバモイル基、カルボニルオキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、芳香族基等が挙げられる。芳香族化合物が有していてもよい置

置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、アミノ基、アミド基、カルボニルオキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、シリル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、芳香族基等が挙げられる。添加剤の好ましい具体例としては、置換基を有していてもよいベンゼン、置換基を有していてもよいナフタレン、置換基を有していてもよいオクタン等が挙げられる。また、置換基としては、ハロゲン原子が特に好ましい。

[0045] 本発明では、高い変換効率を発現する有機薄膜太陽電池等の光電変換素子を得る点から、前記活性層 14、24 が有機半導体であることが好ましく、後述する高分子化合物の p 型半導体化合物および／または後述する高分子化合物の n 型半導体化合物もしくは前記 n 型半導体化合物を含有することがより好ましい。

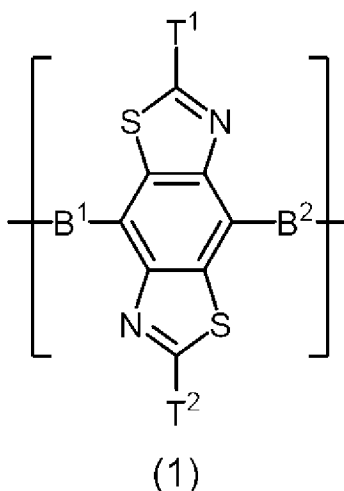
[0046] 高分子化合物の p 型半導体化合物としては、例えば、PDPPBDT、PDPPD TT、PFs、KP115、PCDTBT、DPPT-TT、PDPP2FT、F82T、F8TBT、F8BT、P3HT-Br10、PPP-P3HT、P3HT、PhxSDT-DTZ、PBDTDPP-1、P3DDT、PPDTBT、PPDT2FBT、PBDTDPP-2、PCPDTBT-1、PCPDTBT-2、PBDBT2F (PM6) 等が挙げられる。

[0047] 高分子化合物の n 型半導体化合物としては、例えば、MEH-CN-PPV、F8TBT、PZ1、DCNBT-IDT、P-BNBP-fBT、PF2-DTSi、PDI-V、PYT_M、PJ1-H、N2200、Y6 等が挙げられる。

[0048] 本発明では、活性層 14、24 がベンゾビスチアゾール構造単位を有する高分子化合物を含有していてもよく、具体的には、下記式 (1) で表されるベンゾビスチアゾール構造単位を有する高分子化合物（以下、「高分子化合物 P」と称する）を含有することが好ましい。

[0049]

[化1]



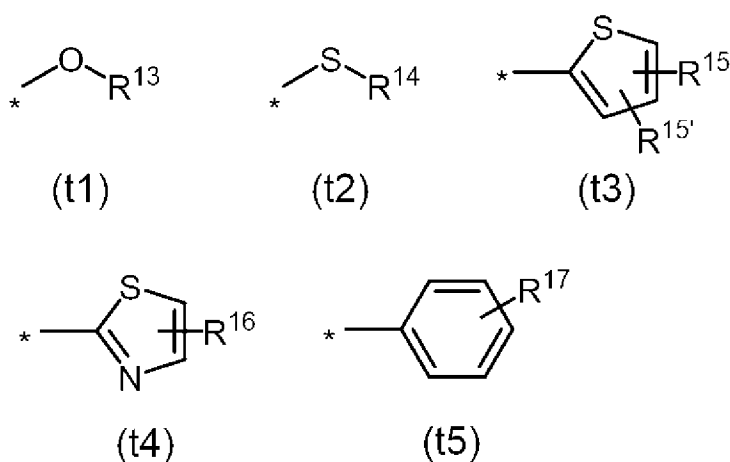
[0050] 上記式(1)中、T¹、T²は、それぞれ独立に、アルコキシ基、チオアルコキシ基、炭化水素基もしくはオルガノシリル基で置換されていてもよいチオフェン環、炭化水素基もしくはオルガノシリル基で置換されていてもよいチアゾール環、または、炭化水素基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、オルガノシリル基、ハロゲン原子、もしくは、トリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。また、B¹、B²は、炭化水素基で置換されていてもよいチオフェン環、炭化水素基で置換されていてもよいチアゾール環、または、エチニレン基を表す。なお、オルガノシリル基は、Si原子に1個以上の炭化水素基が置換した1価の基を意味し、Si原子に置換する炭化水素基の数は、2個以上3個以下であることが好ましく、3個であることがより好ましい。

[0051] 高分子化合物Pはp型半導体化合物の一種であり、式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位を有することにより、HOMO準位を深くしながらバンドギャップを狭めることができ、光電変換効率を高めることができる。

[0052] 式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位では、T¹、T²は互いに同一であっても異なってもよいが、製造が容易である点から、同一であることが好ましい。同様に、B¹、B²は互いに同一であっても異なってもよいが、製造が容易である点から、同一であることが好ましい。

[0053] 式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位において、 T^1 、 T^2 は、それぞれ、下記式(t1)～(t5)で表される基であることが好ましい。具体的には、 T^1 、 T^2 のアルコキシ基としては、下記式(t1)で表される基が好ましく、チオアルコキシ基としては、下記式(t2)で表される基が好ましく、炭化水素基もしくはオルガノシリル基で置換されていてもよいチオフェン環としては下記式(t3)で表される基が好ましく、炭化水素基もしくはオルガノシリル基で置換されていてもよいチアゾール環としては下記式(t4)で表される基が好ましく、炭化水素基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、オルガノシリル基、ハロゲン原子、または、トリフルオロメチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、下記式(t5)で表される基が好ましい。 T^1 、 T^2 が下記式(t1)～(t5)で表される基であると、短波長の光を吸収することができるとともに、高い平面性を有することから効率的に π - π スタッキングが形成されるため、光電変換効率を高めることができる。なお、式(t1)～(t3)で表される基は電子供与性を示し、式(t4)～(t5)で表される基は電子求引性を示す。

[0054] [化2]



[0055] 上記式(t1)～(t5)中、 R^{13} ～ R^{14} は、それぞれ独立に、炭素数6～30の炭化水素基を表す。 R^{15} ～ R^{16} は、それぞれ独立に、炭素数6～30の炭化水素基、または、 $*-Si(R^{18})_3$ で表される基を表す。 $R^{15'}$ は、水素原子、炭素数6～30の炭化水素基、 $*-Si(R^{18})_3$ で表される基を表す。

R¹⁷は、ハロゲン原子、炭素数6～30の炭化水素基、*—O—R¹⁹、*—S—R²⁰、*—Si(R¹⁸)₃、または、*—CF₃を表す。R¹⁸は、それぞれ独立に、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基、または、炭素数6～10の芳香族炭化水素基を表し、複数のR¹⁸は、同一でも異なってもよい。R¹⁹～R²⁰は、炭素数6～30の炭化水素基を表す。各式中の記号★はベンゾビスチアゾールのチアゾール環に結合する結合手を表す。

[0056] 上記式(t 1)～(t 5)において、R¹³～R¹⁷、R¹⁹～R²⁰、R^{15'}の炭素数6～30の炭化水素基としては、分岐を有する炭化水素基であることが好ましく、より好ましくは分岐鎖状飽和炭化水素基である。R¹³～R¹⁷、R¹⁹～R²⁰、R^{15'}の炭化水素基は、分岐を有することにより、有機溶媒への溶解度を上げることができる。R¹³～R¹⁷、R¹⁹～R²⁰、R^{15'}の炭化水素基の炭素数は、好ましくは8～25であり、より好ましくは8～20であり、さらに好ましくは8～16である。

[0057] 上記式(t 1)～(t 5)中、R¹⁵～R¹⁷、R^{15'}の*—Si(R¹⁸)₃で表される基において、R¹⁸の脂肪族炭化水素基の炭素数は、好ましくは1～18であり、より好ましくは1～8である。R¹⁸の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6～8であり、より好ましくは6～7であり、さらに好ましくは6である。R¹⁸の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基が挙げられる。なかでも、R¹⁸としては、脂肪族炭化水素基が好ましく、分岐を有する脂肪族炭化水素基がより好ましく、イソプロピル基がさらに好ましい。複数のR¹⁸は、同一でも異なってもよいが、同一であることが好ましい。R¹⁵～R¹⁷、R^{15'}が*—Si(R¹⁸)₃で表される基であると、高分子化合物Pの有機溶媒への溶解度が向上する。*—Si(R¹⁸)₃で表される基は、なかでも、アルキルシリル基が好ましく、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基がより好ましい。

