(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
2010 年 1 月 7 日(07.01.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/001984 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 31/10 (2006.01) *H01L 51/42* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/062172

(22) 国際出願日: 2009 年 6 月 26 日(26.06.2009)

(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 2008-170240 2008 年 6 月 30 日(30.06.2008) JP
特願 2009-006349 2009 年 1 月 15 日(15.01.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 上谷保則 (UETANI, Yasunori) [JP/JP]; 〒3050045 茨城県つくば市梅園２－１３－１－２－３０１ Ibaraki (JP). 野口公信 (NOGUCHI, Takanobu) [JP/JP]; 〒3050065 茨城県つくば市南中妻３７０－４９ Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

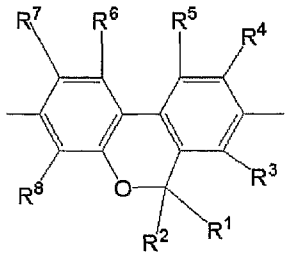
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

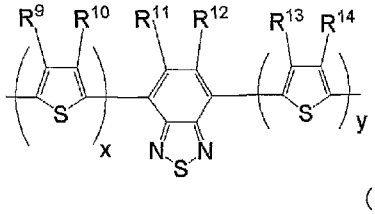
[続葉有]

(54) **Title**: ORGANIC PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 有機光電変換素子



（１）



（２）

(57) **Abstract**: An organic photoelectric conversion element having a pair of electrodes and a functional layer arranged between the electrodes, wherein the functional layer contains an electron-accepting compound and a polymer having a repeating unit which is composed of a structure represented by formula (1) and a structure represented by formula (2). (In formula (1), R^1-R^8 may be the same or different, and each represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group or an optionally substituted aryl group, and a hydrogen atom contained in those groups may be substituted by a fluorine atom.) (In formula (2), R^9-R^{14} may be the same or different, and each represents a hydrogen atom, an alkyl group, an alkoxy group or an optionally substituted aryl group, and a hydrogen atom contained in those groups may be substituted by a fluorine atom; x and y may be the same or different, and each represents 1 or 2; and when there are a plurality of R^9's, R^{10}'s, R^{13}'s or R^{14}'s, the R^9's, R^{10}'s, R^{13}'s or R^{14}'s may be the same as or different from each other, respectively.)

(57) 要約: 一対の電極と、該電極間に機能層を有し、該機能層が電子受容性化合物と、式（１）で表される構造及び式（２）で表される構造からなる繰り返し単位を含む重合体とを有する有機光電変換素子。（式（１）中、R^1～R^8は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換 されていてもよい。（式（２）中、R^9～R^{14}は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ｘ、ｙは、同一でも相異なっていてもよく、１又は２である。R^9、R^{10}、R^{13}、R^{14}が、各々、複数個存在する場合には、それらは、同一であっても相異なっていてもよい。）

WO 2010/001984 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

有機光電変換素子

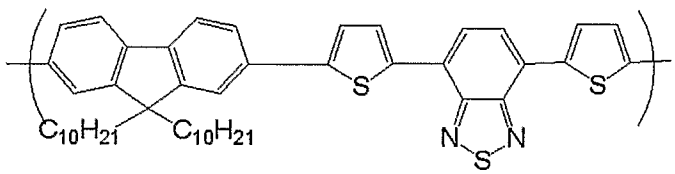
技術分野

本発明は、有機光電変換素子に関する。

背景技術

電荷（電子、ホール）輸送性を有する有機半導体材料は、有機光電変換素子（有機太陽電池、光センサー等）への応用が期待されており、素子の諸特性を向上させるために、様々な有機半導体材料である重合体を含む有機光電変換素子が検討されている。

具体的には、下式に示されるフルオレンジイル基とベンゾチアジアゾールジイル基からなるポリフルオレン共重合体を含む層を有する有機光電変換素子知られている（Applied Physics Letters Vol.90, No.14 143506 (2007)）。



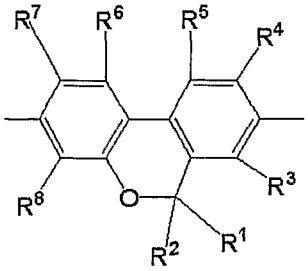
発明の開示

しかし、上記有機光電変換素子の光電変換効率は、必ずしも高くなかった。

本発明の目的は、光電変換効率が高い有機光電変換素子を提供することである。

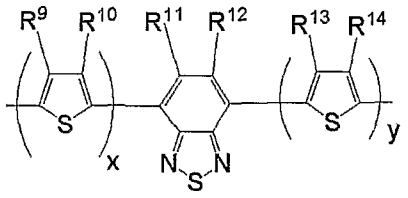
本発明は第一に、一対の電極と、該電極間に機能層を有し、該機能層が電子受容性化合物と重合体とを有し、該重合体が式（１）で表される構造

と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む有機光電変換素子を提供する。



（１）

（式中、R^1～R^8は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）

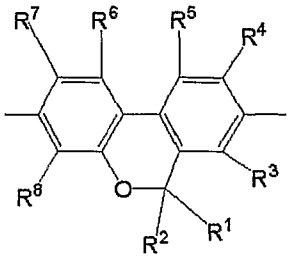


（２）

（式中、R^9～R^{14}は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ｘ、ｙは、同一でも相異なっていてもよく、１又は２である。R^9、R^{10}、R^{13}、R^{14}が、各々、複数個存在する場合には、それらは、同一であっても相異なっていてもよい。）

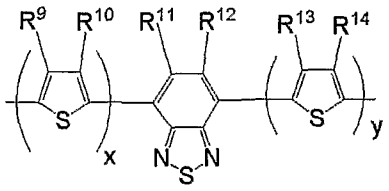
本発明は第二に、機能層における該電子受容性化合物の割合が、重合体１００重量部に対して、１０～１０００重量部である前記有機光電変換素子を提供する。

本発明は第三に、一対の電極と、該電極間に機能層と有機層とを有し、該有機層が電子受容性化合物を有し、該機能層が式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体を有し、該有機層と該機能層が接している有機光電変換素子を提供する。



（１）

（式中、R^1～R^8は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）



（２）

（式中、R^9～R^{14}は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ｘ、ｙは、同一でも相異なっていてもよく、１又は２である。R^9、R^{10}、R^{13}、R^{14}が、各々、複数個存在する場合には、それらは、同一であっても相異なっていてもよい。）

本発明は第四に、電子受容性化合物が、フラーレン誘導体である前記有機光電変換素を提供する。

発明を実施するための形態

以下、本発明を詳細に説明する。

＜重合体＞

本発明に用いられる重合体は、式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む。

・式（１）で表される構造

式（１）中、R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8は、同一でも相異なっていてもよく、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。

R^1、R^2、R^3、R^4、R^5、R^6、R^7及びR^8がアルキル基又はアルコキシ基である場合、重合体の溶媒への溶解性の観点からは、炭素数が１～２０であることが好ましく、炭素数が２～１８であることがより好ましく、３～１２であることがさらに好ましい。

