

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6020463号
(P6020463)

(45) 発行日 平成28年11月2日(2016.11.2)

(24) 登録日 平成28年10月14日(2016.10.14)

(51) Int.Cl.		F I			
HO 1 L 51/46	(2006.01)	HO 1 L	31/04	1 5 2 G	
CO 8 G 61/12	(2006.01)	CO 8 G	61/12		
		HO 1 L	31/04	1 5 2 B	
		HO 1 L	31/04	1 5 2 H	

請求項の数 18 (全 87 頁)

(21) 出願番号	特願2013-544299 (P2013-544299)	(73) 特許権者	000001270
(86) (22) 出願日	平成24年11月14日(2012.11.14)		コニカミノルタ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/079527		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(87) 国際公開番号	W02013/073581	(74) 代理人	110000671
(87) 国際公開日	平成25年5月23日(2013.5.23)		八田国際特許業務法人
審査請求日	平成27年11月12日(2015.11.12)	(72) 発明者	服部 貴宗
(31) 優先権主張番号	特願2011-250144 (P2011-250144)		東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
(32) 優先日	平成23年11月15日(2011.11.15)		ニカミノルタ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	大久保 康
			東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コ
			ニカミノルタ株式会社内
		審査官	佐藤 俊彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】有機光電変換素子、ならびにそれを用いた太陽電池及び光センサアレイ

(57) 【特許請求の範囲】

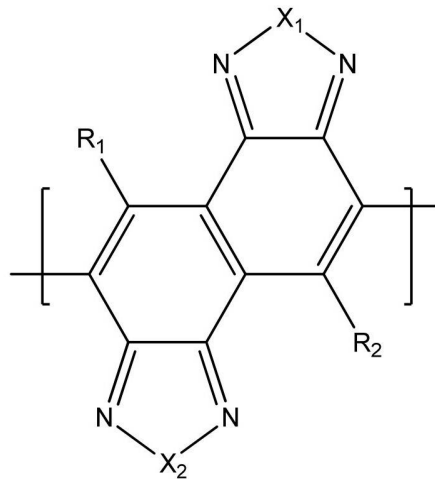
【請求項1】

透明な基板の上に、透明な第一の電極、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層、および第二の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、

前記光電変換層が、該p型有機半導体材料として下記一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物を含有することを特徴とする有機光電変換素子；

【化 1】

一般式 (1)



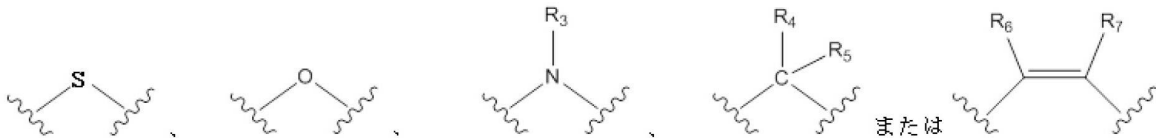
10

この際、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、

20

X_1 および X_2 は互いに独立して、

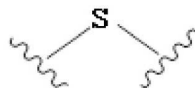
【化 2】



この際、 $R_3 \sim R_7$ は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、 R_6 および R_7 がアリール基である場合には、互いに結合して環を形成していてもよい、であるが、 X_1 および X_2 が同時に

30

【化 3】



40

になることはなく、 R_1 および R_2 がともに水素原子になることはない。

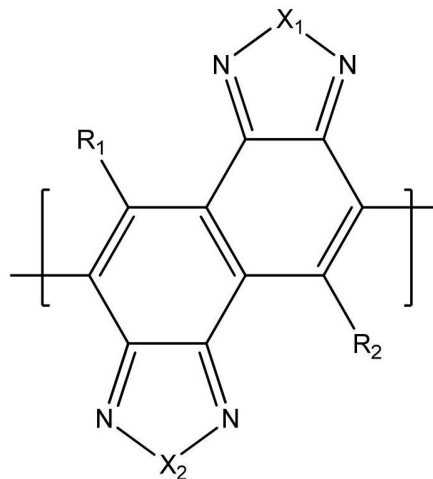
【請求項 2】

透明な基板上に、透明な第一の電極、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層、および第二の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、

前記光電変換層が、該p型有機半導体材料として下記一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物を含有することを特徴とする有機光電変換素子；

【化4】

一般式(1)



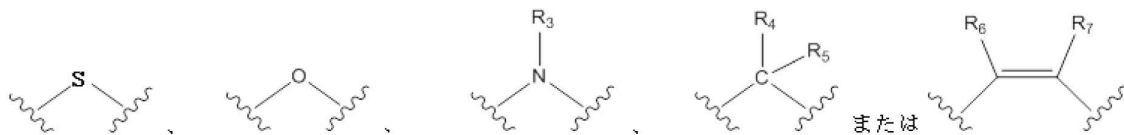
10

この際、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、

20

X_1 および X_2 は互いに独立して、

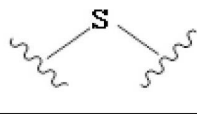
【化5】



30

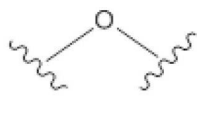
この際、 $R_3 \sim R_7$ は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、 R_6 および R_7 がアリール基である場合には、互いに結合して環を形成していてもよい、であるが、 X_1 および X_2 が同時に

【化6】



になる、 X_1 および X_2 が同時に

【化7】

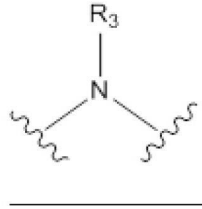


になる、 X_1 および X_2 が同時に

40

50

【化 8】



になることはない。

【請求項 3】

前記第一の電極の仕事関数が、第二の電極の仕事関数よりも小さい、逆層構成である、請求項 1 または 2 に記載の有機光電変換素子。

10

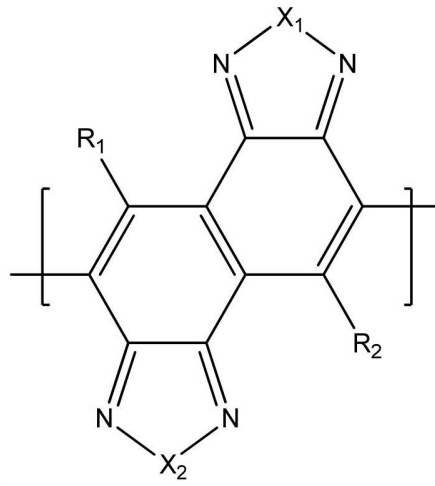
【請求項 4】

透明な基板上に、透明な第一の電極、p 型有機半導体材料と n 型有機半導体材料とを含有する光電変換層、および第二の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、

前記光電変換層が、該 p 型有機半導体材料として下記一般式 (1) ;

【化 9】

一般式 (1)



20

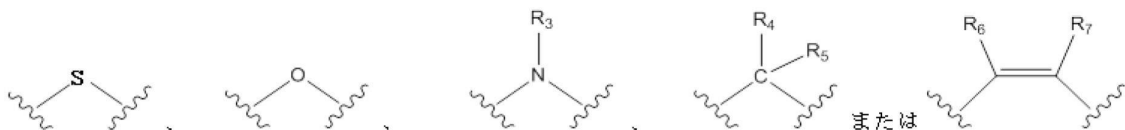
30

この際、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、

X_1 および X_2 は互いに独立して、

40

【化 10】

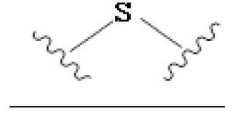


この際、 $R_3 \sim R_7$ は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキル

50

アミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、 R_6 および R_7 がアリール基である場合には、互いに結合して環を形成していてもよい、であるが、 X_1 および X_2 が同時に

【化 1 1】



になることはない；

10

で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物を含有し、

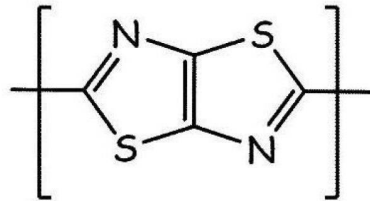
前記第一の電極の仕事関数が、第二の電極の仕事関数よりも小さい、逆層構成であることを特徴とする有機光電変換素子。

【請求項 5】

前記一般式 (1) で表される部分構造を有する共役系高分子化合物が下記一般式 (3) で表される部分構造をさらに含有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【化 1 2】

一般式 (3)



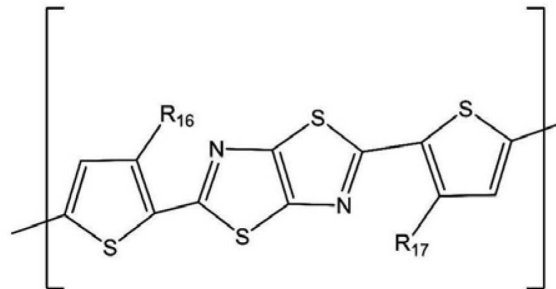
20

【請求項 6】

前記一般式 (1) で表される部分構造を有する共役系高分子化合物が下記一般式 (3') で表される部分構造をさらに含有する、請求項 5 に記載の有機光電変換素子。