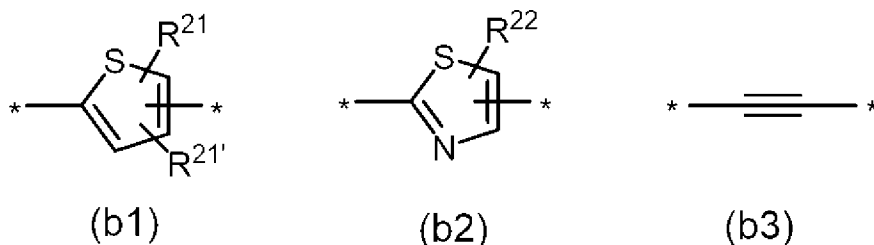
[0058] 上記式(t 5)中、R¹⁷がハロゲン原子である場合、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素のいずれも用いることができる。R¹⁷としては、ハロゲン原子、または*—CF₃が好ましい。

[0059] $R^{15'}$ は、水素原子、または、 R^{15} として例示した炭素数6～30の炭化水素基、もしくは $*-Si(R^{18})_3$ で表される基と同様の基であり、水素原子であることが好ましい。

[0060] T^1 、 T^2 としては、式(1)で表される構造単位全体としての平面性に優れる点から、式(t1)、(t3)、(t5)で表される基がより好ましく、式(t3)で表される基がさらに好ましい。

[0061] 式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位においては、 B^1 、 B^2 が、それぞれ、下記式(b1)～(b3)のいずれかで表される基であることが好ましい。 B^1 、 B^2 が下記式(b1)～(b3)で表される基であると、高分子化合物Pの平面性が良好であり、光電変換効率を高めることができる。

[0062] [化3]



[0063] 上記式(b1)～(b3)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 $R^{21'}$ は、水素原子または炭素数6～30の炭化水素基を表す。各式中の記号★は結合手を表し、特に左側の記号★は、ベンゾビスチアゾール化合物のベンゼン環に結合する結合手を表す。

[0064] R^{21} 、 R^{22} 、 $R^{21'}$ の炭素数6～30の炭化水素基としては、 $R^{13} \sim R^{17}$ 、 $R^{19} \sim R^{20}$ 、 $R^{15'}$ の炭素数6～30の炭化水素基として例示した基を好ましく用いることができる。 R^{21} 、 R^{22} 、 $R^{21'}$ が炭素数6～30の炭化水素基であると、より一層光電変換効率を高められる可能性があるため好ましい。一方、 R^{21} 、 R^{22} 、 $R^{21'}$ が水素原子であると、ドナー－アクセプター型半導体ポリマーの形成が容易となる。

[0065] B^1 、 B^2 としては、式(b1)、(b2)で表される基がより好ましい。 B^1 、 B^2 が式(b1)、(b2)で表される基であると、ベンゾビスチアゾール構造単位中でS原子とN原子の相互作用が生じ、平面性がさらに向上する。

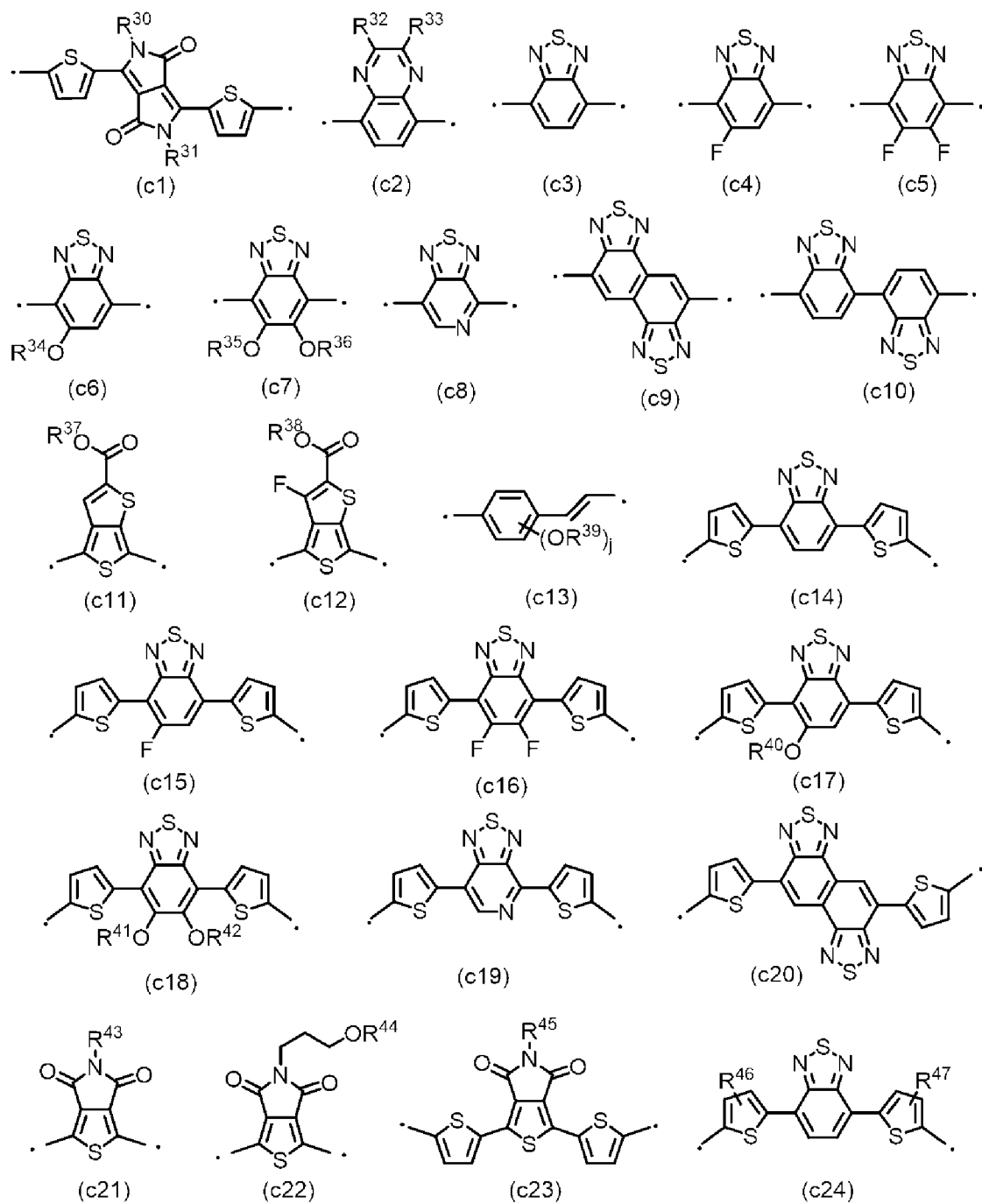
その結果、得られる高分子化合物Pの平面性を高めることができる。

[0066] 高分子化合物Pは、好ましくはドナー-アクセプター型半導体ポリマーであり、従って、高分子化合物Pは、式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位を有するとともに、ドナー性ユニットまたはアクセプター性ユニットを与える特定構造単位を有することが好ましい。ドナー性ユニットは、電子供与性の構造単位を意味し、アクセプター性ユニットは、電子受容性の構造単位を意味する。ドナー-アクセプター型半導体ポリマーは、ドナー性ユニットとアクセプター性ユニットが交互に配置していることが好ましく、従って、ドナー-アクセプター型半導体ポリマーは、式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位と、特定構造単位とが交互に配置した高分子化合物であることが好ましい。高分子化合物Pは、このような構造とすることで、p型半導体化合物として好適に用いることができる。

[0067] 特定構造単位としては、ドナー性ユニットまたはアクセプター性ユニットを与える従来公知の構造単位を用いることができる。具体的には、特定構造単位として、下記式の構造単位を挙げることができ、なかでも式(c1)、(c3)~(c5)、(c7)、(c9)、(c12)、(c21)、(c27)、(c37)、(c42)で表される構造単位が好ましく、式(c1)、(c5)、(c9)、(c21)、(c37)、(c42)で表される構造単位がより好ましい。