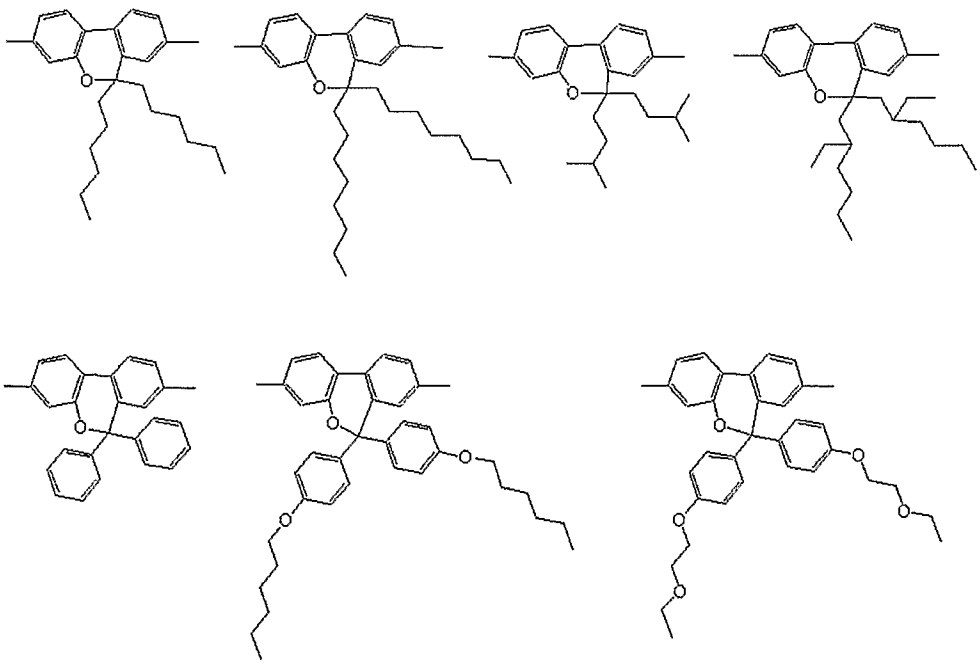
R^1～R^8で表されるアルキル基は、炭素数が１～２０であることが好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、イソオクチル基、ｎ－デシル基、ｎ－ドデシル基、ｎ－ペンタデシル基、ｎ－オクタデシル基等が挙げられる。アルキル基は、一部又は全部の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

R^1～R^8で表されるアルコキシ基は、炭素数が１～２０であることが好ましい。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ｉ－プロピルオキシ基、ブトキシ基、ｉ－ブトキシ基、ｓ

ーブトキシ基、ｔーブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、２ーエチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、３，７ージメチルオクチルオキシ基等が挙げられる。アルコキシ基は、一部又は全部の水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。

R^1～R^8で表される置換基を有していてもよいアリール基は、炭素数が６～６０であることが好ましく、６～３０であることがより好ましい。アリール基としては、例えば、フェニル基、１ーナフチル基、２ーナフチル基等が挙げられる。アリール基が有する置換基としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

式（１）で表される構造の具体例としては、例えば、以下の構造が挙げられる。



本発明に用いられる重合体は、式（１）で表される構造を１種含んでい

ても２種以上含んでいてもよい。

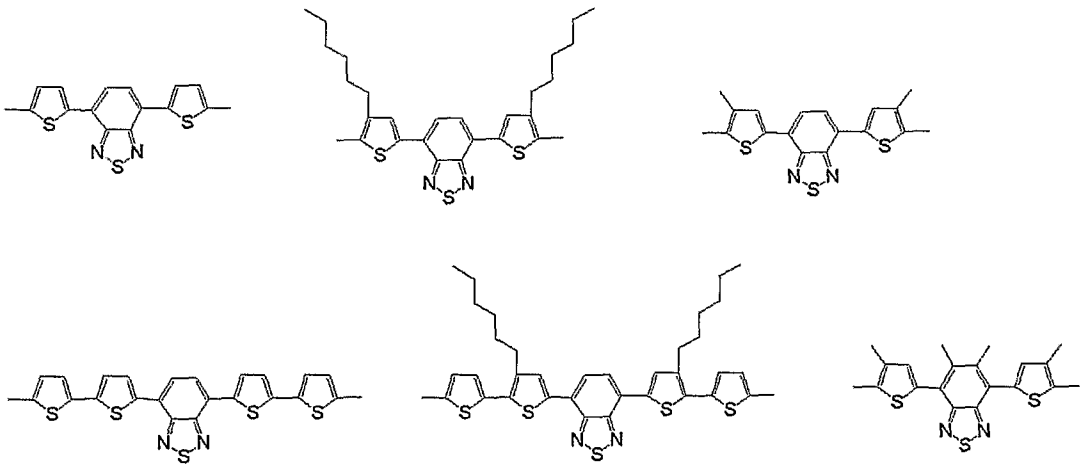
・式（２）で表される構造

式（２）中、R^9～R^{14}で表されるアルキル基の例としては、前述のR^1で表されるアルキル基と同様の基が挙げられる。

式（２）中、R^9～R^{14}で表されるアルコキシ基の例としては、前述のR^1で表されるアルコキシ基と同様の基が挙げられる。

式（２）中、R^9～R^{14}で表される置換基を有していてもよいアリール基の例としては、前述のR^1で表される置換基を有していてもよいアリール基と同様の基が挙げられる。

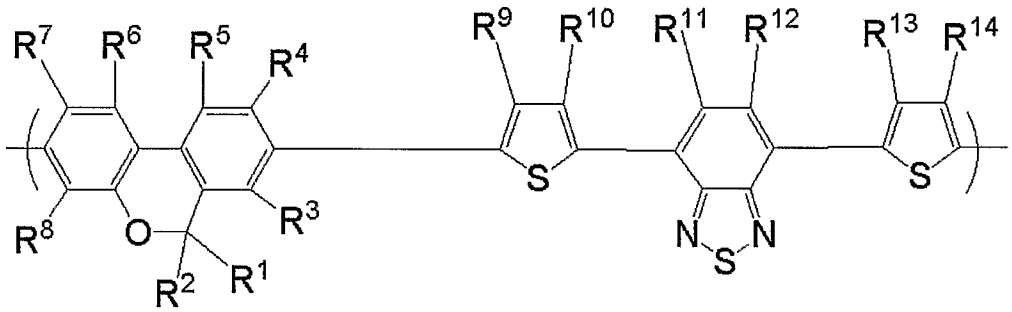
式（２）で表される構造の具体例としては、例えば、以下の構造が挙げられる。



本発明に用いられる重合体は、式（２）で表される構造を１種含んでいても２種以上含んでいてもよい。

式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位の中では、前述の式（１）で表される構造の具体例から選ばれる一以上の構造及び前述の式（２）で表される構造の具体例から選ばれる一以上の構造からなることが好ましい。

式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位の中では、式（３）で表される繰り返し単位が好ましい。