【化 1 3】

一般式 (3')



30

一般式 (3') において、 R_{16} および R_{17} は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、または置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基である。

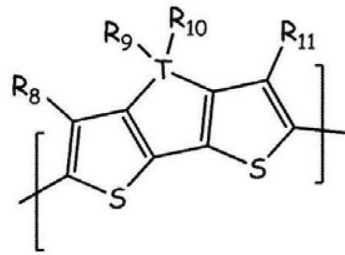
40

【請求項 7】

前記一般式 (1) で表される部分構造を有する共役系高分子化合物が、下記一般式 (2) または一般式 (2') で表される部分構造をさらに有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子；

【化 1 4】

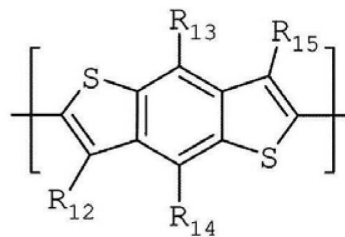
一般式 (2)



式中、Tは炭素、珪素、ゲルマニウムから選ばれる原子を表し、 R_8 および R_{11} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_9 および R_{10} は互いに独立して、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、

【化 1 5】

一般式 (2')



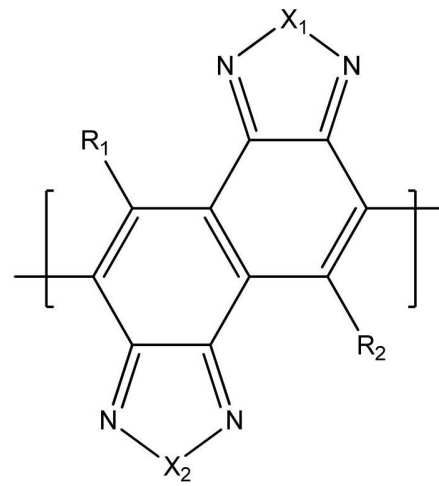
式中、 R_{12} および R_{15} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_{13} および R_{14} は互いに独立して、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基である。

【請求項 8】

透明な基板の上に、透明な第一の電極、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層、および第二の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、前記光電変換層が、該p型有機半導体材料として下記一般式(1)；

【化 1 6】

一般式 (1)



この際、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアル

10

20

30

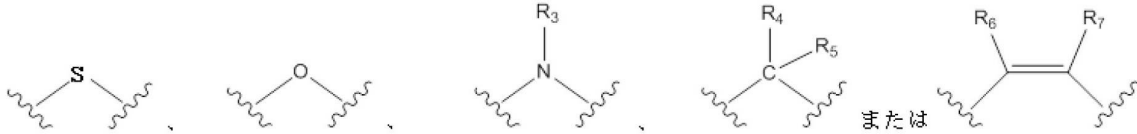
40

50

キルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、

X_1 および X_2 は互いに独立して、

【化 17】

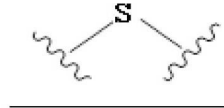


10

この際、 $R_3 \sim R_7$ は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、 R_6 および R_7 がアリール基である場合には、互いに結合して環を形成していてもよい、であるが、 X_1 および X_2 が同時に

20

【化 18】



になることはない；

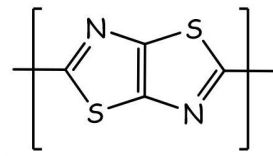
で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物を含有し、

前記一般式 (1) で表される部分構造を有する共役系高分子化合物が下記一般式 (3) で表される部分構造、下記一般式 (2) で表される部分構造および一般式 (2') で表される部分構造から選ばれる少なくとも 1 をさらに有することを特徴とする有機光電変換素子。

30

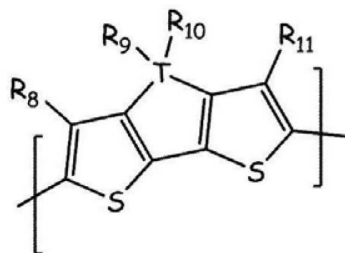
【化 19】

一般式 (3)



【化 20】

一般式 (2)



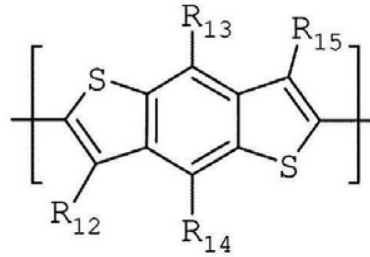
40

式中、T は炭素、珪素、ゲルマニウムから選ばれる原子を表し、 R_8 および R_{11} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_9 および R_{10} は互いに独立して、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、

50

【化 2 1】

一般式 (2')



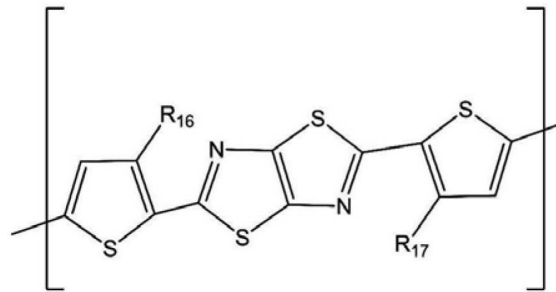
式中、 R_{12} および R_{15} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_{13} および R_{14} は互いに独立して、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基である。

【請求項 9】

前記一般式 (1) で表される部分構造を有する共役系高分子化合物が、一般式 (3) で表される部分構造を有し、下記一般式 (3') で表される部分構造をさらに含有する、請求項 8 に記載の有機光電変換素子。

【化 2 2】

一般式 (3')

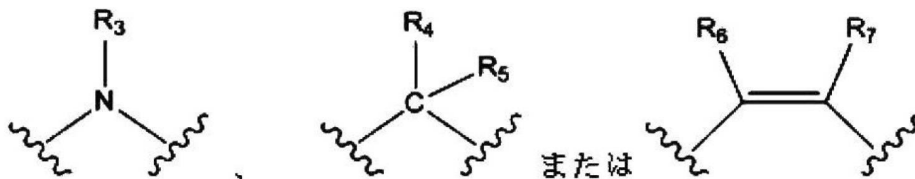


一般式 (3') において、 R_{16} および R_{17} は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、または置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基である。

【請求項 10】

前記 X_1 および X_2 の少なくとも一方が、

【化 2 3】



である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【請求項 11】

前記 X_1 および X_2 の少なくとも一方が、

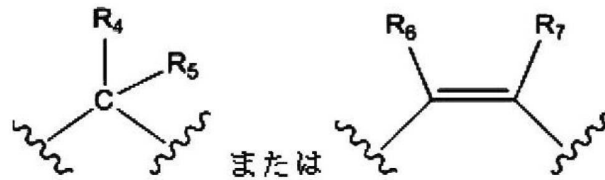
10

20

30

40

【化 2 4】

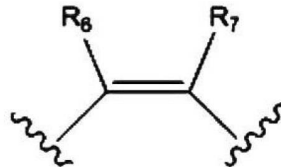


である、請求項 1 0 に記載の有機光電変換素子。

【請求項 1 2】

前記 X₁ および X₂ の少なくとも一方が、

【化 2 5】



である、請求項 1 1 に記載の有機光電変換素子。

【請求項 1 3】

前記 R₆ および R₇ の少なくとも一方が、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 3 0 のアリール基または置換されてもよい炭素原子数 4 ~ 3 0 の分岐鎖のアルキル基である、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【請求項 1 4】

前記 R₆ および R₇ の双方が、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 3 0 のアリール基または置換されてもよい炭素原子数 4 ~ 3 0 の分岐鎖のアルキル基である、請求項 1 3 に記載の有機光電変換素子。

【請求項 1 5】

前記 R₆ および R₇ の双方が、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 2 0 のハロゲン化アルキル基、シアノ基、炭素原子数 2 ~ 2 0 のアシル基、またはニトロ基で置換されている置換基である、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【請求項 1 6】

前記光電変換層が、溶液塗布法によって作製される光電変換層である、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子。

【請求項 1 7】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子を有する、太陽電池。

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 6 のいずれか 1 項に記載の有機光電変換素子がアレイ状に配置されてなる、光センサアレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機光電変換素子、ならびにそれを用いた太陽電池及び光センサアレイに関し、さらに詳しくは、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子、この有機光電変換素子を用いた太陽電池及び光センサアレイに関する。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

10

20

30

40

50

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

【0004】

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

10

【0005】

これらのバルクヘテロジャンクション型光電変換素子を用いた太陽電池においては、アノード・カソード以外は塗布により形成することができるため、高速且つ安価で製造が可能であり、前述の発電コストの課題を解決できる可能性がある。更に、上記のSi系太陽電池、半導体系太陽電池、色素増感型太陽電池等と異なり、160より高温の製造工程がないため、安価且つ軽量のプラスチック基板上への形成も可能であると期待される。