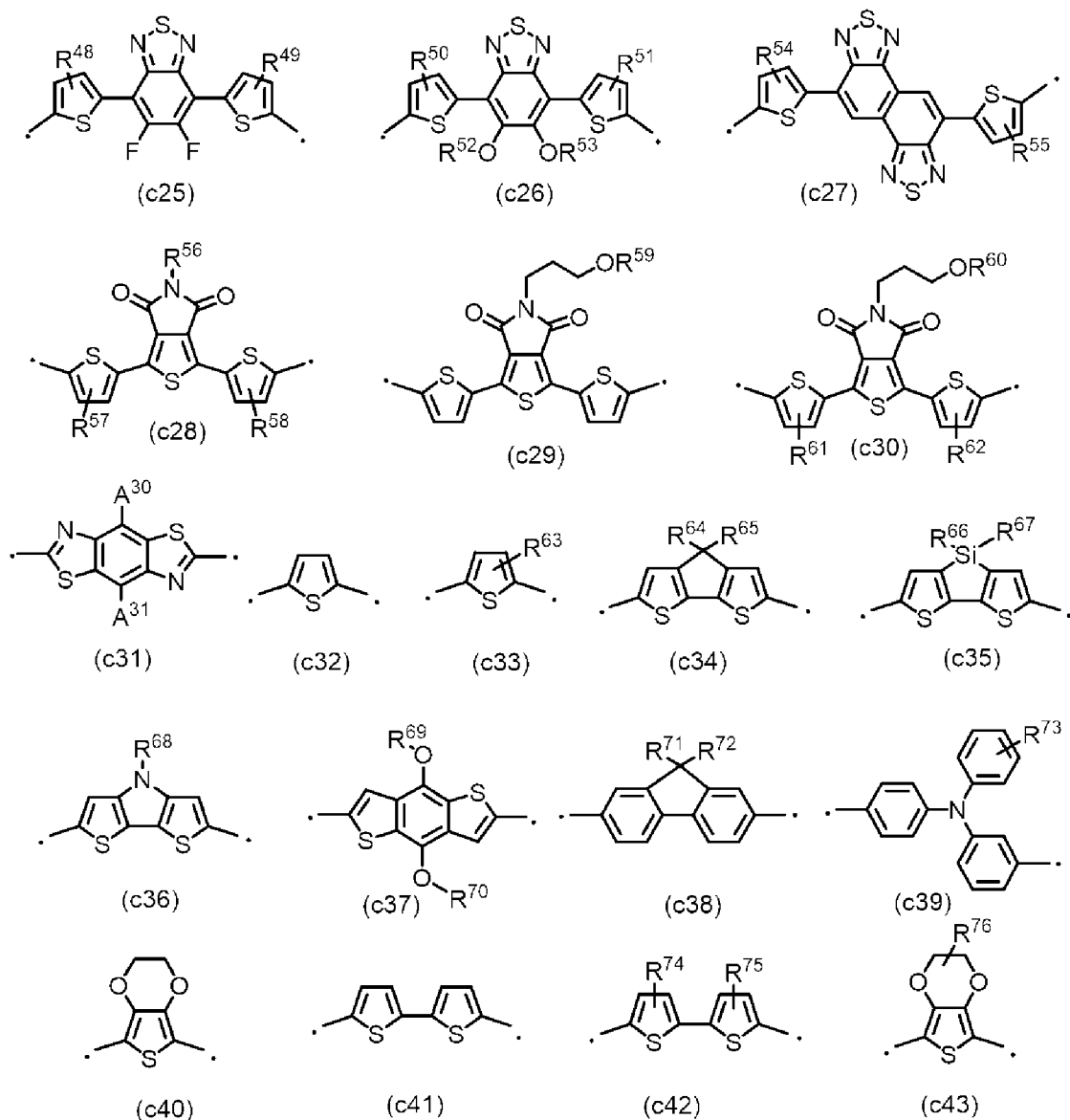
[0068]

[化4]



[0069]

[化5]



[0070] 上記式 (c 1) ~ (c 43) 中、 $R^{30} \sim R^{76}$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数4~30の炭化水素基を表す。 A^{30} 、 A^{31} は、それぞれ独立に、 T^1 、 T^2 と同様の基を表し、 j は1~4の整数を表す。 $\cdot$ は、式(1)で表される構造単位の本 B^1 または本 B^2 に結合する結合手を表すものとする。

[0071] 上記式 (c 1) ~ (c 30) で表される基は、アクセプター性ユニットとして作用する基であり、式 (c 32) ~ (c 43) で表される基は、ドナー性ユニットとして作用する基である。式 (c 31) で表される基は、 A^{30} 、 A^{31} の種類により、アクセプター性ユニットとして作用することもあるれば、ドナ

一性ユニットとして作用することもある。

[0072] 高分子化合物P中の式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位の繰り返し比率は、通常1モル%以上、好ましくは5モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上であり、通常99モル%以下、好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である。

[0073] 高分子化合物P中の特定構造単位の繰り返し比率は、通常1モル%以上、好ましくは5モル%以上、より好ましくは15モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上であり、通常99モル%以下、好ましくは95モル%以下、より好ましくは85モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である。

[0074] 高分子化合物Pにおける、式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位と特定構造単位の配列は、交互、ブロック、ランダム of のいずれでもよい。すなわち、高分子化合物Pは、交互コポリマー、ブロックコポリマー、ランダムコポリマー of のいずれでもよい。好ましくは、式(1)で表されるベンゾビスチアゾール構造単位と特定構造単位は交互に配列している。

[0075] 高分子化合物Pの重量平均分子量および数平均分子量は、2,000以上、500,000以下であることが好ましく、3,000以上、200,000以下がより好ましい。高分子化合物Pの重量平均分子量と数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用い、ポリスチレンを標準試料として作成した校正曲線に基づいて算出することができる。

[0076] 活性層14、24の厚さは、70nm以上が好ましく、90nm以上がより好ましく、100nm以上がさらに好ましく、また1000nm以下が好ましく、750nm以下がより好ましく、500nm以下がさらに好ましい。

[0077] 電子輸送層

電子輸送層13、23は、活性層14、24からカソードへ電子の取り出しを行う層である。電子輸送層13、23の構成材料は、電子取り出しの効

率を向上させる電子輸送性の材料であることが好ましく、有機化合物でも無機化合物でもよいが、無機化合物が好ましい。

[0078] 電子輸送層 13、23 を構成する無機化合物としては金属化合物が好ましく、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等のアルカリ金属の塩や、金属酸化物等が挙げられる。なかでも、アルカリ金属の塩としては、フッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化セシウムのようなフッ化物塩が好ましく、金属酸化物としては、酸化チタン (TiO_x) や酸化亜鉛 (ZnO) のような n 型半導体特性を有する金属酸化物が好ましい。電子輸送層 13、23 を構成する有機化合物としては導電性有機化合物が挙げられ、例えばポリエチレンイミンエトキシレート等が挙げられる。

[0079] 電子輸送層 13、23 の厚さは、0.1 nm 以上が好ましく、0.5 nm 以上がより好ましく、1.0 nm 以上がさらに好ましく、2.0 nm 以上がさらにより好ましく、4.0 nm 以上が特に好ましく、また 100 nm 以下が好ましく、80 nm 以下がより好ましく、60 nm 以下がさらに好ましい。

[0080] ホール輸送層

ホール輸送層 15、25 は、活性層 14、24 からアノードへ正孔の取り出しを行う層である。ホール輸送層 15、25 の構成材料は、正孔取り出しの効率を向上させることが可能な正孔輸送性の材料であれば特に限定されず、導電性有機化合物や金属化合物が挙げられる。

[0081] ホール輸送層 15、25 を構成する導電性有機化合物としては、例えば、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、トリフェニレンジアミン、ポリアニリン等に、スルホン酸および／またはヨウ素等がドーピングされた導電性ポリマー、スルホニル基を置換基として有するポリチオフェン誘導体、アリールアミン等が挙げられる。ホール輸送層 15、25 を構成する金属化合物としては、三酸化モリブデン、五酸化バナジウム、酸化ニッケル等の p 型半導体特性を有する金属酸化物や、金、インジウム、銀、パラジウム等の金属が挙げられる。また、p 型半導体化合物からホール輸送層を形成し