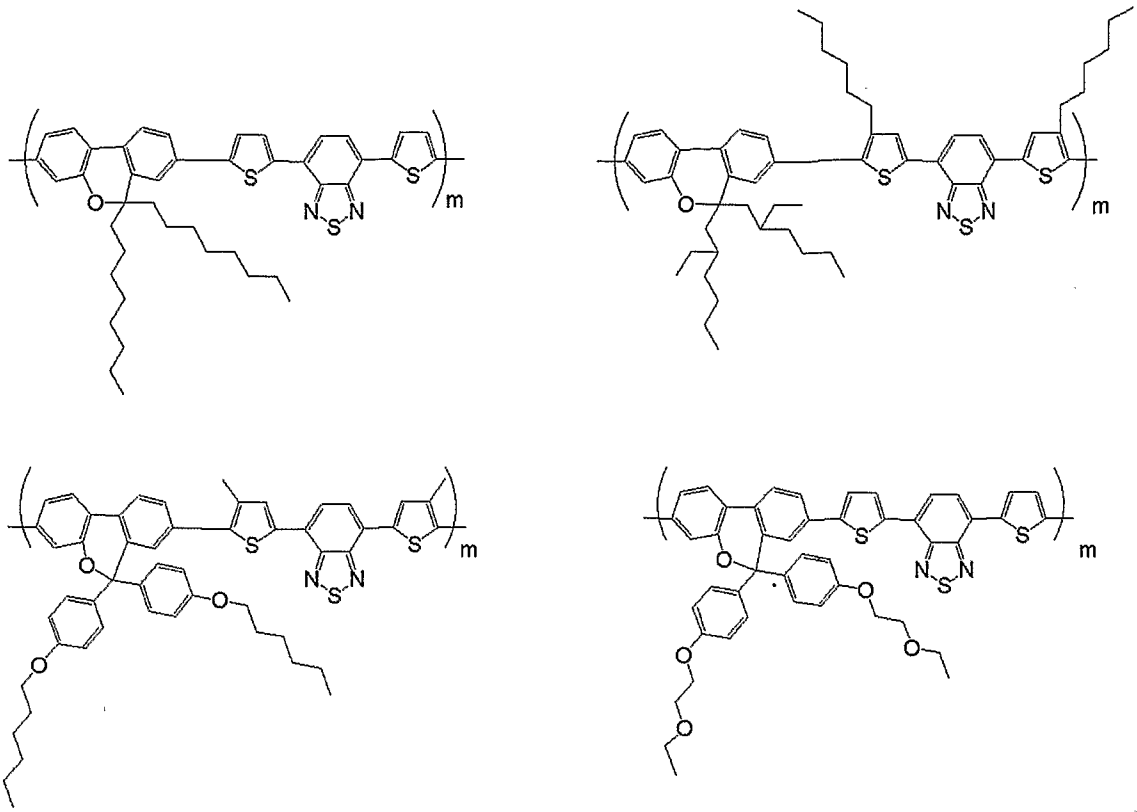


（３）

（式中、R^1～R^{14}は、前記と同じ意味を表す。）

式（３）中、R^9～R^{14}が、水素原子であることがより好ましい。

本発明に用いられる重合体の例としては、以下の重合体等が挙げられる。



（式中、mは繰り返し単位の数を表す。）

本発明に用いられる重合体において、式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位は、該重合体中の全繰り返し単位の合計に対して、２０～１００モル％であることが好ましく、高光電変換効率を得るためには、５０～１００モル％であることがより好ましい。

本発明に用いられる重合体は、高い吸光度を示し、太陽光を効率的に吸収するため、該重合体を用いて製造した有機光電変換素子は高い短絡電流密度を得ることができる。

本発明に用いられる重合体のポリスチレン換算の重量平均分子量は、10^3～10^8であることが好ましく、より好ましくは10^3～10^7であり、さらに好ましくは10^3～10^6である。

本発明に用いられる重合体を有機光電変換素子の製造に用いる場合には、末端に重合体の原料モノマー等に由来する重合活性基が残っていると、得られる素子の耐久性等の特性が低下することがあるので、末端を安定な基で保護することが好ましい。

末端を保護する安定な基としては、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基、アリール基、アリールアミノ基、１価の複素環基等が挙げられる。安定な基に代えて、水素原子が末端に位置していてもよい。末端基でホール輸送性を高めるためには、アリールアミノ基などの電子供与基が好ましい。末端基としては、主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものも好ましく、例えば、炭素－炭素結合を介してアリール基又は１価の複素環基と結合している基等が挙げられる。アリールアミノ基としては、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基等が挙げられる。１価の複素環基としては、チェニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、ピペリジル基、キノリル基、イソキノリル基等が挙げられる。

本発明に用いられる重合体は、共役系高分子化合物であることが好ましい。ここで、共役系高分子化合物とは、該化合物を構成する分子の主鎖が実質的に共役している化合物を意味する。

＜重合体の製造方法＞

本発明に用いられる重合体は、如何なる方法で製造されたものであってもよいが、例えば、用いる重合反応に適した官能基を有するモノマーを合成した後に、必要に応じて有機溶媒に溶解し、アルカリや適当な触媒、配位子等を用いた公知のアリール-アリール　カップリングによる重合方法を用いて重合することにより合成することができる。前記モノマーは、例えば、特開２００６－１８２９２０号公報、特開２００６－３３５９３３

号公報等に示された方法を参考にして製造することができる。

アリール-アリール　カップリングによる重合方法としては、例えば、以下の（1）～（5）の方法があげられる。

（1）Ｓｕｚｕｋｉカップリング反応により重合する方法

ホウ酸残基又はホウ酸エステル残基を有するモノマーと、臭素原子、ヨウ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、又はトリフルオロメタンスルホネート基、ｐ-トルエンスルホネート基等のスルホネート基を有するモノマーとを炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウム、リン酸三カリウム、フッ化カリウム等の無機塩基、フッ化テトラブチルアンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、臭化テトラブチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム等の有機塩基の存在下、パラジウム[テトラキス（トリフェニルホスフィン）]、［トリス（ジベンジリデンアセトン）］ジパラジウム、パラジウムアセテート、ビス（トリフェニルホスフィン）パラジウムジクロライド、ビス（シクロオクタジエン）ニッケル等のパラジウム錯体若しくはニッケル錯体と、必要に応じて、さらにトリフェニルホスフィン、トリ（２－メチルフェニル）ホスフィン、トリ（２-メトキシフェニル）ホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、トリ（シクロヘキシル）ホスフィン、トリ（ｔｅｒｔ－ブチル）ホスフィン等の配位子とからなる触媒を用いて重合する方法

（2）Ｙａｍａｍｏｔｏカップリング反応により重合する方法

ハロゲン原子又はトリフルオロメタンスルホネート基等のスルホネート基を有するモノマー同士をビス（シクロオクタジエン）ニッケル等のニッケルゼロ価錯体とビピリジル等の配位子からなる触媒を用い、若しくは［ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン］ニッケルジクロライド、［ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン］ニッケルジクロライド等のニッケル錯体と、必要に応じ、さらにトリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィノプロパン、トリ（シクロヘキシル）ホスフィン、トリ（ｔｅｒｔ－ブチル

）ホスフィン等の配位子とからなる触媒と亜鉛、マグネシウム等の還元剤を用い、必要に応じて脱水条件で反応させる方法

（3）Ｋｕｍａｄａ－Ｔａｍａｏカップリング反応により重合する方法。ハロゲン化マグネシウム基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とを［ビス（ジフェニルホスフィノ）エタン］ニッケルジクロライド、［ビス（ジフェニルホスフィノ）プロパン］ニッケルジクロライド等のニッケル触媒を用い、脱水条件で反応させる、アリールカップリング反応により重合する方法。

（4）$FeCl_3$等の酸化剤により重合する方法。

（5）電気化学的に酸化重合する方法。

前記アリール-アリール　カップリングによる重合方法では、通常、溶媒が用いられる。この溶媒は、用いる重合反応、モノマー及びポリマーの溶解性等を考慮して選択すればよい。具体的には、テトラヒドロフラン、トルエン、１，４－ジオキサン、ジメトキシエタン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、それらの２種以上の混合溶媒等の有機溶媒、又はそれらと水との二相系が例示される。Ｓｕｚｕｋｉカップリング反応においては、テトラヒドロフラン、トルエン、１，４－ジオキサン、ジメトキシエタン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、それらの２種以上の混合溶媒等の有機溶媒、又はそれらと水との二相系が好ましい。反応溶媒は一般に副反応を抑制するために、脱酸素処理を行うことが好ましい。Ｙａｍａｍｏｔｏカップリング反応においては、テトラヒドロフラン、トルエン、１，４－ジオキサン、ジメトキシエタン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、それらの２種以上の混合溶媒等の有機溶媒が好ましい。反応溶媒は一般に副反応を抑制するために、脱酸素処理を行うことが好ましい。

前記アリール-アリール　カップリングによる重合方法の中でも、反応性の観点から、Ｓｕｚｕｋｉカップリング反応、Ｙａｍａｍｏｔｏカップリング反応が好ましく、Ｓｕｚｕｋｉカップリング反応とニッケルゼロ価錯体を用いたＹａｍａｍｏｔｏカップリング反応がより好ましい。より詳細には、Ｓｕｚｕｋｉカップリングによる重合に関しては、例えば、Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｃｉｅｎｃｅ：Ｐａｒｔ Ａ：Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ，Ｖｏｌ．３９，１５３３－１５５６（２００１）に記載されている公知の方法を参考にできる。Ｙａｍａｍｏｔｏカップリングによる重合に関しては、例えば、Ｍａｃｒｏｍｏｌｅｃｕｌｅｓ １９９２，２５，１２１４－１２２３に記載されている公知の方法を参考にできる。

前記アリール-アリール　カップリングによる重合方法において、反応温度は、反応溶液が液状を保つことができる温度範囲であれば、特に限定されないが、その下限は、反応性の観点から、好ましくは－１００℃、より好ましくは－２０℃、特に好ましくは０℃であり、その上限は、安定性の観点から、好ましくは２００℃、より好ましくは１５０℃、特に好ましくは１２０℃である。