【0006】

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

20

【0007】

しかし逆層型太陽電池は、光透過性に劣る導電性ポリマー層が金属電極と発電層の間に存在する関係から、光の利用の観点からいえば不利な構成であるため、最適な膜厚が順層型太陽電池に比して厚くなることがシミュレーションから求められている（例えば、非特許文献2参照）。したがって、厚膜（150nm～）でも発電する材料が求められている。多くの材料は薄膜（100nm以下）の発電層では良好な効率が出るものの、厚膜（100nm以上）の発電層では多くの材料は曲線因子（FF）が低下し、高い効率を達成できる材料が非常に少ないと言う課題を有していた。

30

【0008】

最近、非特許文献3において、ナフトビスチアジアゾール基を有するポリマーによって、6%の効率で発電できることが報告された。この報告は順層構成であるが、逆層構成の有機薄膜太陽電池とした際には高い光電変換効率と耐久性の両立された太陽電池が得られると期待される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2009-146981号公報

【非特許文献】

40

【0010】

【非特許文献1】Nature Mater., vol. 6 (2007), p 497、A. Heeger等

【非特許文献2】Adv. Mater. 2006, Vol. 18, p 789 (C. J. Brabec等)

【非特許文献3】J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (25), pp 9638-9641

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

50

しかしながら、有機薄膜太陽電池における耐久性は、電極材料の仕事関数だけで決まるものではなく、発電層素材自体の光酸化安定性も関係しており、通常の有機色素と同様に酸素の準位（ $-5.3 \sim -5.4 \text{ eV}$ ）よりも十分深いHOMO準位を有していないと、酸素存在下に光を照射されることで光酸化劣化され、経時で光電変換効率が低下していくと言った課題があった。このような観点からは、前記非特許文献3に記載のナフトビスチアジアゾール基含有のポリマーはHOMO準位が -5.19 eV とまだ十分深くなく、光酸化に対する耐久性が不十分であった。

【0012】

本発明の他の目的は、高い曲線因子、開放電圧、および光電変換効率の少なくとも一を有し、かつ耐久性を有する有機薄膜太陽電池、およびそれを構成する有機半導体材料を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成することができる。

【0014】

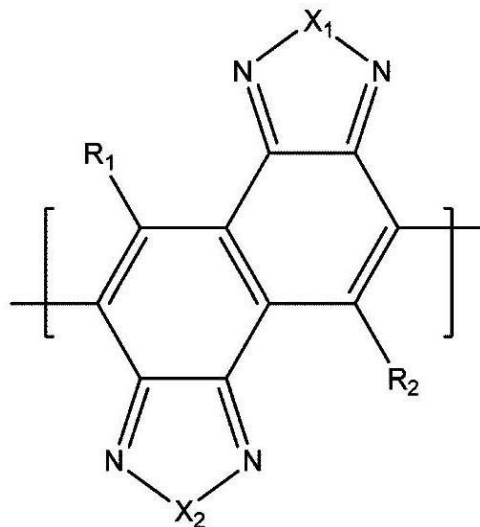
透明な基板の上に、透明な第一の電極、p型有機半導体材料とn型有機半導体材料とを含有する光電変換層、および第二の電極をこの順に有する有機光電変換素子であって、前記光電変換層が、該p型有機半導体材料として下記一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物を含有することを特徴とする有機光電変換素子；

【0015】

20

【化1】

一般式(1)



30

【0016】

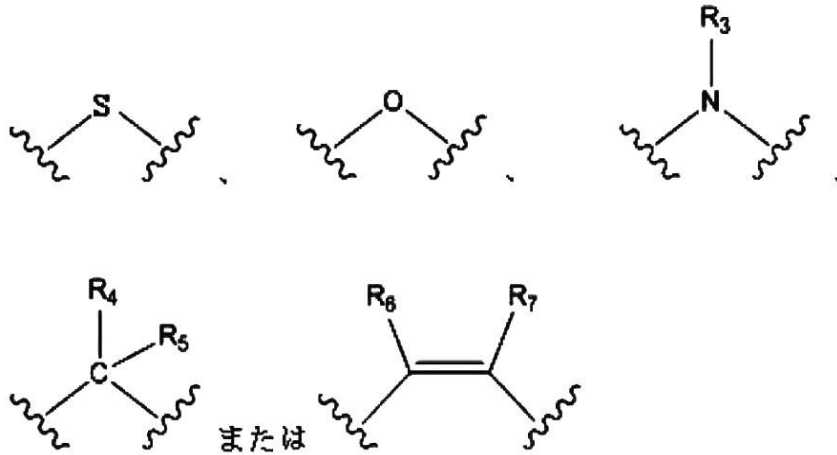
この際、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数1~30のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数2~30のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数2~40のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数6~30のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数3~30の複素環基であり、

40

X_1 および X_2 は互いに独立して、

【0017】

【化2】



10

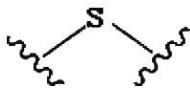
【0018】

この際、R₃ ~ R₇ は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であり、R₆ および R₇ がアリール基である場合には、互いに結合して環を形成していてもよい、であるが、X₁ および X₂ が同時に

20

【0019】

【化3】



【0020】

になることはない。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明の有機光電変換素子の構成の例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の有機光電変換素子の構成の他の例を示す概略断面図である。

【図3】タンデム型の光電変換層を備えた、本発明の有機光電変換素子の例を示す概略断面図である。

【図4】光センサアレイの構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本発明の好ましい形態を説明する。

40

【0023】

本発明の有機光電変換素子は、光電変換層が、p型有機半導体材料として下記一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物を含有する。かような構成を採ることにより、高い変換効率を達成可能で、耐久性が高く、安価な製造を可能とする塗布プロセスに対応可能な有機光電変換素子を提供することができる。

【0024】

まず、本発明における一般式(1)で表される部分構造を有する共役系高分子化合物について説明する。

【0025】

なお、共役系高分子化合物には、一般式(1)で表される部分構造が1または2以上含

50

まれるが、当該部分構造が2以上存在する場合には、部分構造における X_1 、 X_2 、 R_1 ~ R_7 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよい。

【0026】

一般式(1)において、 R_1 および R_2 は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数1~30のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数2~30のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数2~40のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数6~30のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数3~30の複素環基である。

10

【0027】

上記炭素原子数1~30のアルキル基とは、直鎖、分岐鎖または環状のアルキル基である。炭素原子数1~30のアルキル基としては、特に制限はないが、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、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-*t*-ブチル-2-メチルプロピル基、*n*-ノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、*n*-エイコシル基、*n*-ヘンエイコシル基、*n*-ドコシル基、*n*-トリコシル基、*n*-テトラコシル基、*n*-ペンタコシル基、*n*-ヘキサコシル基、*n*-ヘプタコシル基、*n*-オクタコシル基、*n*-トリアコンチル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などが挙げられる。高い溶解性を付与しながら、ポリマー同士の配列を阻害しないという観点からは、炭素原子数4~30の直鎖または分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素原子数6~20の直鎖または分岐鎖のアルキル基であることがより好ましい。

20

30

【0028】

炭素原子数1~30のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、ノナデシルオキシ基、エイコシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基などが挙げられる。高い溶解性を付与しながら、ポリマー同士の配列を阻害しないという観点からは、炭素原子数4~30のアルコキシ基が好ましく、6~20のアルコキシ基であることがより好ましい。

40

【0029】

上記炭素原子数2~30のアルキルエステル基(-OCOR)としては、特に制限はないが、例えば、メチルエステル基、エチルエステル基、*n*-プロピルエステル基、*i*-プロピルエステル基、*n*-ブチルエステル基、2-メチルプロピルエステル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチルエステル基、ペンチルエステル基、ヘキシルエステル基、ヘプチルエステル基、オクチルエステル基、ノニルエステル基、デシルエステル基、ウンデシルエステル基、ドデシルエステル基などが挙げられる。高い溶解性を付与しながら、ポリマー同士の配列を阻害しないという観点からは、炭素原子数5~30のアルキルエステル基

50

が好ましく、7～20のアルキルエステル基であることがより好ましい。

【0030】

上記ハロゲン原子としては、特に制限はないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。ポリマーの平面性を保持するという観点からは、原子半径の小さいフッ素原子、塩素原子、臭素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子がより好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

【0031】

上記炭素原子数2～30のアルコキシカルボニル基(-COOR)としては、特に制限はないが、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基、n-ヘキシルオキシカルボニル基、n-オクチルオキシカルボニル基、n-デシルオキシカルボニル基、n-ヘキサデシルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、2-ヘキシルデシルオキシカルボニル基などが挙げられる。高い溶解性を付与しながら、ポリマー同士の配列を阻害しないという観点からは、炭素原子数2～30のアルコキシカルボニル基が好ましく、2～20のアルコキシカルボニル基がさらに好ましく、6～20のアルコキシカルボニル基が特に好ましい。

【0032】

上記炭素原子数2～40のアルキルアミノカルボニル基(-CONHRまたは-CONRR')としては、特に制限はないが、例えば、ジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、ジイソプロピルアミノカルボニル基、メチル-tert-ブチルアミノカルボニル基、ジヘキシルアミノカルボニル基、ジオクチルアミノカルボニル基、ジデシルアミノカルボニル基、ジヘキサデシルアミノカルボニル基、ジ2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ジ2-ヘキシルデシルアミノカルボニル基などが挙げられる。高い溶解性を付与しながら、ポリマー同士の配列を阻害しないという観点からは、炭素原子数9～40のアルキルアミノカルボニル基が好ましく、13～20のアルコキシカルボニル基がさらに好ましい。