てもよい。これらの中でも、ホール輸送層 15、25 の構成材料としては、スルホン酸をドーピングした導電性ポリマーが好ましく、ポリチオフェン誘導体にポリスチレンスルホン酸をドーピングしたポリ(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)がより好ましく、また、酸化モリブデンや酸化バナジウムなどの金属酸化物が好ましい。

[0082] ホール輸送層 15、25 の厚さは、0.2 nm 以上が好ましく、0.5 nm 以上がより好ましく、1.0 nm 以上がさらに好ましく、2.0 nm 以上がさらに好ましく、4.0 nm 以上が特に好ましく、また 400 nm 以下が好ましく、300 nm 以下がより好ましく、200 nm 以下がさらに好ましく、100 nm 以下がさらに好ましく、70 nm 以下が特に好ましい。

[0083] (透明) 導電層

透明導電層 12、22、導電層 18、28 となり得るカソードとアノードは導電性材料から構成される。

[0084] カソードは、アノードよりも小さい仕事関数を有する導電性材料から構成されることが好ましい。カソードは、活性層 14、24 で発生した電子を取り出す機能を有する。カソードの構成材料としては、例えば、酸化ニッケル、酸化スズ、酸化インジウム、酸化インジウムスズ(ITO)、インジウム-ジルコニウム酸化物(IZO)、酸化チタン、酸化インジウム、酸化亜鉛等の導電性金属酸化物；金、白金、銀、クロム、コバルト等の金属およびその合金等が挙げられる。カソードが透明電極である場合には、ITO、酸化亜鉛または酸化スズ等の透光性がある導電性金属酸化物を用いることが好ましく、特に ITO を用いることが好ましい。

[0085] アノードは、カソードよりも大きい仕事関数を有する導電性材料から構成されることが好ましい。アノードは、活性層で発生した正孔を取り出す機能を有する。アノードの構成材料としては、例えば、白金、金、銀、銅、鉄、スズ、亜鉛、アルミニウム、インジウム、クロム、リチウム、ナトリウム、

カリウム、セシウム、カルシウム、マグネシウム等の金属およびその合金；フッ化リチウムやフッ化セシウム等の無機塩；酸化ニッケル、酸化アルミニウム、酸化リチウム、酸化セシウム等の金属酸化物が挙げられる。また、ホール輸送層の構成材料として酸化亜鉛のような n 型半導体化合物で導電性を有するものを用いる場合は、ITO のように小さい仕事関数を有する材料をアノードの材料として用いてもよい。

[0086] カソードとアノードの厚さは各々、10 nm 以上が好ましく、20 nm 以上がより好ましく、50 nm 以上がさらに好ましく、70 nm 以上がさらにより好ましく、また10 μ m 以下が好ましく、1 μ m 以下がより好ましく、500 nm 以下がさらに好ましく、300 nm 以下がさらにより好ましい。

[0087] 基板

積層体 16、26 は、基板 11、21 に対して形成されることが好ましい。

基板 11、21 の構成材料は特に限定されず、光電変換素子の用途に応じて適宜設定される。基板 11、21 の構成材料としては、例えば、石英、ガラス、サファイア、チタニア等の無機材料；ポリエチレン（例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート）、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリアミド（例えば、ナイロン）、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、フッ素樹脂、塩化ビニル、ポリオレフィン（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン）、セルロース、ポリ塩化ビニリデン、アラミド、ポリフェニレンスルフィド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリノルボルネン、エポキシ樹脂等の有機材料；紙材料；ステンレス、チタン、アルミニウム等の金属に樹脂をコートした複合材料等が挙げられる。

中でも、基板 11、21 は、フレキシブルデバイスの折り曲げによるクラックの発生防止、発電効率変化の低減の観点から、有機材料から構成されることが好ましく、ポリエチレンから構成されることがより好ましく、ポリエチレンテレフタレートから構成されることがさらに好ましい。

[0088] 基板 11、21 の形状としては、例えば、板状、フィルム状、シート状等が挙げられる。基板 11、21 が無機基板の場合は、基板 11、21 の厚さは、0.3 mm 以上が好ましく、0.5 mm 以上がより好ましく、また好ましくは 20 mm 以下、10 mm 以下がより好ましく、1 mm 以下がさらに好ましい。基板 11、21 が樹脂フィルムの場合は、基板 11、21 の厚さは、0.05 mm 以上が好ましく、0.07 mm 以上がより好ましく、また 0.2 mm 以下が好ましく、0.15 mm 以下がより好ましい。

[0089] 本発明において、電子輸送層 13、23 は、酸化チタン (TiO_x) や酸化亜鉛 (ZnO) のような n 型半導体特性を有する金属酸化物で構成されることが好ましく、ホール輸送層 15、25 は、ポリチオフェン誘導体にポリスチレンスルホン酸をドーピングしたポリ (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) で構成されることが好ましく、活性層 14、24 は、ポリ (3-ヘキシルチオフェン (P3HT) 及びフラーレン誘導体の組み合わせ、PM6 及び Y6 の組み合わせであることが好ましく、基板 11、21 は、無機材料又は有機材料であることが好ましく、ガラス又はポリエチレンであることがより好ましい。

[0090] 保護層

本発明のデバイスは、保護層を有していてもよく、保護層は、導電層 (導電層 18、28) に対して設けられてもよい。

[0091] 保護層の材料として、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状オレフィン樹脂、アクリロニトリルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂等のポリエステル樹脂、フェオール樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂等が挙げられる。

[0092] 保護層の厚さは、例えば 0.5 μm 以上、100 μm 以下、好ましくは 1 μm 以上、50 μm 以下、より好ましくは 2 μm 以上、30 μm 以下である。

[0093] 保護層は、可視光を透過するものであることが好ましい。保護層における波長360～830nmの可視光範囲の光透過率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。

[0094] 保護層は、接着層を介して、導電層に対して形成されていてもよい。形成された保護層はそのまま使用されてもよく、保護層及び保護層に設けられる接着層は剥離可能な層であってもよく接着層とは別に剥離層を設けてもよい。すなわち、保護層と導電層との間に、剥離層及び接着層がこの順に設けられている場合、保護層を剥がすと、例えば、導電層側に接着層が残り、当該接着層の接着力により、導電層等に所望の対象（バリア層等）を貼り付けることが可能となる。剥離層を設けることにより、保護層の剥離が容易となり得る。

[0095] 2. デバイスの製造方法

本発明のデバイスの製造方法は、電子輸送層を形成する工程と、活性層を形成する工程と、ホール輸送層を形成する工程と、前記電子輸送層上、前記活性層上、および前記ホール輸送層上の少なくともいずれかにシランカップリング剤層を形成する工程とを含む。シランカップリング剤層を形成する工程において、前記電子輸送層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記活性層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記活性層が形成される。前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記活性層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記電子輸送層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記電子輸送層が形成される、あるいは、前記ホール輸送層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記ホール輸送層が形成される。前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記ホール輸送層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記活性層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記活性層が形成される。これにより、電子輸送層と、活性層と、ホール輸送層と、当該電子輸送層および当該活性層の間ならびに当該ホール輸送層および当該活性層の間の少なくとも一方に設けられた

シランカップリング剤層と、を含むデバイスが製造される。本発明のデバイスの製造方法は、透明導電層を形成する工程、導電層を形成する工程、基板を形成する工程、及び保護層を形成する工程をさらに含んでもよい。

[0096] 基板、透明導電層、電子輸送層、活性層、ホール輸送層、導電層、保護層を形成する工程は、前述した各材料を用い従来公知の塗布方法（例えば、アプリケーション法、バーコート法、スピンコート法、ミスト法、蒸着法）で形成すればよい。

[0097] シランカップリング剤層は、前記シランカップリング剤を含む溶液（シランカップリング剤溶液ともいう）を塗布する方法、気相法（蒸着法ともいう）等を用いて形成すればよい。

[0098] シランカップリング剤溶液を塗布する方法としては、シランカップリング剤をアルコール等の溶剤で希釈した溶液を用いる、スピンコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スリットダイコート法、グラビアコート法、バーコート法、コンマコート法、アプリケーション法、スクリーン印刷法、スプレーコート法等が挙げられる。