前記アリール-アリール　カップリングによる重合反応において、反応終了後の反応系からの本発明の重合体の取り出しは公知の方法に準じて行うことができる。例えば、メタノール等の低級アルコールに反応溶液を加えて析出させた沈殿をろ過、乾燥することにより、本発明の重合体を得ることができる。得られた重合体の純度が低い場合は、再結晶、ソックスレー抽出器による連続抽出、カラムクロマトグラフィー等の通常の方法にて精製することができる。

＜有機光電変換素子＞

本発明の有機光電変換素子は、一対の電極と、該電極間に機能層を有し、該機能層が式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体とを有するものであり、その例として、

１．一対の電極と、該電極間に機能層と有機層とを有し、該有機層が電子受容性化合物を有し、該機能層が式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体を有し、該有機層と該機能層が接している有機光電変換素子；

２．一対の電極と、該電極間に機能層を有し、該機能層が電子受容性化合物と、式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体とを有する有機光電変換素子；

３．一対の電極と、該電極間に機能層を有し、該機能層が電子受容性化合物と、式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体とを有する有機光電変換素子であって、該電子受容性化合物がフラーレン誘導体である有機光電変換素子；

等が挙げられる。前記一対の電極は、通常、少なくとも一方が透明又は半透明であり、以下、その場合を一例として説明する。

前記2、の有機光電変換素子では、電子受容性化合物と、式（１）で表される構造と前記重合体を含有する機能層における電子受容性化合物の割合が、該重合体１００重量部に対して、１０～１０００重量部であることが好ましい。

前記３．の有機光電変換素子では、フラーレン誘導体及び前記重合体を含有する機能層における該フラーレン誘導体の割合が、該重合体１００重量部に対して、１０～１０００重量部であることが好ましく、２０～５００重量部であることがより好ましい。光電変換効率を高めるためには、機能層における該フラーレン誘導体の割合が、該重合体１００重量部に対して、２０～４００重量部であることが好ましく、４０～２５０重量部であ

ることがより好ましく、８０～１２０重量部であることがさらに好ましい。短絡電流密度を高める観点からは、機能層における該フラーレン誘導体の割合が、該重合体１００重量部に対して、２０～２５０重量部であることが好ましく、４０～１２０重量部であることがより好ましい。

有機光電変換素子の動作機構を説明する。透明又は半透明の電極から入射した光エネルギーが電子受容性化合物及び／又は電子供与性化合物で吸収され、電子とホールの結合した励起子を生成する。生成した励起子が移動して、電子受容性化合物と電子供与性化合物が隣接しているヘテロ接合界面に達すると界面でのそれぞれのＨＯＭＯエネルギー及びＬＵＭＯエネルギーの違いにより電子とホールが分離し、独立に動くことができる電荷（電子とホール）が発生する。発生した電荷は、それぞれ電極へ移動することにより外部へ電気エネルギー（電流）として取り出すことができる。

本発明の有機光電変換素子においては、式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体は、通常、電子供与性化合物として働く。

有機光電変換素子が高い光電変換効率を有するためには、前記電子受容性化合物、前記電子供与性化合物が所望の入射光のスペクトルを効率よく吸収することができる吸収域を有するものであること、ヘテロ接合界面が励起子を効率よく分離するためにヘテロ接合界面を多く含むこと、ヘテロ接合界面が生成した電荷を速やかに電極へ輸送する電荷輸送性を有することが好ましい。

このような観点から、本発明の有機光電変換素子としては、前記２．又は前記３．が好ましく、ヘテロ接合界面を多く含むという観点からは、前記３．がより好ましい。本発明の有機光電変換素子には、少なくとも一方の電極と該素子中の機能層または有機層との間に付加的な層を設けてもよ

い。付加的な層としては、例えば、ホール又は電子を輸送する電荷輸送層、バッファ層等が挙げられる。

本発明の有機光電変換素子は、通常、基板上に形成される。この基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変形しないものが好ましい。

基板の材料としては、例えば、ガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコンが挙げられる。基板が不透明な場合には、反対の電極（即ち、基板から遠い方の電極）が透明又は半透明であることが好ましい。

前記の透明又は半透明の電極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が挙げられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、及びそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド（ＩＴＯ）、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性材料を用いて作製された膜（ＮＥＳＡ等）や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ＩＴＯ、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。

透明又は半透明の電極の材料としては、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体等の有機の透明導電膜を用いてもよい。

さらに電極材料としては、金属、導電性高分子等を用いることができ、一対の電極のうち一方の電極は仕事関数の小さい材料であることが好ましい。このような電極材料の例としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウム等の金属、及びそれらのうち２つ以上の合金、又はそれらのうち１つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち１つ以上との合金、グラファイト又はグラファイト層間化合物等があげられる。

合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム

合金、マグネシウムーアルミニウム合金、インジウムー銀合金、リチウムーアルミニウム合金、リチウムーマグネシウム合金、リチウムーインジウム合金、カルシウムーアルミニウム合金等が挙げられる。

一対の電極のうち、一方は陽極（太陽電池における正極）となり、もう他方は陰極（太陽電池における負極）となる。

電極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

本発明の有機光電変換素子における前記機能層（本発明に用いられる重合体を含有する機能層）としては、例えば、本発明に用いられる重合体を含有する有機薄膜を用いることができる。

前記有機薄膜は、膜厚が、通常、１ｎｍ～１００μｍであり、好ましくは２ｎｍ～１０００ｎｍであり、より好ましくは５ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは２０ｎｍ～２００ｎｍである。

前記有機薄膜は、前記重合体を一種単独で含んでいても二種以上を組み合わせて含んでいてもよい。前記有機薄膜のホール輸送性を高めるため、前記有機薄膜中に電子供与性化合物及び／又は電子受容性化合物として、低分子化合物及び／又は前記重合体以外の重合体を混合して用いることもできる。

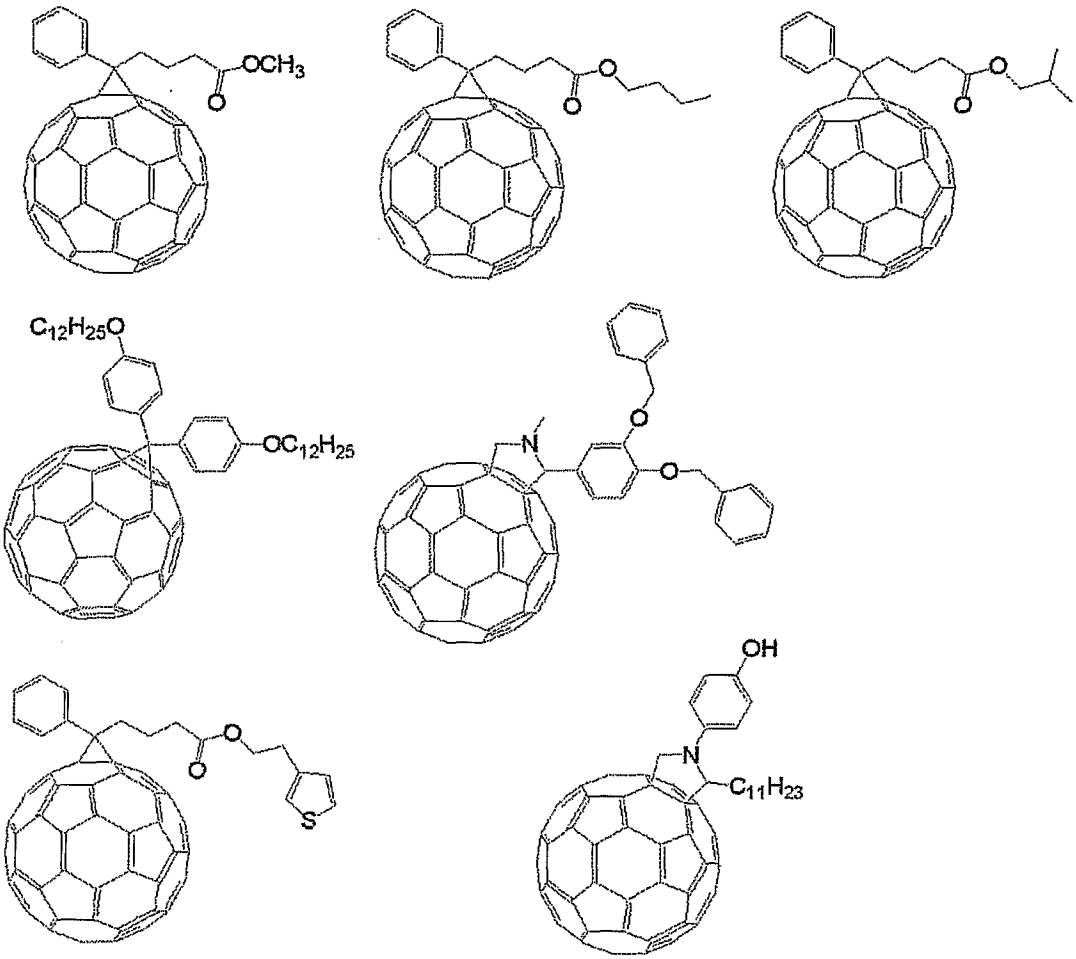
前記電子供与性化合物としては、本発明に用いられる重合体のほか、例えば、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、オリゴチオフェン及びその誘導体、ポリビニルカルバゾール及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、側鎖又は主

鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリピロール及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体等が挙げられる。

前記電子受容性化合物としては、本発明に用いられる重合体のほか、例えば、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタン及びその誘導体、ベンゾキノン及びその誘導体、ナフトキノン及びその誘導体、アントラキノン及びその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタン及びその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレン及びその誘導体、ジフェノキノン誘導体、８－ヒドロキシキノリン及びその誘導体の金属錯体、ポリキノリン及びその誘導体、ポリキノキサリン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、C_{60}等のフラーレン類及びその誘導体、２、９－ジメチル－４、７－ジフェニル－１、１０－フェナントロリン等のフェナントレン誘導体等が挙げられ、とりわけフラーレン類及びその誘導体が好ましい。

なお、前記電子供与性化合物、前記電子受容性化合物は、これらの化合物のエネルギー準位のエネルギーレベルから相対的に決定される。

フラーレン類としては、C_{60}、C_{70}、カーボンナノチューブ、及びその誘導体が挙げられる。C_{60}の誘導体の具体例としては、以下のようなものが挙げられる。



前記有機薄膜は、如何なる方法で製造してもよく、例えば、本発明に用いられる重合体を含む溶液からの成膜による方法で製造してもよいし、真空蒸着法により薄膜に形成してもよい。

溶液からの成膜に用いる溶媒は、本発明に用いられる重合体を溶解させるものであれば特に制限はない。この溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、ビシクロヘキシル、ｎ－ブチルベンゼン、ｓｅｃ－ブチルベンゼン、ｔｅｒｔ－ブチルベンゼン等の不飽和炭化水素系溶媒、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサン等のハロゲン化飽和炭化水素系溶媒、クロロベンゼン

、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化不飽和炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等のエーテル類系溶媒等が挙げられる。本発明に用いられる重合体は、通常、前記溶媒に０．１重量％以上溶解させることができる。

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

本発明の光電変換素子が、機能層に隣接して、電子受容性化合物を含む有機層を有する場合、該有機層の膜厚は、通常、１ｎｍ～１００μｍであり、好ましくは２ｎｍ～１０００ｎｍであり、より好ましくは５ｎｍ～５００ｎｍであり、さらに好ましくは２０ｎｍ～２００ｎｍである。

この有機層は、電子受容性化合物以外の成分を含有していてもよい。
電子受容性化合物以外の成分としては、バインダー成分等があげられる。
この有機層中の電子受容性化合物の含有量は、通常１重量％以上100重量％以下である。
この有機層は、機能層である有機薄膜を製造する方法と同様の方法により製造することができる。この有機層は、陰極側(太陽電池における負極)に配置されていることが好ましい。

本発明の光電変換素子は、一対の電極、機能層、有機層以外に、付加的な層を有していてもよい。

付加的な層としては、電荷輸送層、バッファ層等があげられる。

電荷輸送層は、機能層または有機層に隣接して、一対の電極の間に設けられることが好ましい。

バッファ層は電極に隣接して、一対の電極の間に設けられることが好ましい。

前記付加的な層としての電荷輸送層、即ち、ホール輸送層、電子輸送層に用いられる材料として、それぞれ前述の電子供与性化合物、電子受容性化合物を用いることができる。

付加的な層としてのバッファ層として用いられる材料としては、フッ化リチウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属のハロゲン化物、酸化物等を用いることができる。酸化チタン等無機半導体の微粒子を用いることもできる。

有機光電変換素子は、透明又は半透明の電極から太陽光等の光を照射することにより、電極間に光起電力が発生し、有機薄膜太陽電池として動作させることができる。有機薄膜太陽電池を複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュールとして用いることもできる。

電極間に電圧を印加した状態で、透明又は半透明の電極から光を照射することにより、光電流が流れ、有機光センサーとして動作させることができる。有機光センサーを複数集積することにより有機イメージセンサーとして用いることもできる。

＜素子の用途＞

本発明の有機光電変換素子は、複数集積することにより有機薄膜太陽電池モジュール、有機イメージセンサーを構成することができる。

実施例

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

ポリスチレン換算の数平均分子量はサイズエクスクルージョンクロマトグラフィー（ＳＥＣ）により求めた。

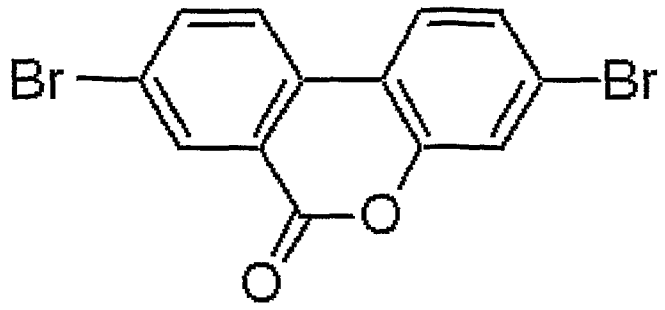
カラム： TOSOH TSKgel SuperHM-H（２本）＋ TSKgel SuperH2000(4.6mm I.d. × 15cm)；検出器：RI (SHIMADZU RID-10A)；移動相：テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）

＜合成例１＞

（化合物（Ａ）の合成）

窒素置換した500ml 3口フラスコに2,7-ジブロモ-9-フルオレノン 6.65gを取り、トリフルオロ酢酸：クロロホルム＝1：1（重量基準）の混合溶媒140mlに溶解した。得られた溶液に過ホウ酸ナトリウム1水和物を加え、20時間攪拌した。反応液をセライト濾過し、トルエンで洗浄した。ろ液を水、亜硫酸水素ナトリウム、飽和食塩水を用いてこの順に洗浄した後、硫酸ナトリウムを用いて乾燥した。溶媒留去後、6.11gの粗生成物を得た。