【0033】

上記炭素原子数2～30のアシル基(-COR)としては、特に制限はないが、例えば、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、tert-ブチリル基、ペンタノイル基、パレリル基、イソパレリル基、ピバロイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、デカノイル基、ドデカノイル基、ヘキサデカノイル基、オクタデカノイル基、シクロヘキサンカルボニル基、ベンゾイル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、2-ヘキシルデシルカルボニル基などが挙げられる。高い溶解性を付与しながら、ポリマー同士の配列を阻害しないという観点からは、炭素原子数5～30の直鎖または分岐鎖のアシル基が好ましく、7～30のアシル基であることがより好ましい。

【0034】

上記炭素原子数2～30のアシルアミノ基(-NHCO R)としては、特に制限はないが、例えば、アセトアミド基、エチルアミド基、プロピルアミド基などが挙げられる。

【0035】

上記炭素原子数6～30のアリール基としては、特に制限はないが、例えば、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基；ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレリアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基などの縮合多環炭化水素基が挙げられる。

【0036】

上記炭素原子数3～30の複素環基としては、特に制限はないが、例えば、ピロリル、イミダゾリル、イミダゾリジニル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、チアゾリル、イソ

10

20

30

40

50

チアゾリル、オキサゾリル、イソオキサゾリル、フラザニル、ピリジニル、ピラジニル、ピリミジニル、ピリダジニル、フラニル、ピラニル、チエニル、ベンゾチオフェニル、チオピラニル、イソチオクロメニル、チオクロメニル、チオキサントレニル、チアントレニル、フェノキサチイニル、ピロリジニル、1H-1-ピリンジニル、インドニジニル、イソインドリル、インドリル、インダゾリル、プリニル、キノリジニル、イソキノリニル、キノリニル、ナフチリジニル、フタラジニル、キノキサニリル、キナゾリニル、シンノリニル、プテリジニル、カルバゾリル、 β -カルボリニル、フェナントリジニル、アクリジニル、ペリミジニル、フェナントロリニル、フェナジニル、フェノチアジニル、フェノキサジニル、アンチジニル、イソベンゾフラニル、ベンゾフラニル、イソクロメニル、クロメニル、キサントニル、パラチアジニル、トリアゾリル、またはテトラゾリル等が挙げられる。

10

【0037】

R_1 および R_2 は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アシル基であることが好ましい。これら、アルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アシル基は置換基を有していてもよい。

【0038】

上記 R_1 および R_2 が、炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、炭素原子数 2 ~ 30 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、アミノ基、炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基であるときに、場合によって存在する置換基としては、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、(アルキル)アミノ基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルキルエステル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シリル基、スルホニル基、スルフィニル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、メルカプト基、シアノ基、スルホ基、カルボキシル基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基等を挙げることができる。

20

30

【0039】

なお、場合によって存在する置換基は、置換する R_1 および R_2 と同じとなることはない。例えば、 R_1 または R_2 がアルキル基の場合には、さらにアルキル基で置換されることはない。

【0040】

アルキル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、具体的には上記で記載したアルキル基が挙げられる。

【0041】

ハロゲン化アルキル基としては、好ましくは、炭素数 1 ~ 20、より好ましくは炭素数 1 ~ 12、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、具体的には、クロロメチル基、プロモメチル基、トリフルオロメチル基、クロロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、プロモエチル基、クロロプロピル基、プロモプロピル基などが挙げられる。

40

【0042】

アルケニル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。

【0043】

アルキニル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 20、より好ましくは炭素数 2 ~ 12、

50

特に好ましくは炭素数 2 ~ 8 であり、例えば、プロパルギル、3 - ペンテニル等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

アリール基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 3 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 2 0、特に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 であり、具体的には上記で記載したアリール基が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

ヘテロアリール基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、ヘテロ原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には、例えば、イミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、ベンズオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリル、チエニル等が挙げられる。

10

【 0 0 4 6 】

アシル基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 1 ~ 1 2 であり、具体的には上記で記載したアシル基が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

アルコキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 であり、具体的には上記で記載したアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

(アルキル)アミノ基としては、好ましくは炭素数 0 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 0 ~ 1 0、特に好ましくは炭素数 0 ~ 6 であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノ等が挙げられる。

20

【 0 0 4 9 】

アルコキシ基としては、好ましくは炭素数 1 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 1 ~ 1 2、特に好ましくは炭素数 1 ~ 8 であり、具体的には上記で記載したアルコキシ基が挙げられる。

【 0 0 5 0 】

シクロアルキルオキシ基としては、好ましくは炭素数 4 ~ 8 であり、例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

アリールオキシ基としては、好ましくは炭素数 6 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 6 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 6 ~ 1 2 であり、例えば、フェニルオキシ、2 - ナフチルオキシ等が挙げられる。

30

【 0 0 5 2 】

アリールオキシカルボニル基としては、好ましくは炭素数 7 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 7 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 7 ~ 1 0 であり、例えば、フェニルオキシカルボニル等が挙げられる。

【 0 0 5 3 】

アルキルエステル基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 0 であり、具体的には上記で記載したアルキルエステル基が挙げられる。

40

【 0 0 5 4 】

アシルアミノ基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 0 であり、具体的には上記で記載したアシルアミノ基が挙げられる。

【 0 0 5 5 】

アルコキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは炭素数 2 ~ 2 0、より好ましくは炭素数 2 ~ 1 6、特に好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 であり、例えば、メトキシカルボニルアミノ等が挙げられる。

【 0 0 5 6 】

50

アリーロキシカルボニルアミノ基としては、好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えば、フェニルオキシカルボニルアミノ等が挙げられる。

【0057】

スルホニルアミノ基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノ等が挙げられる。

【0058】

スルファモイル基としては、好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイル等が挙げられる。

10

【0059】

カルバモイル基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、カルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイル等が挙げられる。

【0060】

アルキルチオ基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、メチルチオ、エチルチオ等が挙げられる。

【0061】

アリールチオ基としては、好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えば、フェニルチオ等が挙げられる。

20

【0062】

スルホニル基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、メシル、トシル等が挙げられる。

【0063】

スルフィニル基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニル等が挙げられる。

【0064】

ウレイド基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイド等が挙げられる。

30

【0065】

リン酸アミド基としては、好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えば、ジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミド等が挙げられる。

【0066】

ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

40

【0067】

なお、これらの置換基はさらに置換されてもよい。

【0068】

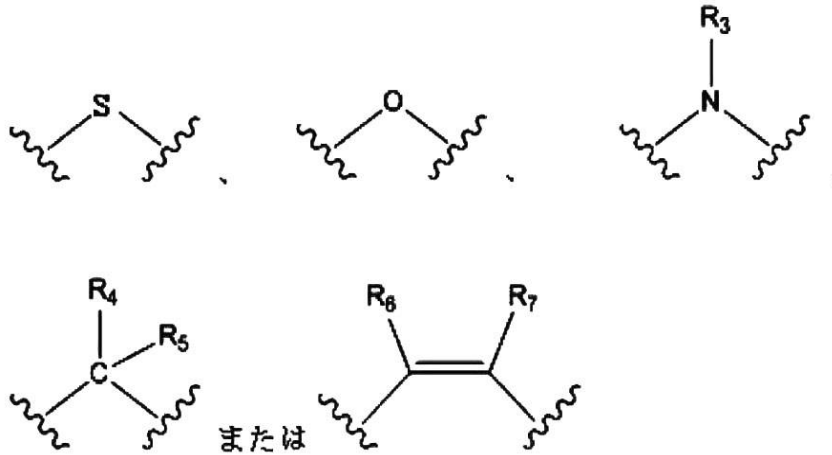
1つの部分構造に含まれる R_1 および R_2 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよいが、部分構造の対称性を考慮すると、 R_1 および R_2 は互いに同一であることが好ましい。

【0069】

一般式(1)において、 X_1 および X_2 は互いに独立して、

【0070】

【化4】



10

【0071】

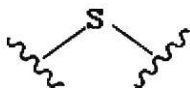
を表す。

【0072】

ただし、X₁ および X₂ が同時に

【0073】

【化5】



20

【0074】

になることはない。

【0075】

上述したように、前記非特許文献3に記載のナフトビスチアジアゾール基含有のポリマーはHOMO準位が - 5 . 19 eVとまだ十分深くなく、光酸化に対する耐久性が不十分であった。そして、本発明者らは、前記一般式(1)で表されるようなナフタレン骨格にオキサジアゾールが縮環したナフトビスオキサジアゾール、トリアゾールが縮環したナフトビストリアゾール、イミダゾールが縮環したナフトビスイミダゾール、ピラジンが縮環しているナフトビスピラジン構造等は深いHOMO準位および狭いバンドギャップを有しており、厚膜化しても高い開放電圧および短絡電流を有する素子を得ることができることを見出した。これは、オキサジアゾール等がチアジアゾールに比べより電子が欠乏しているためであると考えられる。また、これらの構造を有するポリマーを用いると、耐久性も高い有機光電変換素子及び有機薄膜の太陽電池を得ることができることを見出した。