[0099] シランカップリング剤溶液を塗布する方法を用いる場合、塗布後に速やかに乾燥し、 $100 \pm 30^{\circ}\text{C}$ 程度で数十秒～10分程度の熱処理を行うことが好ましい。当該熱処理によって、溶剤が除去される。また、シランカップリング剤と被塗布面の表面とが化学反応により結合される。

[0100] シランカップリング剤層を気相法（蒸着法）で形成する場合、被処理面をシランカップリング剤の蒸気に暴露してシランカップリング剤層を形成することが好ましい。

シランカップリング剤の蒸気は、液体状態のシランカップリング剤を 40°C ～シランカップリング剤の沸点程度までの温度に加熱することにより調製することができる。

[0101] シランカップリング剤の沸点は、好ましくは 100°C ～ 250°C の範囲、より好ましくは 100°C ～ 200°C 、さらに好ましくは 100°C ～ 150°C 、さらにより好ましくは 100°C ～ 120°C である。 250°C を超える温度

での加熱は、シランカップリング剤に含まれる有機基で副反応が生じる虞がある。

[0102] シランカップリング剤の塗布は、加圧下、常圧下、減圧下のいずれで行ってもよく、シランカップリング剤の気化を促進する観点から、常圧下又は減圧下で行うことが好ましい。

シランカップリング剤が可燃性液体である場合、密閉容器内、好ましくは容器内を不活性ガスで置換した後にシランカップリング剤を気化させてもよい。

[0103] 被処理面のシランカップリング剤への暴露時間は、例えば20時間以下、好ましくは60分以下、より好ましくは15分以下、さらに好ましくは5分以下、例えば1秒以上、好ましくは5秒以上、より好ましくは10秒以上、さらに好ましくは20秒以上である。

被処理面をシランカップリング剤で暴露する際の温度は、例えば形成されるシランカップリング剤層の厚さに応じて -50°C ～ 200°C で適切に選択すればよい。

[0104] シランカップリング剤で処理された対象物は、好ましくは暴露後に、 70°C ～ 200°C 、より好ましくは 75°C ～ 125°C に加熱される。かかる加熱によって、被処理面の水酸基などと、シランカップリング剤のアルコキシ基などが反応しシランカップリング剤処理が完了する。

[0105] 加熱に要する時間は、例えば10秒以上10分以下である。暴露後の加熱温度が高すぎる場合、暴露後の加熱時間が短すぎる場合、十分な接着強度が得られない虞がある。シランカップリング剤に暴露中の被処理面の温度が 80°C 以上である場合には、暴露後の加熱を省略してもよい。

[0106] 気相法（蒸着法）を用いる場合、被処理面のシランカップリング剤層を形成する面を下向きに保持してシランカップリング剤蒸気に暴露してもよい。シランカップリング剤溶液を塗布する方法では、塗布中又は塗布前後に塗布面が上を向き、作業環境下で異物が被処理面に付着するため、被処理面のシランカップリング剤層を形成する面を下向きにすることで異物の付着を防止

することができる。

[0107] なかでも、前記シランカップリング剤層の形成工程において、気相法又はスピンコート法が用いられることが好ましく、気相法が用いられることがより好ましい。シランカップリング剤層は、活性層とホール輸送層のいずれかの表面に形成してもよく、これらの層の両方の表面に形成してもよいし、活性層と電子輸送層のいずれかの表面に形成してもよく、これらの層の両方の表面に形成してもよいが、活性層の表面に形成されることが好ましい。

[0108] 前記シランカップリング剤層を形成する工程において、厚さが1 nm以上50 nm以下となるようにシランカップリング剤層が形成されることが好ましく、厚さが3 nm以上40 nm以下となるようにシランカップリング剤層が形成されることがより好ましく、厚さが5 nm以上30 nm以下となるようにシランカップリング剤層が形成されることがさらに好ましい。シランカップリング剤層の厚さが1 nm未満であると、シランカップリング剤層の膜表面が均一ではなく接着力を十分確保できない虞があり、一方、前記シランカップリング剤層の厚さが50 nm超であると、シランカップリング剤層が例えば非導電層であるためデバイスの電気特性が低下する虞がある。

[0109] 以下、図3を参照して、シランカップリング剤層の形成方法の一例を説明する。図3は、本発明の一実施形態に係るデバイスの製造方法に使用されるシランカップリング剤層製造装置30を表す図である。以下、シランカップリング剤層製造装置30が有する構成について説明する。処理室（チャンバー）36内に、シランカップリング剤層を形成する被処理対象物37が設置されており、処理室36には、ガス導入口32とシランカップリング剤の蒸気の導入口が接続されている。薬液タンク（シランカップリング剤槽）33の中にシランカップリング剤を入れ、この外側の温水槽（湯煎）34をヒーター35により40℃以上に温める。次いでフローメーター31を介してガス導入口32から薬液タンク33にキャリアガスを供給することにより、温められたシランカップリング剤から発生した蒸気をクリーンドライエアとともに処理室（チャンバー）36に送り、被処理対象物37上にシランカップ

リング剤層を形成する（なお処理室（チャンバー）３６には排気口３８が接続されており、チャンバー３６内を負圧にする）。キャリアガスとしては不活性ガスを用いることが好ましい。例えば、シランカップリング剤層を形成した被処理対象物３７を取り出して加熱することにより、シランカップリング剤層が形成される。

[0110] 本発明のデバイスの製造方法では、基板を形成する工程、透明導電層を形成する工程、電子輸送層を形成する工程、活性層を形成する工程、シランカップリング剤層を形成する工程、ホール輸送層を形成する工程、導電層を形成する工程、保護層を形成する工程の順に行うことが好ましく、基板を形成する工程、透明導電層を形成する工程、ホール輸送層を形成する工程、活性層を形成する工程、シランカップリング剤層を形成する工程、電子輸送層を形成する工程、導電層を形成する工程、保護層を形成する工程の順に行うことも好ましい。

[0111] 本発明のデバイス及びデバイスの製造方法は、有機ＥＬ、有機薄膜トランジスタ、有機薄膜太陽電池等に好適に使用することができる。

[0112] 本願は、２０２３年１月１３日に出願された日本国特許出願第２０２３－００４０４２号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０２３年１月１３日に出願された日本国特許出願第２０２３－００４０４２号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

実施例

[0113] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、前・後記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下においては、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を意味する。

[0114] ホール輸送層、シランカップリング剤層、および電子輸送層は、以下の材料を用いて形成した。

[0115] <ホール輸送層>

ホール輸送層1：Ossila製 Al4083 (PEDOT:PSS、PEDOT:PSS=1:6質量比)

ホール輸送層2：Ossila製 FHC solar (PEDOT:PSS、PEDOT:PSS=1:2.5質量比)

ホール輸送層3：Ossila製 HTL solar (PEDOT:PSS)

[0116] <シランカップリング剤層>

シランカップリング剤層1：信越シリコン製 KBM802 (3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン)

シランカップリング剤層2：信越シリコン製 KBM803 (3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン)

シランカップリング剤層3：信越シリコン製 KBM403 (3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)

シランカップリング剤層4：信越シリコン製 KBM402 (3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン)

[0117] <電子輸送層>

電子輸送層1：ZnO (ゾルゲル法)

電子輸送層2：ZnO (Avantama製 N-11)

[0118] <活性層>

活性層は、以下の活性層溶液A1、A2を用いて形成した。

[0119] <活性層溶液A1の調製>

ポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)(P3HT)、フラーレン誘導体(フロンティアカーボン製E100H)、およびクロロベンゼンを16mg:16mg:1mLの比率で混合した溶液を作製した。

[0120] <活性層溶液A2の調製>

ポリ[(2,6-(4,8-ビス(2-エチルヘキシル-3-フルオロ)チオフェン-2-イル)-ベンゾ[1,2-b:4,5-b']ジチオフェン)-alt-(5,5-(1',3'-ジ-2-チエニル-5',7'-ビ

ス（２－エチルヘキシル）ベンゾ[１’，２’－c：４’，５’－c’]ジチオフェン－４，８－ジオン〕（PM6）、２，２’－（（２Z，２’Z）－（（１2，１3－ビス（２－エチルヘキシル）－３，９－ジウンデシル－１2，１3－ジヒドロ－[１，２，５]チアジアゾロ[３，４－e]チエノ[２’，３’，３’：４’，５’]チエノ[２’，３’：４，５]ピロロ[３，２－g]チエノ[２’，３’：４，５]チエノ[３，２－b]インドール－２，１０－ジイル）ビス（メタニルイリデン））ビス（５，６－ジフルオロ－３－オキソ－２，３－ジヒドロ－１H－インデン－２，１－ジイリデン））ジマロノニトリル（Y6）、およびクロロベンゼンを８．４mg：８．４mg：１mLの比率で混合した溶液を作製した。