この粗生成物をトルエンを用いて再結晶し、さらに、クロロホルムを用いて再結晶し、下記式：



（Ａ－１）

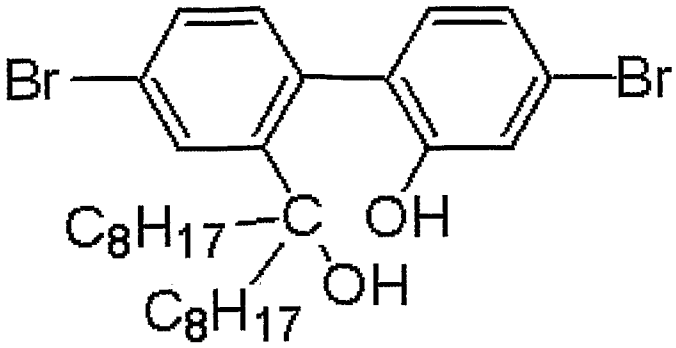
で表される化合物（Ａ－１）（1.19g）を得た。

・$C_8H_{17}MgBr$の調製

100ml　3口フラスコにマグネシウム　1.33gを取り、フラスコをヒートガンを用いて熱し、アルゴン置換した。これに、テトラヒドロフラン10ml、1-ブロモオクタン2.3mlを加え、加熱し、反応を開始させた。2.5時間還流した後に室温まで放冷し、$C_8H_{17}MgBr$溶液を得た。

・Grignard反応

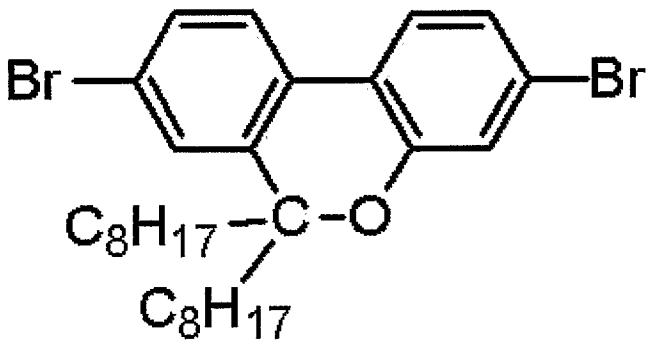
窒素置換した300ｍｌ３口フラスコに化合物（Ａ－１）　1.00gをとり、10mlのテトラヒドロフランに懸濁させた。0℃に冷却し、上記で調製した$C_8H_{17}MgBr$溶液を加えた。冷浴をはずし、還流下、5時間攪拌した。反応液を放冷後、水10ml及び塩酸５ｍｌを加えた。塩酸を加える前は懸濁液であったが、添加後は2相の溶液となった。分液後、有機相を水、飽和食塩水を用いてこの順に洗浄した。こうして得られた有機相を硫酸ナトリウムを用いて乾燥し、溶媒を留去したところ、1.65gの粗生成物を得た。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製（ヘキサン：酢酸エチル＝20：1（容量基準））し、下記式：



（Ａ－２）

で表される化合物（Ａ－２）（1.30g）を得た。

窒素置換した25ml 2口フラスコに化合物（Ａ－２） 0.20ｇを取り、4mlのトルエンに溶解した。この溶液に、p-トルエンスルホン酸・１水和物0.02g（0.06mmol）を加え、100℃で11時間攪拌した。得られた反応液を放冷後、水、4N水酸化ナトリウム水溶液、水、飽和食塩水を用いてこの順に洗浄し、溶媒を留去したところ、下記式：

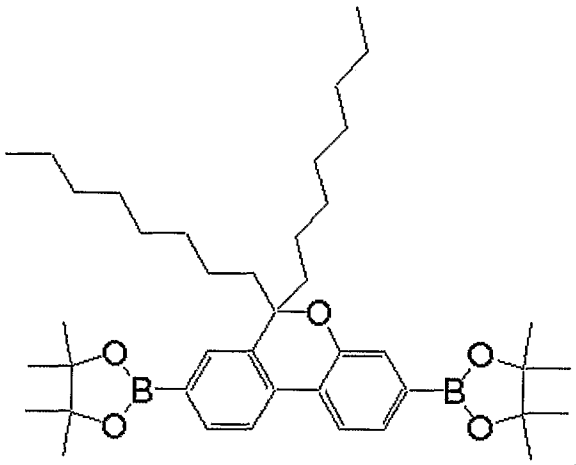


（Ａ－３）

で表される化合物（Ａ－３）（0.14g）を得た。

窒素雰囲気下、反応容器に化合物（Ａ－３） 1.0g（1.77mmol）、ビス（ピナコレート）ジボロン 0.945g（3.72mmol）、〔1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン〕パラジウムジクロリド 0.078g（0.11mmol）、1,1'-ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン 0.059g（0.11mmol）及び1,4-ジオキサン 15mlを入れ、アルゴンガスを30分間バブリングし

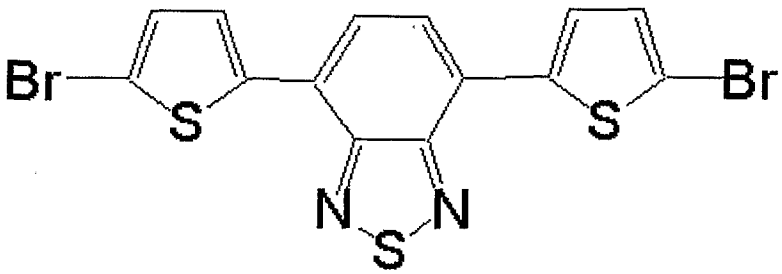
た。その後、酢酸カリウム　1.043g（10.6mmol）を加え、窒素雰囲気下、95℃で13.5時間反応させた。反応終了後、得られた反応液をろ過して不溶物を除いた。アルミナショートカラムで精製し、溶媒を除去後、固形分をトルエンに溶解させ、活性炭を加えて、攪拌し、その後ろ過した。得られたろ液を再度アルミナショートカラムで精製し、活性炭を加えて、攪拌し、その後ろ過した。得られたろ液からトルエンを完全に除去した後、ヘキサン2.5mlを加えて再結晶することにより、下記式：



（A）

で表される化合物（A）（0.28g）を得た。

＜合成例２＞（高分子化合物１の合成）



（B）

化合物（A）　０．６６０ｇと化合物（B）　０．５０４ｇと、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：ａｌｉｑｕａｔ３３６、Ａｌｄｒｉｃｈ製、$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$、ｄｅｎｓｉｔｙ

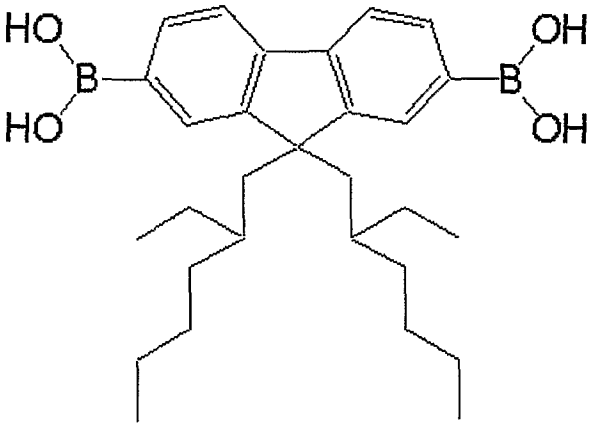
０．８８４ｇ／ｍｌ，２５℃、（登録商標））０．２９ｇと、酢酸パラジウム（ＩＩ）　２．９ｍｇと、トリス（２－メトキシフェニル）ホスフィン　１４．４ｍｇとを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン　５０ｇを加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した１６．７重量％炭酸ナトリウム水溶液　５ｍｌを滴下した後、溶媒が還流する温度に昇温し、６．５時間還流した。なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

次に、前記反応溶液を冷却した後、この反応溶液に、フェニルホウ酸０．２３ｇ／テトラヒドロフラン１．０ｍｌ溶液を加えた後、昇温し、６．５時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、前記反応溶液を室温付近まで冷却した後、得られた反応溶液を静置し、分液したトルエン層を回収した。次いで、得られたトルエン層をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、クロロホルムに溶解した。得られたクロロホルム溶液をろ過して、不溶物を除去した後、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたクロロホルム溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、高分子化合物１、０．２４ｇを得た。