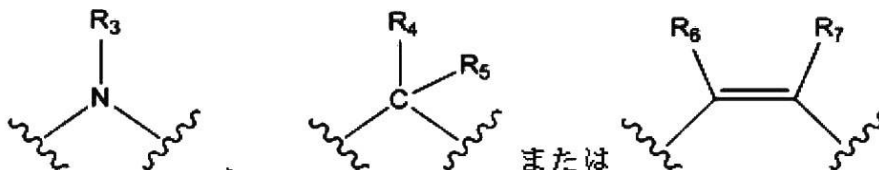
30

【0076】

また、X₁ および X₂ の少なくとも一方が、

【0077】

【化6】



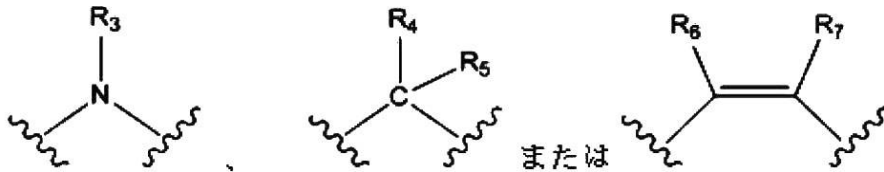
40

【0078】

であることが好ましい。好ましくは、X₁ および X₂ 双方が、

【0079】

【化7】



【0080】

である。

【0081】

特許文献1で開示されているナフトビスチアジアゾール骨格は、官能基を有していない4縮環化合物であり、このような骨格を含んだポリマーは有機溶媒への溶解性が低く、デバイスを作成する際の塗布性が悪いという問題点があった。ナフトビストリアゾール、ナフトビスイミダゾール、ナフトビスピラジンの骨格を有する場合、置換基($R_3 \sim R_7$)を有することが出来るため、有機溶媒への溶解性が向上する。有機溶媒への溶解性が高いと、高分子を合成する際に、最適な分子量に到達しやすく、合成上有利である。また、有機溶剤に溶解するので、隣接する層が有機溶媒系の場合に、はじくことなく塗布することができるのでデバイス製造の点でも有利である。

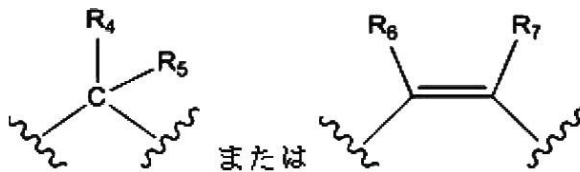
10

【0082】

また、 X_1 および X_2 の少なくとも一方が、

【0083】

【化8】



20

【0084】

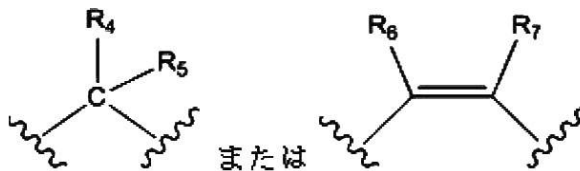
であることがより好ましい。

【0085】

好ましくは、 X_1 および X_2 双方が、

【0086】

【化9】



30

【0087】

である。

【0088】

ナフトビスイミダゾール、ナフトビスピラジン骨格は置換基を2つ有することが出来る(R_4 および R_5 、または R_6 および R_7) ために、有機溶媒への溶解性が高くなるため好ましい。 X_1 および X_2 の双方が、ナフトビスイミダゾール、ナフトビスピラジン骨格を有すると、この効果はより発揮される。

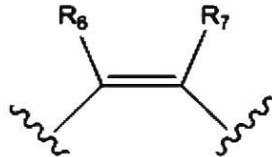
40

【0089】

さらに、 X_1 および X_2 の少なくとも一方が、

【0090】

【化10】



【0091】

であることが好ましい。

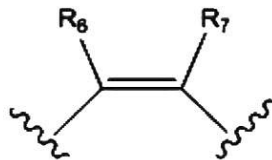
【0092】

好ましくは、 X_1 および X_2 双方が、

10

【0093】

【化11】



【0094】

である。

【0095】

20

X_1 および X_2 の少なくとも一方が、ナフトスピラジン骨格を有すると、さらに高い光電変換効率を得られる。また、耐久性も向上する。 X_1 および X_2 の双方が、ナフトスピラジン骨格を有すると、この効果はより発揮される。ピラジン骨格は sp^3 炭素を有しない（置換基が結合している炭素が sp^2 炭素である）ために高い平面性を有することが出来、それゆえ高い移動度を与えるためであると考えられる。

【0096】

$R_3 \sim R_7$ は、水素原子、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアルコシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 2 ~ 30 のアシルアミノ基、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、または置換されてもよい炭素原子数 3 ~ 30 の複素環基である。

30

【0097】

ここで、アルキル基、アルコキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン原子、アルコシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、アシル基、アミノ基、アシルアミノ基、アリール基、または複素環基、およびこれらの置換基に場合によって存在する置換基の具体的例示および好適な範囲については、 R_1 および R_2 の欄で説明したものと同様である。

【0098】

$R_3 \sim R_7$ は、光電変換効率の点から、水素原子、置換されてもよい、アルキル基、アルキルエステル基またはアリール基であることが好ましい。溶解性の観点から、アルキル基、アルキルエステル基またはアリール基であることがより好ましい。さらに好ましくは、置換されてもよい、炭素原子数 4 ~ 30 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素原子数 5 ~ 30 のアルキルエステル基、炭素原子数 6 ~ 12 のアリール基である。また、溶解性の観点から、 $R_3 \sim R_5$ は、置換されてもよい、炭素原子数 6 ~ 20 の直鎖または分岐鎖のアルキル基であることが特に好ましい。

40

【0099】

なお、1つの部分構造に含まれる R_4 および R_5 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよいが、部分構造の対称性を考慮すると、 R_4 および R_5 は互いに同一であることが好ましい。

50

【 0 1 0 0 】

さらに、光電変換効率の点からは、 R_6 および R_7 の少なくとも一方が置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリアル基または置換されてもよい炭素原子数 4 ~ 30 の分岐鎖のアルキル基であることが好ましく、 R_6 および R_7 の双方が置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリアル基または置換されてもよい炭素原子数 4 ~ 30 の分岐鎖のアルキル基であることがより好ましい。これは 1 つのユニットに 2 つの溶解性基を有しており、高い溶解性を有している事が要因であると考えられる。置換されてもよいアルキル基は、炭素原子数 6 ~ 20 の分岐鎖のアルキル基であることがさらに好ましい。

【 0 1 0 1 】

R_6 および R_7 の少なくとも一方が、置換されてもよい炭素原子数 6 ~ 30 のアリアル基である場合のアリアル基の好適な例は、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基などの非縮合炭化水素基；ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、ピフェニレニル基、フルオレニル基、アセナフチレニル基、プレイアデニル基、アセナフテニル基、フェナレニル基、フェナントリル基、アントリル基、フルオランテニル基、アセフェナントリレニル基、アセアントリレニル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、ナフタセニル基であり、フェニル基がより好ましい。また、 R_6 および R_7 がアリアル基である場合には、互いに結合して環を形成していてもよい。一例を挙げると、後述の A 4 1 2 のように、 R_6 および R_7 がピフェニル - 2, 2' - ジイル基である形態が挙げられる。このように、 R_6 および R_7 が互いに結合して環を形成している場合、共役系高分子化合物全体として高い平面性を保持することができる。

【 0 1 0 2 】

また、開放電圧の向上の観点からは、 R_6 および R_7 の双方が、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 のハロゲン化アルキル基、シアノ基、炭素原子数 2 ~ 20 のアシル基、またはニトロ基で置換されている置換基であることが好ましく、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、炭素原子数 2 ~ 20 のアシル基、またはニトロ基で置換されているアリアル基であることがより好ましく、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、炭素原子数 2 ~ 20 のアシル基、またはニトロ基で置換されているフェニル基がさらに好ましい。ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、アシル基、またはニトロ基などの電子吸引基が導入されることで化合物の HOMO 準位が深くなり、またバンドギャップが狭くなったことで開放電圧が向上するものと考えられる。

【 0 1 0 3 】

フェニル基がハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、シアノ基、アシル基、またはニトロ基で置換される場合の置換基の数は特に限定されるものではなく、1 ~ 5 個であるが、好ましくは 1 ~ 3 個、より好ましくは 1 または 2 個、さらに好ましくは 1 個である。また、置換基の置換位置は特に限定されるものではないが、少なくともパラ位に該置換基が存在することが好ましい。

【 0 1 0 4 】

上記ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基またはアシル基は、具体的には R_1 および R_2 の欄で記載したハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基またはアシル基が挙げられる。

【 0 1 0 5 】

なお、1 つの部分構造に含まれる R_6 および R_7 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよいが、部分構造の対称性を考慮すると、 R_6 および R_7 は互いに同一であることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