[0121] ＜実施例１＞

パターン化透明導電層（ITO、厚さ１５０nm）が成膜された、基板としてのPETフィルム（１００mm×１００mm、厚さ１００μm）を、イソプロピルアルコールを染み込ませたベンコット（登録商標）、クリーンドライエアで乾燥させた後、UV／O₃処理を実施した。

次に、透明導電層を形成したPETフィルム基板の上にギャップ３μmのアプリケーターを用いて電子輸送層２のZnO溶液を塗布し、ホットプレート上で１１０℃で３０分間加熱した（電子輸送層 厚さ５０nm）。

さらに、電子輸送層２が成膜されたフィルム基板の上に、塗工ギャップが３μmとなるように活性層溶液A１を塗工し、１１０℃で１５分間加熱した（活性層 厚さ２００nm）。次いで、得られた活性層へのシランカップリング剤の塗布を行った（シランカップリング剤層 厚さ１０nm、電子輸送層、活性層、ホール輸送層、及びシランカップリング剤層から構成される積層体の厚さに対する比率２％）。シランカップリング剤の塗布方法は、図３に示す製造装置を用いて行った。容量１Lの薬液タンク３３の中にシランカップリング剤層４である３－グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン１５０gを入れて、この外側の湯煎３４を４３℃に温めた。そして出てくる蒸気をクリーンドライエアとともに処理室３６に送った。ガス流量は２５L

／min、基板温度は24℃とした。クリーンドライエアの温度は23℃、湿度は1.2%RHであった。排気は負圧の排気口に接続したため、処理室36は10Pa程度の負圧となっていることを差圧計によって確認した。3分間処理を行った後、被処理対象物37とシランカップリング剤層の積層体を取り出し、100℃のホットプレートで2分間加熱した。その後、3μmの塗工ギャップでホール輸送層3のPEDOT:PSSの溶液を塗工し、100℃で10分間加熱した（ホール輸送層 厚さ200nm）。この積層体にパターン化された銀（導電層）を90nmの厚みとなるように真空蒸着した。

[0122] <実施例2>

基板をガラスとしたこと以外、すなわち、パターン化透明導電層（ITO：厚さ150nm）が成膜されたガラス基板（100mm×100mm、厚さ0.7mm）を、イソプロピルアルコールを用いて超音波洗浄し、クリーンドライエアで乾燥させた後、UV/O₃処理を実施して用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

[0123] <実施例3>

透明導電層（ITO：厚さ150nm）付ガラス基板の透明導電層面に電子輸送層2のZnO溶液を滴下し、1500rpm45秒の条件で塗布を行った（電子輸送層、厚さ50nm）。この基板を140℃のホットプレートで10分間加熱した。

電子輸送層2が成膜されたガラス基板の上に、活性層溶液A1を1000rpm45秒の条件でスピコート塗布した（活性層、厚さ200nm）。当該塗布後の基板を110℃のホットプレートで15分間加熱した。その後、実施例1と同様にシランカップリング剤層4の3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランを塗布、加熱し（シランカップリング剤層 厚さ5nm、電子輸送層、活性層、ホール輸送層、及びシランカップリング剤層から構成される積層体の厚さに対する比率1%）、その上にホール輸送層3のPEDOT:PSS溶液を滴下し、1000rpm30秒の条件でスピコ

ートし、 100°C で10分間加熱した（ホール輸送層 厚さ 200 nm ）。この積層体にパターン化された銀（導電層）を 90 nm の厚みとなるように真空蒸着した。

[0124] <実施例4>

電子輸送層として電子輸送層1を用いたこと以外、すなわち、酢酸亜鉛二無水物、無水エタノール、エタノールアミンを $33\text{ mg} : 1500\text{ }\mu\text{L} : 9\text{ }\mu\text{L}$ の比率で混合し、 70°C で2時間加熱攪拌することで前駆体溶液1を得、この液を透明導電層上に滴下し、 900 rpm 30秒の条件でスピコート後（電子輸送層、厚さ 50 nm ）、ホットプレート上で 110°C で30分間加熱したこと以外は実施例3と同様に行った。

[0125] <実施例5>

実施例3と同様に活性層溶液A1が成膜された基板を準備した。この基板に0.1%の濃度でシランカップリング剤層4の3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランをイソプロプルアルコールに溶解させたものを滴下し、 3000 rpm 15秒の条件でスピコートした（シランカップリング剤層 厚さ 10 nm 、電子輸送層、活性層、ホール輸送層、及びシランカップリング剤層から構成される積層体の厚さに対する比率2%）。 100°C のホットプレートで2分間加熱し、その上にホール輸送層3のPEDOT:PSS溶液を滴下し、 1000 rpm 30秒の条件でスピコートし、 100°C で10分間加熱した（ホール輸送層 厚さ 200 nm ）。この積層体にパターン化された銀（導電層）を 90 nm の厚みとなるように真空蒸着した。

[0126] <実施例6>

ホール輸送層としてホール輸送層1を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

[0127] <実施例7>

ホール輸送層としてホール輸送層2を用いたこと以外は実施例1と同様に行った。

[0128] <実施例8>

シランカップリング剤としてシランカップリング剤層 1 の 3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

[0129] <実施例 9>

シランカップリング剤としてシランカップリング剤層 2 の 3-メルカプトプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

[0130] <実施例 10>

シランカップリング剤としてシランカップリング剤層 3 の 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

[0131] <実施例 11>

活性層溶液として A 2 を用いたこと以外は実施例 1 と同様に行った。

[0132] <比較例 1>

シランカップリング剤を塗布しないこと以外は実施例 1 と同様に行った。

[0133] <比較例 2>

シランカップリング剤を塗布しないこと以外は実施例 2 と同様に行った。

[0134] <比較例 3>

シランカップリング剤を塗布しないこと以外は実施例 11 と同様に行った。

[0135] <評価 1：層間剥離の有無の評価>

作製したデバイスの銀電極がない場所について、ディスポメスを用いて膜を削り取った。膜が除去された部分について、白色干渉顕微鏡（日立ハイテク VS1800、倍率 110 倍）にて観察を行った。1 サンプルにつき 20 点の観察を行い、ホール輸送層と活性層が剥離している場合は×、剥離していない場合は○として評価した。結果を表 1 及び 2 に示す。

[0136] <評価 2：折り曲げによるクラック数評価>

当該評価は、PET フィルム基板を用いた場合のみで実施した。基板の受光面側がコアと接するように、2.5 インチコア（外径 87 mm）に沿わせ

て曲げる、平面に戻すという操作をグローブボックス内で10回繰り返した。このサンプルの非受光面を白色干渉顕微鏡（日立ハイテクVS1800、倍率10倍）で観察し、表面のクラックの有無で評価した。観察は1つの基板に付き30点で実施し、評価は以下のようにした。結果を表1及び2に示す。

クラック数

0～2個：○、3～5個：△、6個以上：×

[0137] <評価3：折り曲げによる発電効率変化の評価>

得られたデバイスについて分光計器株式会社製OTENTO-SUN IIを用いて発電性能測定を実施した。測定前にS-500BK Si系フォトダイオード検知器を用いて校正を実施した。得られた太陽電池の発電エリアをマスクし、2mm×2mmの面積に光を照射し、測定を行った。その後、評価2と同様に曲げを実施し、再度発電性能測定を実施した。結果を表1及び2に示す。