＜合成例３＞

（高分子化合物２の合成）



（C）

化合物（C）　０．４８０ｇと化合物（B）　０．５０４ｇと、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：ａｌｉｑｕａｔ３３６、Ａｌｄｒｉｃｈ製、$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$、ｄｅｎｓｉｔｙ　０．８８４ｇ／ｍｌ，２５℃、（登録商標））０．２７ｇと、酢酸パラジウム（ＩＩ）　２．５ｍｇと、トリス（２－メトキシフェニル）ホスフィン　１４．６ｍｇとを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気したトルエン　５０ｇを加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した１６．７重量％炭酸ナトリウム水溶液　５ｍｌを滴下した後、溶媒が還流する温度に昇温し、６．５時間還流した。なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

次に、前記反応溶液を冷却した後、この反応溶液に、フェニルホウ酸０．２３ｇ／テトラヒドロフラン１．０ｍｌ溶液を加えた後、昇温し、６．５時間還流した。なお、反応は、アルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、前記反応溶液を室温付近まで冷却した後、得られた反応溶液を静置し、分液したトルエン層を回収した。次いで、得られたトルエン層をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿を減圧乾燥した後、クロロホルムに溶解した。得られたクロロホルム溶

液をろ過して、不溶物を除去した後、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたクロロホルム溶液を減圧濃縮した後、メタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物２」という）０．１１ｇを得た。

＜合成例４＞

（高分子化合物３の合成）

化合物（Ａ）１．１８４ｇと化合物（Ｂ）０．８７１ｇと、メチルトリオクチルアンモニウムクロライド（商品名：ａｌｉｑｕａｔ３３６、Ａｌｄｒｉｃｈ製、$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$、ｄｅｎｓｉｔｙ　０．８８４ｇ／ｍｌ，２５℃、（登録商標））０．５２ｇと、ジクロロビス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（ＩＩ）　３．０ｍｇとを反応容器に仕込み、反応容器内をアルゴンガスで十分置換した。この反応容器に、予めアルゴンガスをバブリングして脱気した１，４－ジオキサン　８０ｇを加えた。次に、この溶液に、予めアルゴンガスでバブリングして脱気した１６．７重量％炭酸ナトリウム水溶液　１０ｍｌを滴下した後、溶媒が還流する温度に昇温し、４．０時間還流した。

なお、反応はアルゴンガス雰囲気下で行った。

反応終了後、前記反応溶液を室温付近まで冷却した後、得られた反応溶液をろ過し、沈殿物を回収した。次いで、得られた沈殿物をメタノールで洗浄した後、この沈殿を減圧乾燥した。次に、得られた沈殿物をクロロホルムに溶解した。得られたクロロホルム溶液をろ過した後、アルミナカラムに通して精製した。次に、得られたクロロホルム溶液をメタノール中に注ぎ込み、再沈し、生成した沈殿を回収した。この沈殿をメタノールで洗浄した後、減圧乾燥して、重合体（以下、この重合体を「高分子化合物３」という）０．４３ｇを得た。

高分子化合物３のポリスチレン換算重量平均分子量は６．３×１０^{4}であり、ポリスチレン換算数平均分子量は４．２×１０^{3}であった。

＜実施例１＞

（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

電子受容性化合物であるフラーレン誘導体（Ｃ６０ＰＣＢＭ(Phenyl C61-butyric acid methyl ester、フロンティアカーボン社製、商品名：Ｅ１００））と、電子供与性化合物である高分子化合物１を、３対１（重量割合）で、２重量％の濃度となるように、ｏ－ジクロロベンゼンに溶解させた。得られた溶液を、孔径１．０μｍのテフロン（登録商標）フィルターで濾過し、塗布溶液１を調製した。

スパッタ法により150nmの厚みでＩＴＯ膜を付けたガラス基板をオゾンＵＶ処理して表面処理を行った。次に、前記塗布溶液１を用い、スピンコートにより塗布し、有機薄膜太陽電池の機能層（膜厚：１００nm）を得た。その後、真空蒸着機によりフッ化リチウムを膜厚４ｎｍで蒸着し、次いで、アルミニウムを膜厚100nm蒸着することにより、有機薄膜太陽電池を作製した。蒸着のときの真空度は、すべて１～９×１０$^{-3}$Ｐａであった。こうして得られた有機薄膜太陽電池の形状は、２ｍｍ×２ｍｍの正四角形であった。得られた有機薄膜太陽電池のＪｓｃ（短絡電流密度）をソーラシミュレーター(分光計器製、商品名OTENTO-SUN　ＩＩ：AM1.5Gフィルター、放射照度100mW/cm^{2})を用いて一定の光を照射して測定した。発生する電流と電圧を測定して光電変換効率を求めた。得られた結果を表１に示す。

＜実施例２＞

（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

Ｃ６０ＰＣＢＭ（フロンティアカーボン社製、商品名：Ｅ１００Ｈ）と高分子化合物１を、２対１（重量割合）で、１．５重量％の濃度となるよ

うに、ｏ－ジクロロベンゼンに溶解させた。その後、シリカゲル（Ｗａｋｏｇｅｌ　Ｃ－３００（粒径４５～７５μｍ）、和光純薬社製）を溶液の重量に対して１重量％添加し、２３℃で１２時間攪拌した。攪拌終了後、孔径１．０μｍのテフロン（登録商標）フィルター用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、塗布溶液２を調製した。

塗布溶液１に代えて塗布溶液２を用いた以外は、実施例１と同様の方法で有機光電変換素子を作成した。機能層の膜厚は約１００ｎｍであった。短絡電流密度、光電変換効率の値を表１に示す。

＜実施例３＞

（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

Ｃ６０ＰＣＢＭ（フロンティアカーボン社製、商品名：Ｅ１００Ｈ）と高分子化合物１を、１対１（重量割合）で、２重量％の濃度となるように、ｏ－ジクロロベンゼンに溶解させた。その後、シリカゲル（Ｗａｋｏｇｅｌ　Ｃ－３００（粒径４５～７５μｍ）、和光純薬社製）を溶液の重量に対して１重量％添加し、２３℃で１２時間攪拌した。攪拌終了後、孔径１．０μｍのテフロン（登録商標）フィルター用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、塗布溶液３を調製した。

塗布溶液１に代えて塗布溶液３を用いた以外は、実施例１と同様の方法で有機光電変換素子を作成した。機能層の膜厚は約１００ｎｍであった。短絡電流密度、光電変換効率の値を表１に示す。

＜実施例４＞

（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

Ｃ６０ＰＣＢＭ（フロンティアカーボン社製、商品名：Ｅ１００Ｈ）と高分子化合物１を、０．５対１（重量割合）で、１．５重量％の濃度となるように、ｏ－ジクロロベンゼンに溶解させた。その後、シリカゲル（Ｗａｋｏｇｅｌ　Ｃ－３００（粒径４５～７５μｍ）、和光純薬社製）を溶

液の重量に対して１重量％添加し、２３℃で１２時間攪拌した。攪拌終了後、孔径１．０μｍのテフロン（登録商標）フィルター用いて溶液中のシリカゲルを濾過し、塗布溶液４を調製した。

塗布溶液１に代えて塗布溶液４を用いた以外は、実施例１と同様の方法で有機光電変換素子を作成した。機能層の膜厚は約１００ｎｍであった。短絡電流密度、光電変換効率の値を表１に示す。

＜実施例５＞

（有機薄膜太陽電池の作製、評価）

実施例１における高分子化合物１を高分子化合物３に代えた以外は実施例１と同様にして、有機薄膜太陽電池を作製し、その評価を行った。得られた結果を表１に示す。

＜測定例１＞

ガラス基板上に、前記塗布溶液１を用い、スピンコートにより塗布し厚さ１００ｎｍの薄膜を形成した。紫外可視近赤外分光光度計（日本分光製Ｖ－６００）を用いて測定した、５００～７００ｎｍの範囲における吸収のピークは、５７０ｎｍであり、そのときの吸光度は０．３３であった。

＜比較例１＞

実施例１における高分子化合物１を高分子化合物２に代えた以外は実施例１と同様にして、有機薄膜太陽電池を作製し、その評価を行った。得られた結果を表１に示す。

＜測定例２＞

測定例１における高分子化合物１を高分子化合物２に代えた以外は測定例１と同様にして、薄膜を作製し、その吸光度評価を行った。５００～７００ｎｍの範囲における吸収のピークは、５４０ｎｍであり、そのときの