以下、本発明の一般式 (1) で表される部分構造の具体例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【 0 1 0 7 】

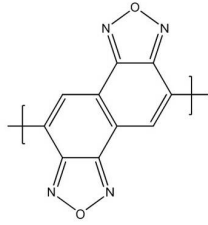
10

20

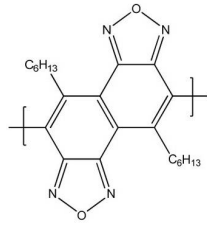
30

40

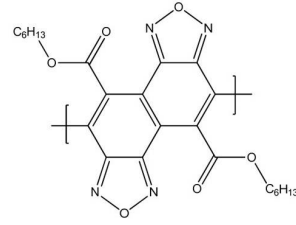
【化 1 2】



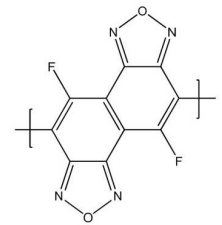
A001



A002

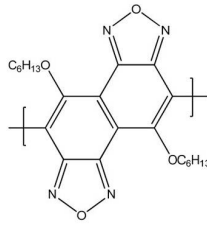


A003

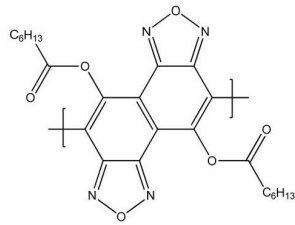


A004

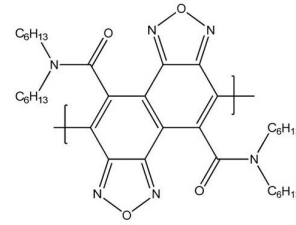
10



A005

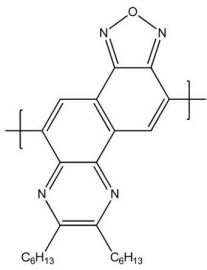


A006

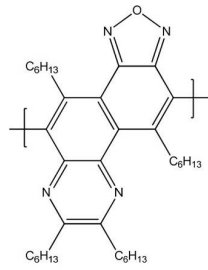


A007

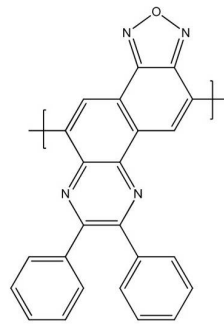
20



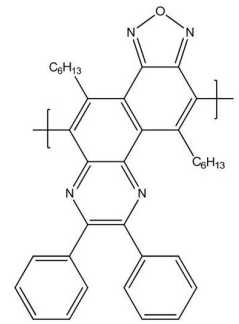
A101



A102

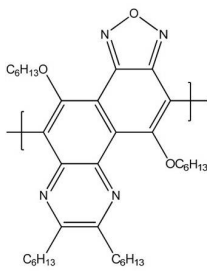


A103

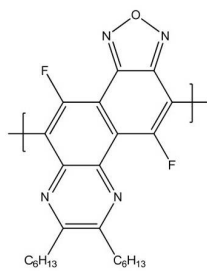


A104

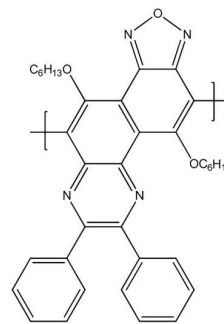
30



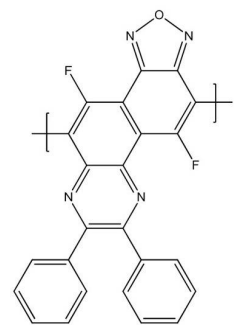
A105



A106



A107

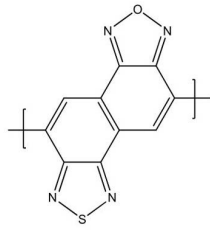


A108

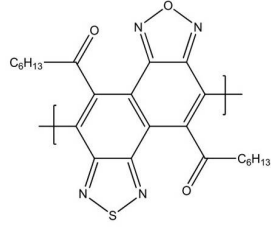
40

【 0 1 0 8 】

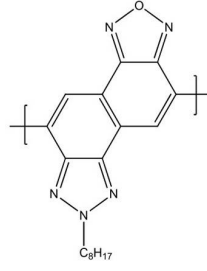
【化 1 3】



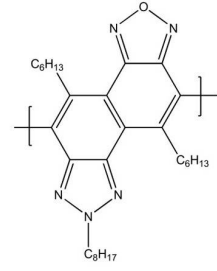
A109



A110

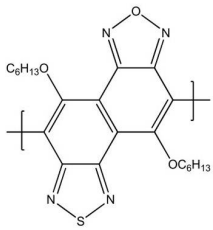


A111

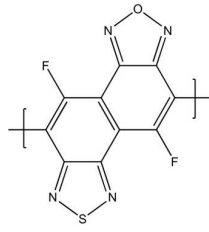


A112

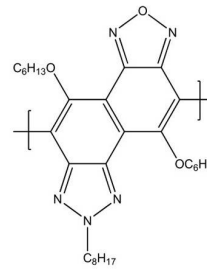
10



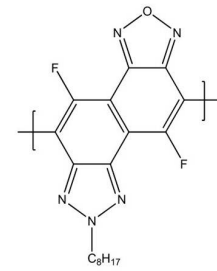
A113



A114

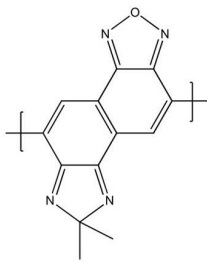


A115

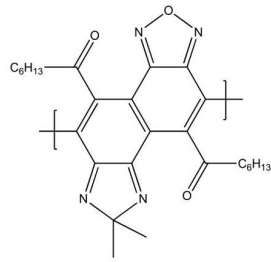


A116

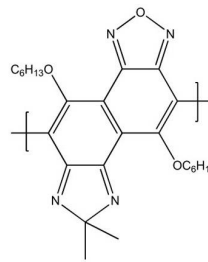
20



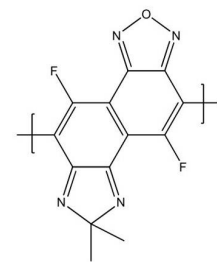
A117



A118



A119

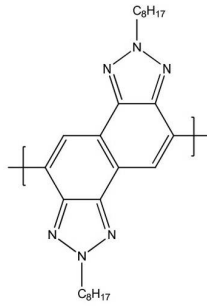


A120

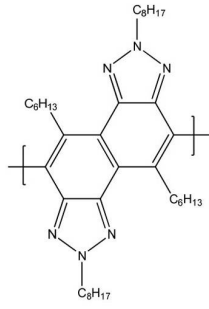
30

【 0 1 0 9 】

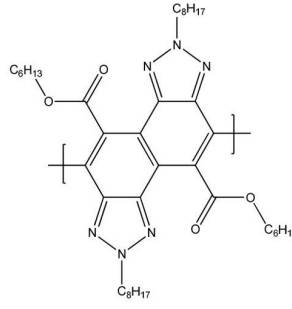
【化 1 4】



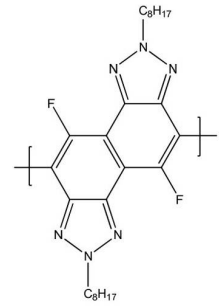
A201



A202

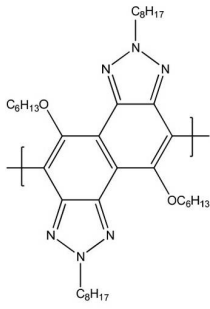


A203

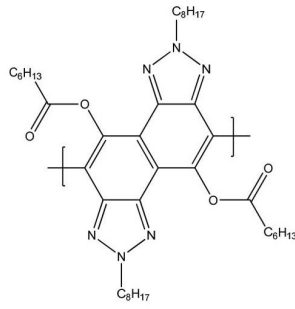


A204

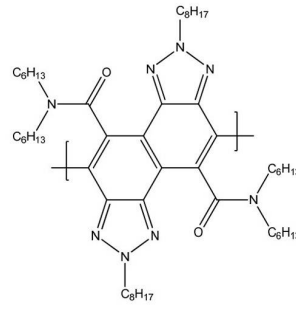
10



A205

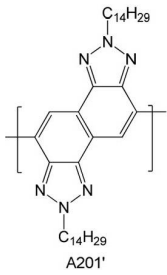


A206



A207

20

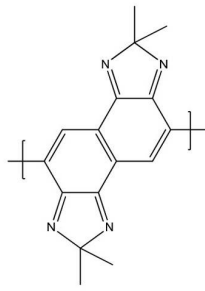


A201'