[0138] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
基板	PET	ガラス	ガラス	ガラス	ガラス	PET	PET
シランカップ リング剤層以外の 塗布方法	バーコート	バーコート	スピンコート	スピンコート	スピンコート	バーコート	バーコート
電子輸送層	電子 輸送層 2	電子 輸送層 2	電子 輸送層 2	電子 輸送層 1	電子 輸送層 2	電子 輸送層 2	電子 輸送層 2
活性層	活性層 1	活性層 1	活性層 1	活性層 1	活性層 1	活性層 1	活性層 1
ホール輸送層	ホール 輸送層 3	ホール 輸送層 3	ホール 輸送層 3	ホール 輸送層 3	ホール 輸送層 3	ホール 輸送層 1	ホール 輸送層 2
シランカップ リング剤層	シラン カップ リング剤4	シラン カップ リング剤4	シラン カップ リング剤4	シラン カップ リング剤4	シラン カップ リング剤4	シラン カップ リング剤4	シラン カップ リング剤4
シランカップ リング剤塗布方法	気相法	気相法	気相法	気相法	スピン コート法	気相法	気相法
層間剥離	○	○	○	○	○	○	○
クラック発生	○	-	-	-	-	△	△
電流電圧： 発電効率の変化率 (%)	-0.7	-	-	-	-	-2.1	-1.9

[0139] [表2]

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3
基板	PET	PET	PET	PET	PET	ガラス	PET
シランカップリング剤層以外の塗布方法	バーコート	バーコート	バーコート	バーコート	バーコート	バーコート	バーコート
電子輸送層	電子輸送層2	電子輸送層2	電子輸送層2	電子輸送層2	電子輸送層2	電子輸送層2	電子輸送層2
活性層	活性層1	活性層1	活性層1	活性層2	活性層1	活性層1	活性層2
ホール輸送層	ホール輸送層3	ホール輸送層3	ホール輸送層3	ホール輸送層3	ホール輸送層3	ホール輸送層3	ホール輸送層3
シランカップリング剤層	シランカップリング剤1	シランカップリング剤2	シランカップリング剤3	シランカップリング剤4	なし	なし	なし
シランカップリング剤塗布方法	気相法	気相法	気相法	気相法	なし	なし	なし
層間剥離	○	○	○	○	×	×	×
クラック発生	○	○	○	○	×	-	×
電流電圧： 発電効率の変化率 (%)	-0.8	-0.7	-0.5	-1.1	-78.2	-	-67.7

符号の説明

[0140] 10、20：デバイス

11、21：基板

12、22：透明導電層

13、23：電子輸送層

14、24：活性層

15、25：ホール輸送層

16、26：積層体

17、27：シランカップリング剤層

18、28：導電層

30：シランカップリング剤層製造装置

31：フローメーター

32：ガス導入口

３３：薬液タンク（シランカップリング剤槽）

３４：温水槽（湯煎）

３５：ヒーター

３６：処理室（チャンバー）

３７：被処理対象物

３８：排気口

請求の範囲

- [請求項1] 電子輸送層と、ホール輸送層と、前記電子輸送層および前記ホール輸送層の間の活性層とを含む積層体を有するデバイスであって、
前記積層体は、前記電子輸送層および前記活性層の間ならびに前記ホール輸送層および前記活性層の間の少なくとも一方にシランカップリング剤層を有する、デバイス。
- [請求項2] 前記シランカップリング剤層の厚さが1 nm以上50 nm以下である、請求項1に記載のデバイス。
- [請求項3] 前記積層体は透明導電層を含み、前記電子輸送層は前記透明導電層および前記活性層の間にあり、
前記ホール輸送層および前記活性層の間にシランカップリング剤層が設けられている、請求項1または2に記載のデバイス。
- [請求項4] 前記積層体は透明導電層を含み、前記ホール輸送層は前記透明導電層および前記活性層の間にあり、
前記電子輸送層および前記活性層の間にシランカップリング剤層が設けられている、請求項1または2に記載のデバイス。
- [請求項5] 前記活性層が有機半導体である、請求項1または2に記載のデバイス。
- [請求項6] 基板をさらに有し、前記積層体が前記基板に対して設けられている、請求項1または2に記載のデバイス。
- [請求項7] 電子輸送層と、活性層と、ホール輸送層とを含むデバイスの製造方法であって、
前記電子輸送層を形成する工程と、
前記活性層を形成する工程と、
前記ホール輸送層を形成する工程と、
前記電子輸送層上、前記活性層上、および前記ホール輸送層上の少なくともいずれかにシランカップリング剤層を形成する工程とを含み、
、

前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記電子輸送層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記活性層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記活性層が形成され、

前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記活性層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記電子輸送層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記電子輸送層が形成される、あるいは、前記ホール輸送層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記ホール輸送層が形成され、

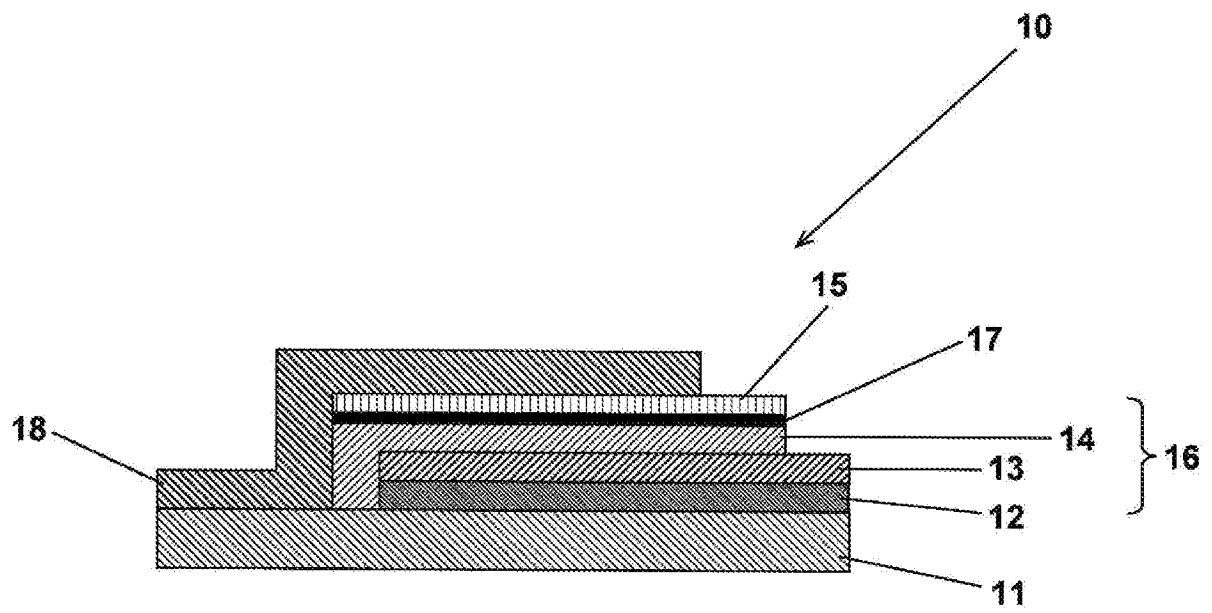
前記シランカップリング剤層を形成する工程において、前記ホール輸送層上にシランカップリング剤層が形成される場合、前記活性層を形成する工程において当該シランカップリング剤層上に前記活性層が形成される、製造方法。

[請求項8] 前記シランカップリング剤層を形成する工程において、気相法又はスピンコート法が用いられる、請求項7に記載の製造方法。

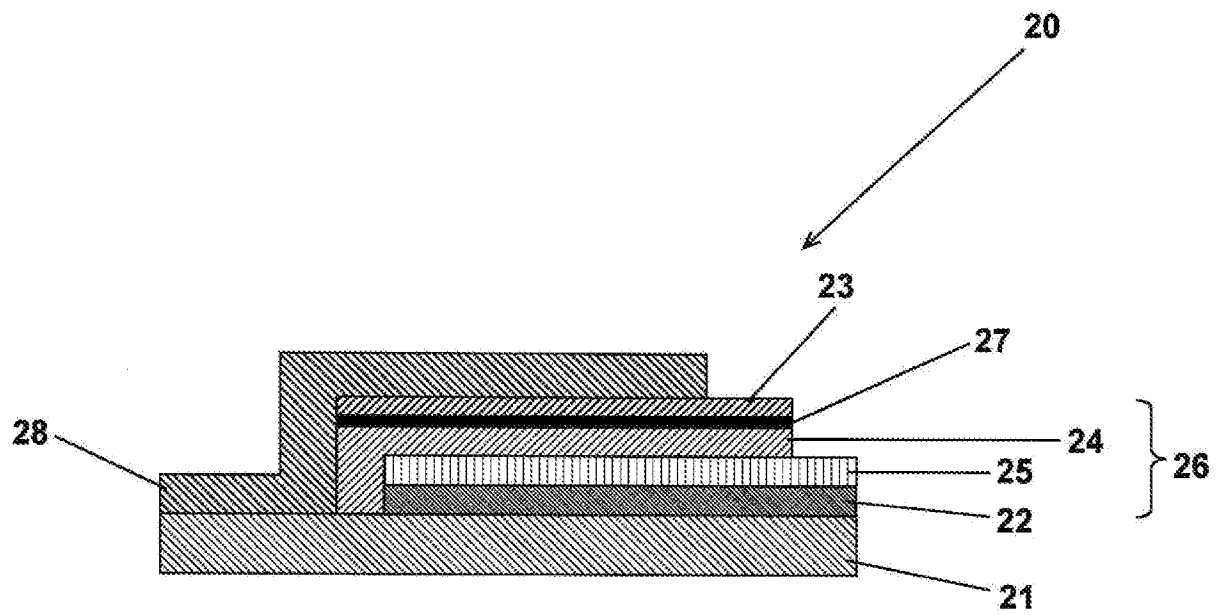
[請求項9] 前記シランカップリング剤層を形成する工程において、厚さが1 nm以上50 nm以下となるようにシランカップリング剤層が形成される、請求項7または8に記載の製造方法。