吸光度は０．２０であった。

＜測定例３＞

測定例１における高分子化合物１を高分子化合物３に代えた以外は測定例１と同様にして、薄膜を作製し、その吸光度評価を行った。５００～７００ｎｍの範囲における吸収のピークは、５６５ｎｍであり、そのときの吸光度は０．２４であった。

表１

	高分子化合物	短絡電流密度（mA/cm^2）	光電変換効率（%）
実施例１	高分子化合物１	７．５	２．６
実施例２	高分子化合物１	７．４	３．４
実施例３	高分子化合物１	８．１	３．９
実施例４	高分子化合物１	８．２	３．６
実施例５	高分子化合物３	７．１	３．２
比較例１	高分子化合物２	５．０	１．６

有機光電変換素子の高性能化の観点からは、該素子の材料として光の吸光度の高い高分子化合物が好ましい。上記のように、高分子化合物１を用いて作製した薄膜は、長波長に高い吸収を示した。

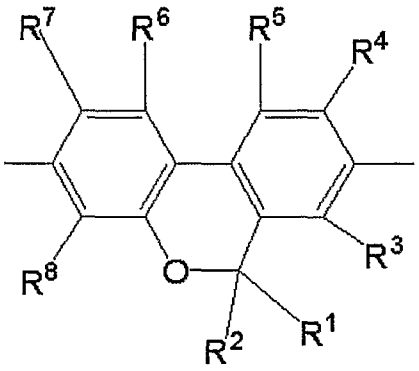
高分子化合物１を用いて作製した有機薄膜太陽電池は、高い短絡電流密度、光電変換効率を示した。

産業上の利用可能性

本発明の有機光電変換素子は、光電変換効率が高く、太陽電池用又は光センサー用として好適であり、工業的に極めて有用である。

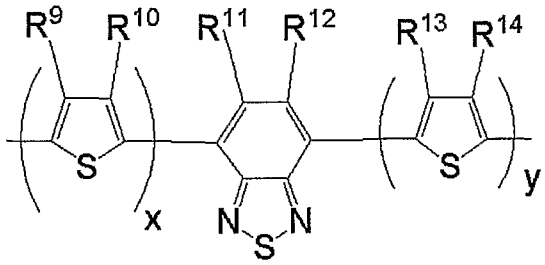
請求の範囲

1. 一対の電極と、該電極間に機能層を有し、該機能層が電子受容性化合物と重合体とを有し、該重合体が式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む有機光電変換素子。



（１）

（式中、R^1～R^8は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）



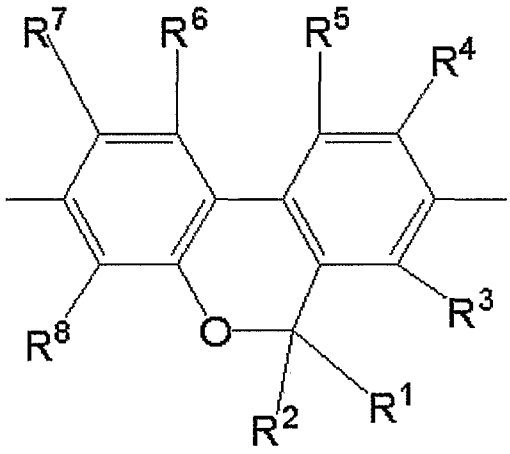
（２）

（式中、R^9～R^{14}は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ｘ、ｙは、同一でも相異なっていてもよく、１又は２である。R^9、R^{10}、R^{13}、R^{14}が、各々、複数個存在する場合には、それらは、同一

であっても相異なっていてもよい。）

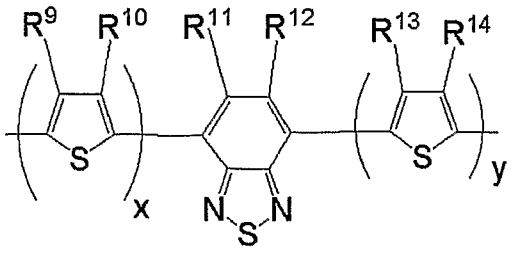
2. 機能層における電子受容性化合物の割合が、重合体１００重量部に対して、１０～１０００重量部である請求項１に記載の有機光電変換素子。

3. 一対の電極と、該電極間に機能層と有機層とを有し、該有機層が電子受容性化合物を有し、該機能層が式（１）で表される構造と式（２）で表される構造とからなる繰り返し単位を含む重合体を有し、該有機層と該機能層が接している有機光電変換素子。



（１）

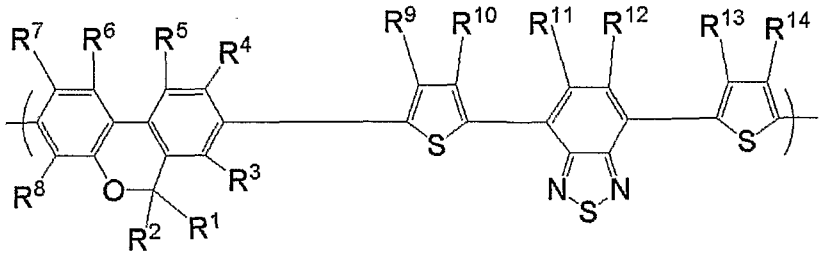
（式中、R^1～R^8は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。）



（２）

（式中、R^9～R^{14}は、同一でも相異なっていてもよく、水素原子、アルキル基、アルコキシ基を表すか又は置換基を有していてもよいアリール基を表す。これらの基に含まれる水素原子はフッ素原子で置換されていてもよい。ｘ、ｙは、同一でも相異なっていてもよく、１又は２である。R^9、R^{10}、R^{13}、R^{14}が、各々、複数個存在する場合には、それらは、同一であっても相異なっていてもよい。）

4. 繰り返し単位が、式（３）で表される請求項１～３のいずれかに記載の有機光電変換素子。



（３）

（式中、R^1～R^{14}は、前記と同じ意味を表す。）

5. R^9～R^{14}が、水素原子である請求項１～４のいずれかに記載の有機光電変換素子。

6. 電子受容性化合物が、フラーレン誘導体である請求項１～５のいずれかに記載の有機光電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/062172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L31/10, H01L51/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
A	APPLIED PHYSICS LETTERS Vol.90, 143506(2007), full text, all drawings	1-6
A	WO 2008/044585 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 April, 2008 (17.04.08), Full text; all drawings & EP 2072557 A	1-6
A	JP 2008-56910 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 13 March, 2008 (13.03.08), Full text; all drawings & EP 2048177 A & WO 2008/016091 A1 & KR 10-2009-0034392 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 September, 2009 (24.09.09)	06 October, 2009 (06.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/062172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/016067 A1 (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 February, 2008 (07.02.08), Full text; all drawings & EP 2048176 A & WO 2008/016067 A1 & KR 10-2009-0034398 A	1-6
A	JP 2008-133346 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 12 June, 2008 (12.06.08), Full text; all drawings (Family: none)	1-6

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６２１７２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/10(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L31/10, H01L51/42

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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
A	APPLIED PHYSICS LETTERS Vol.90,143506(2007),全文,全図	1-6
A	WO 2008/044585 A1(東レ株式会社),2008.04.17,全文,全図 & EP 2072557 A	1-6
A	JP 2008-56910 A(住友化学株式会社),2008.03.13,全文,全図 & EP 2048177 A & WO 2008/016091 A1 & KR 10-2009-0034392 A	1-6

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２４．０９．２００９	国際調査報告の発送日 ０６．１０．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｋ　９０１０ 吉野　三寛 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２５５

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	WO 2008/016067 A1(住友化学株式会社),2008.02.07,全文,全図 & EP 2048176 A & WO 2008/016067 A1 & KR 10-2009-0034398 A	1-6
A	JP 2008-133346 A(住友化学株式会社),2008.06.12,全文,全図 （ファミリーなし）	1-6