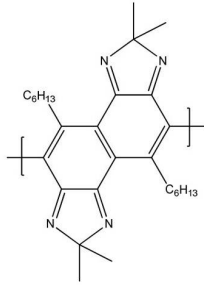
30

【 0 1 1 0 】

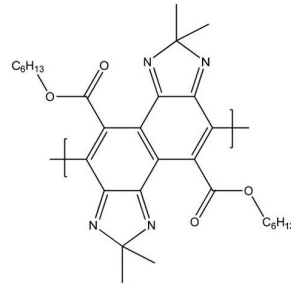
【化 1 5】



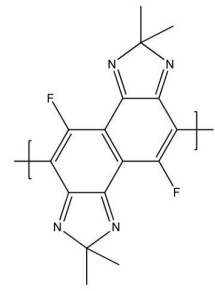
A301



A302

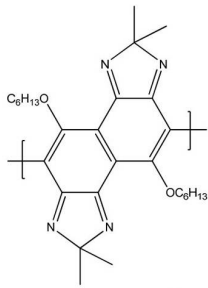


A303

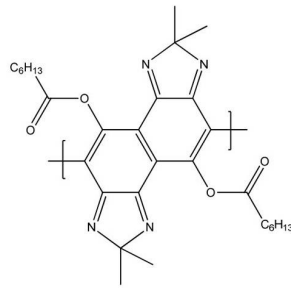


A304

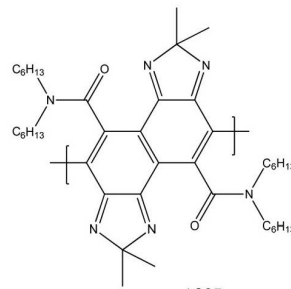
10



A305

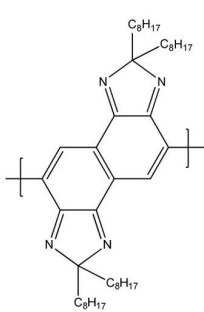


A306

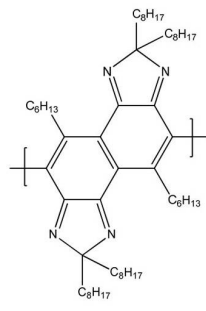


A307

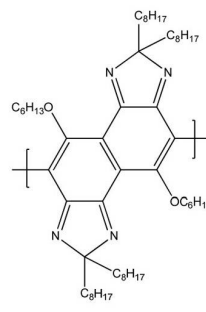
20



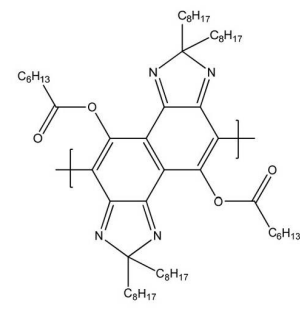
A308



A309



A310

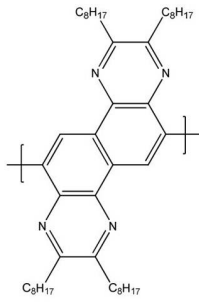


A311

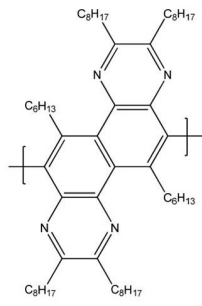
30

【 0 1 1 1】

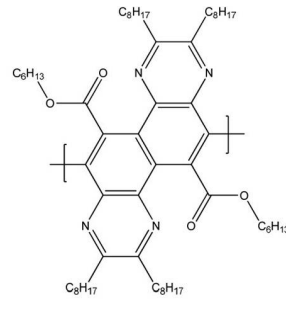
【化16】



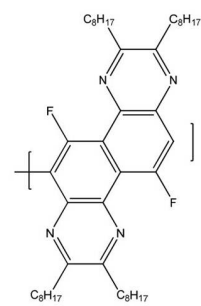
A401



A402

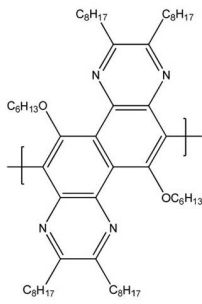


A403

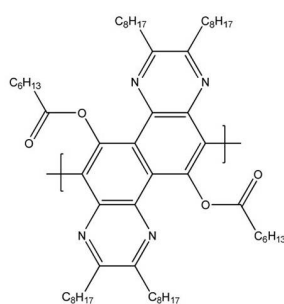


A404

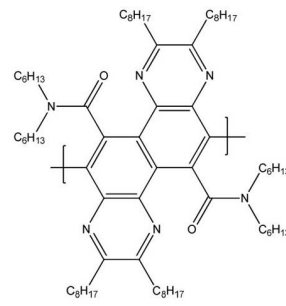
10



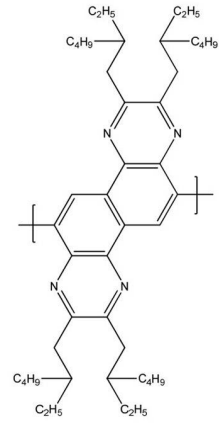
A405



A406

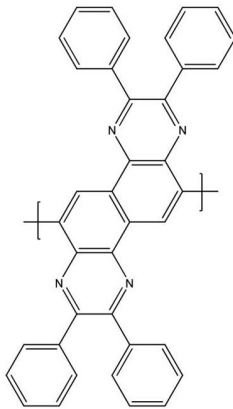


A407

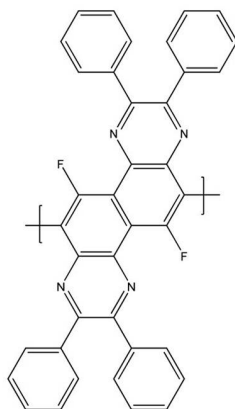


A408

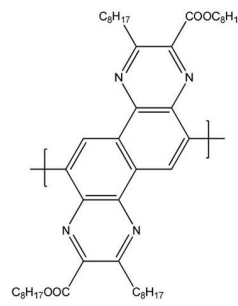
20



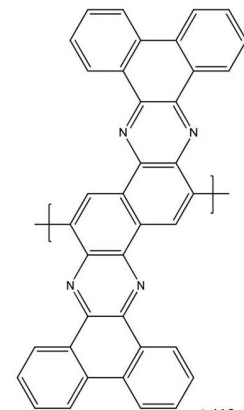
A409



A410

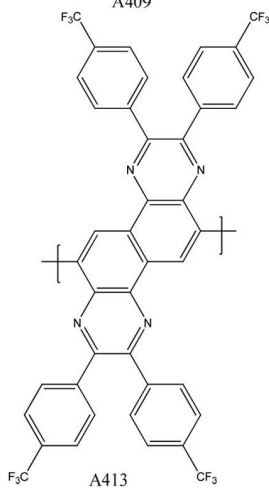


A411

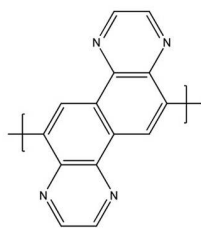


A412

30



A413



A414

40

【0112】

なお、前記一般式(1)の構造は、一般的にアクセプターと呼ばれる構造であり、ドナ

50

ーとして機能するユニットと結合させることで狭いバンドギャップの材料、すなわち太陽光を長波長まで効率良く吸収できる材料となる。

【0113】

ただし、より高い光電変換効率を達成するためには、共役系高分子化合物に含まれるアクセプター性ユニットのうち、上記化学式1で表される部分構造の割合が多いほど好ましい。具体的には、共役系高分子化合物に含まれる全アクセプター性ユニットの数に対して、上記化学式1で表される部分構造の数が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましく、95%以上であることが特に好ましく、100%であることが最も好ましい。

【0114】

共役系高分子化合物に含まれうるドナー性ユニット群に含まれるドナー性ユニットとしては、同じ電子数を有する炭化水素芳香環（ベンゼン、ナフタレン、アントラセンなど）よりもLUMO準位またはHOMO準位が浅くなるようなユニットであれば、制限なく使用できる。例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、シクロペンタジエン、シラシクロペンタジエンなどの複素5員環、およびこれらの縮合環を含むユニットである。

【0115】

より好ましくは、チオフェン環、フラン環、ピロール環、シクロペンタジエン、シラシクロペンタジエン等の複素5員環およびこれらを縮合環として含む構造である。

【0116】

具体的には、フルオレン、シラフルオレン、カルバゾール、ジチエノシクロペンタジエン、ジチエノシラシクロペンタジエン、ジチエノピロール、ベンゾジチオフェン等を挙げることができる。

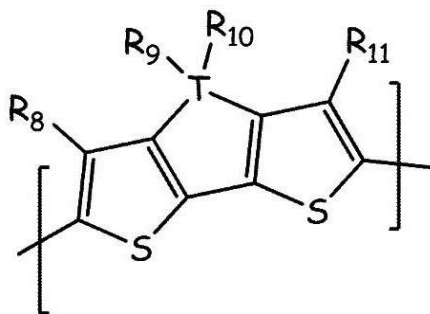
【0117】

好ましくは、本発明の共役系高分子化合物は、下記一般式(2)または下記一般式(2')で表される部分構造をさらに含む。

【0118】

【化17】

一般式(2)



【0119】

式中、Tは炭素、珪素、ゲルマニウムから選ばれる原子を表し、R₈およびR₁₁は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されてもよい炭素原子数1~20のアルキル基であり、R₉およびR₁₀は互いに独立して、置換されてもよい炭素原子数1~20のアルキル基である。