[請求項10] 基板を形成する工程をさらに有する、請求項7または8に記載の製造方法。

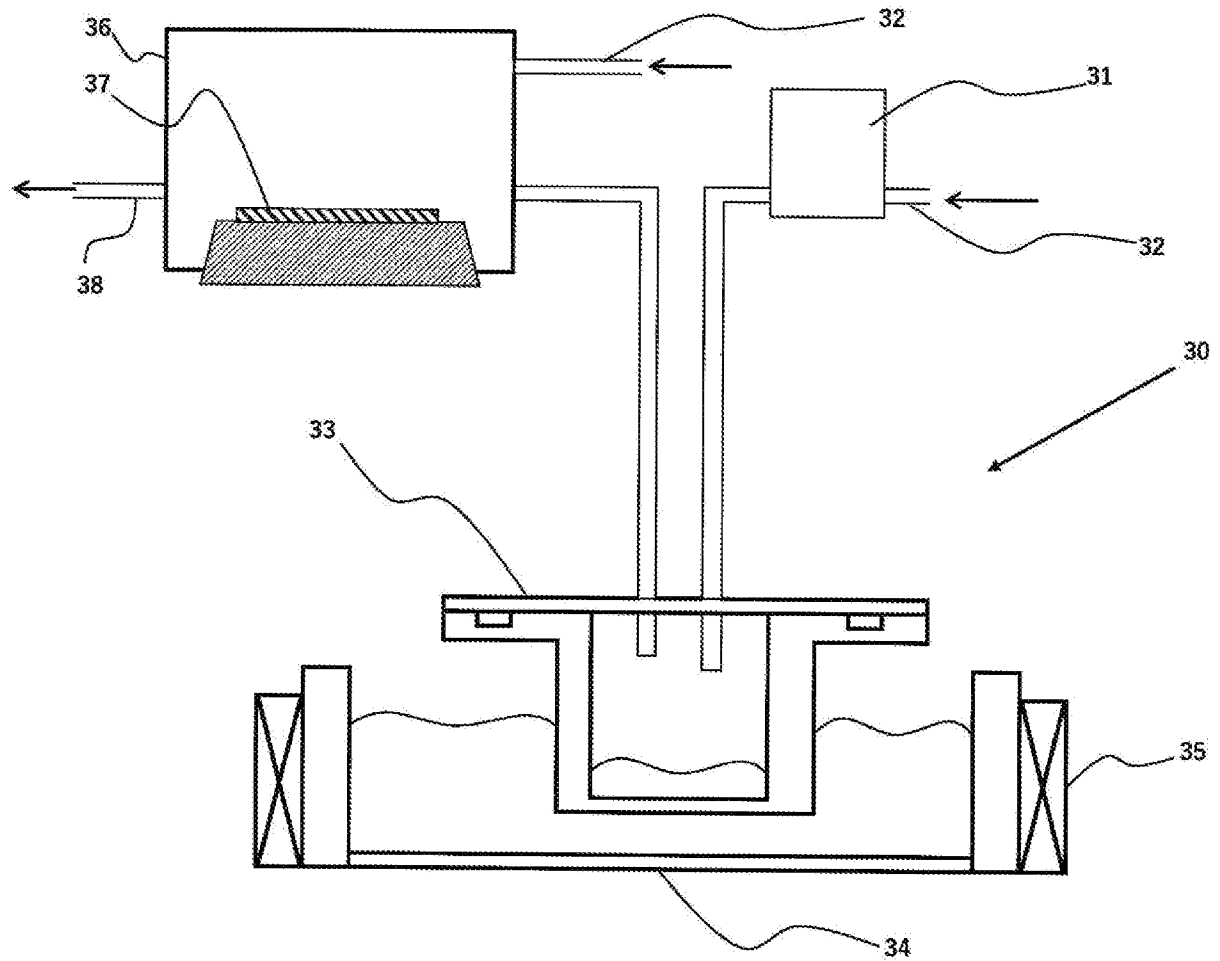
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/000551

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H10K 30/50 (2023.01)i; H10K 30/30 (2023.01)i; H10K 30/85 (2023.01)i; H10K 30/86 (2023.01)i FI: H10K30/50; H10K30/30; H10K30/85; H10K30/86 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) H10K30/00-99/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2022-123708 A (CITIZEN WATCH CO., LTD.) 24 August 2022 (2022-08-24) paragraphs [0010], [0012], [0014], [0020], [0021], [0026], [0038], [0052], fig. 1	1-2, 4-10 3
X	JP 2022-38165 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 10 March 2022 (2022-03-10) paragraphs [0004], [0009], [0011], [0013], [0016]-[0019], [0021], [0022], [0026], [0027], fig. 1	1-10
A	JP 2008-244258 A (KYOCERA CORPORATION) 09 October 2008 (2008-10-09) entire text, all drawings	1-10
A	CN 115581078 A (SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY) 06 January 2023 (2023-01-06) entire text, all drawings	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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 05 March 2024		Date of mailing of the international search report 26 March 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/000551

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2022-123708	A	24 August 2022	(Family: none)	
JP	2022-38165	A	10 March 2022	US 2022/0069224 A1 paragraphs [0005], [0017], [0019], [0021], [0024]-[0027], [0029], [0030], [0034], [0035], fig. 1	
JP	2008-244258	A	09 October 2008	(Family: none)	
CN	115581078	A	06 January 2023	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H10K 30/50(2023.01)i; H10K 30/30(2023.01)i; H10K 30/85(2023.01)i; H10K 30/86(2023.01)i

FI: H10K30/50; H10K30/30; H10K30/85; H10K30/86

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））

H10K30/00-99/00

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1971-2024年

日本国実用新案登録公報1996-2024年

日本国登録実用新案公報1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2022-123708 A（シチズン時計株式会社）24.08.2022（2022-08-24） 段落 [0010]、[0012]、[0014]、[0020] - [0021]、[0026]、[0038]、[0052] 及び図1	1-2, 4-10
A		3
X	JP 2022-38165 A（シャープ株式会社）10.03.2022（2022-03-10） 段落 [0004]、[0009]、[0011]、[0013]、[0016] - [0019]、[0021] - [0022]、[0026] - [0027] 及び図1	1-10
A	JP 2008-244258 A（京セラ株式会社）09.10.2008（2008-10-09） 全文、全図	1-10
A	CN 115581078 A（SOUTHWEST PETROLEUM UNIVERSITY）06.01.2023（2023-01-06） 全文、全図	1-10

☐ 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、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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抵触するものではなく、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05.03.2024

国際調査報告の発送日26.03.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)

〒100-8915

日本国

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

桂城 厚 2K 1764

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/000551

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2022-123708	A	24.08.2022	(ファミリーなし)	
JP	2022-38165	A	10.03.2022	US 2022/0069224 A1 段落 [0005]、[0017]、[0019]、 [0021]、[0024] – [0027]、[0029] – [0030]、 [0034] – [0035] 及び図1	
JP	2008-244258	A	09.10.2008	(ファミリーなし)	
CN	115581078	A	06.01.2023	(ファミリーなし)	