【0120】

10

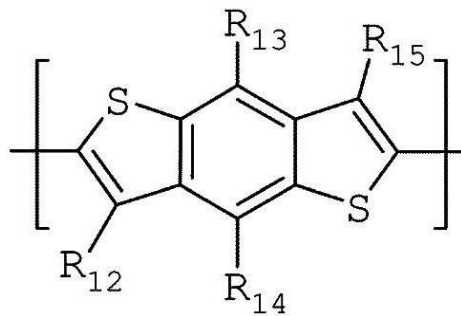
20

30

40

【化18】

一般式(2')



10

【0121】

式中、 R_{12} および R_{15} は互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基であり、 R_{13} および R_{14} は互いに独立して、置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基または置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基である。

【0122】

このような構造は、移動度の高いチオフェン構造が縮合してさらに大きな共役平面を有している半面、溶解性を付与可能な置換基を有しているため、溶解性と高移動度の両立を可能とし、一層高い光電変換効率が期待できるようになる。

20

【0123】

中でも T で表わされる原子が珪素原子である構造であることが好ましい。これは *Adv Mater* 2010 p 367 に記載されているように、T が珪素原子である場合に結晶性が高く、高い移動度が得られる傾向があるためである。

【0124】

上記一般式(2)または(2')における、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 20 のアルコキシ基、およびアルキル基またはアルコキシ基によって存在する置換基の具体例および好適な範囲は、上記一般式(1)の R_1 および R_2 欄で述べたものと同様である。

【0125】

R_8 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は、構造が嵩高いものであると、高分子の平面性が阻害されるので、できる限り立体的に嵩高くないものが好ましい。かような観点からは、 R_8 、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ~ 3 の直鎖のアルキル基であることが好ましく、水素原子またはハロゲン原子であることがより好ましい。

30

【0126】

R_9 および R_{10} は、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖または分岐鎖のアルキル基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖または分岐鎖のアルキル基であることがより好ましい。

【0127】

R_{13} および R_{14} は、炭素原子数 1 ~ 12 の直鎖または分岐鎖のアルキル基あるいはアルコキシ基が好ましく、炭素原子数 1 ~ 8 の直鎖または分岐鎖のアルキル基またはアルコキシ基であることがより好ましい。

40

【0128】

なお、1つの部分構造に含まれる R_9 および R_{10} ; R_8 および R_{11} ; R_{13} および R_{14} ; R_{12} および R_{15} は、それぞれ互いに同一であってもよいし、異なってもよいが、部分構造の対称性を考慮すると、 R_9 および R_{10} ; R_8 および R_{11} ; R_{13} および R_{14} ; R_{12} および R_{15} は、互いに同一であることが好ましい。

【0129】

なお、共役系高分子化合物が、上記一般式(2)、または(2')で表される部分構造を 1 または 2 以上含む場合には、当該部分構造における R_8 ~ R_{15} は、互いに同一であ

50

ってもよいし、異なってもよい。

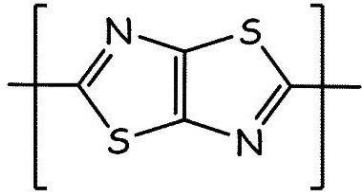
【0130】

また、好ましくは、本発明の共役系高分子化合物は、下記一般式(3)で表される部分構造をさらに含む。

【0131】

【化19】

一般式(3)



10

【0132】

このような構造は、移動度の高いチアゾール構造が縮合してさらに大きな共役平面を有しているためさらなる高移動度を有し、一層高い光電変換効率を期待できるようになる。

【0133】

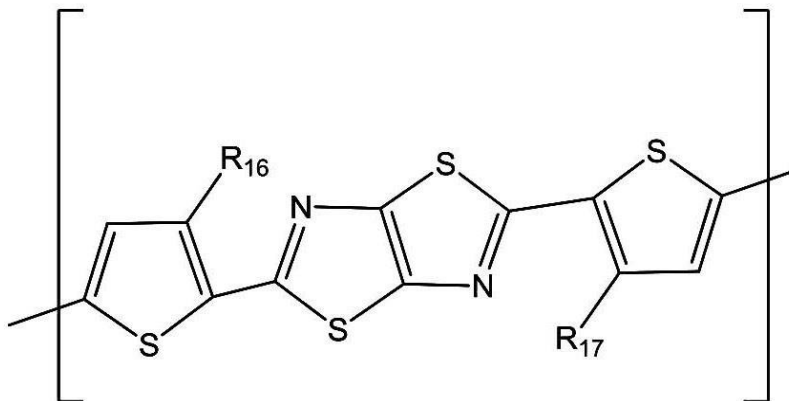
さらに、一般式(3)で表される構造のより好適な一実施形態は、下記一般式(3')で表される構造である。

20

【0134】

【化20】

一般式(3')



30

【0135】

一般式(3')において、 R_{16} および R_{17} は互いに独立して、水素原子、置換されてもよい炭素原子数1~30のアルキル基、置換されてもよい炭素原子数1~30のアルコキシ基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアルキルエステル基、ハロゲン原子、置換されてもよい炭素原子数2~30のアルコキシカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数2~40のアルキルアミノカルボニル基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアシル基、置換されてもよいアミノ基、置換されてもよい炭素原子数2~30のアシルアミノ基である。これらの置換基としては、具体的には上記 R_1 および R_2 の欄で説明したものが挙げられる。これらの置換基の中でも、水素原子、アルキル基が好ましく、アルキル基がより好ましく、溶解性の観点からは、炭素原子数4~30の直鎖または分岐鎖のアルキル基がさらに好ましい。

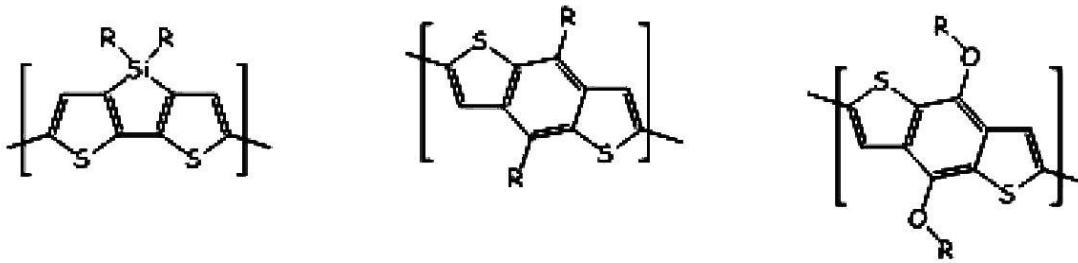
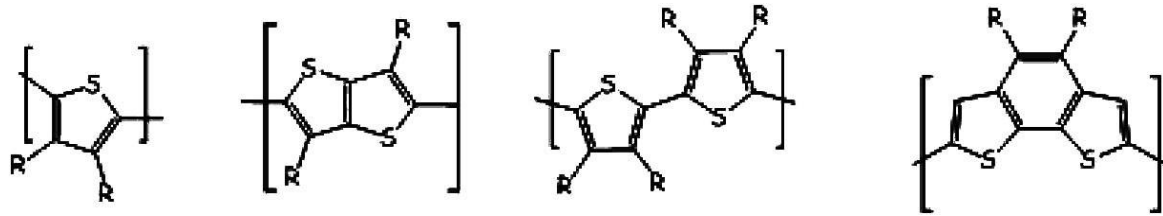
40

【0136】

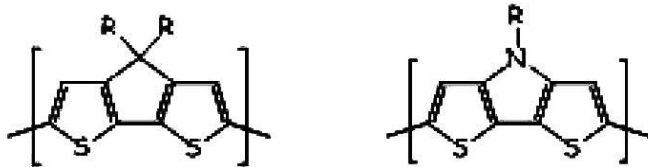
以下、ドナー性ユニットの好ましい形態を例示する。

【0137】

【化 2 1】



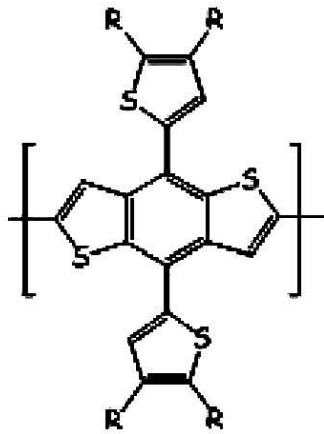
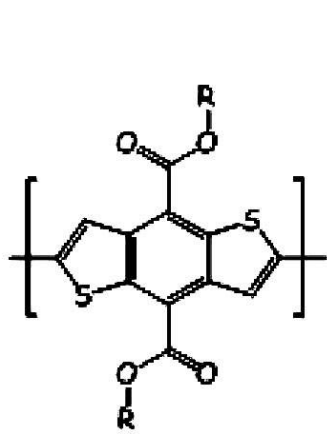
10



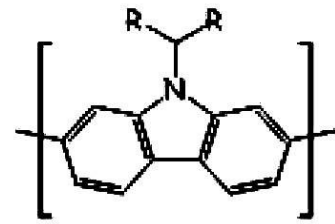
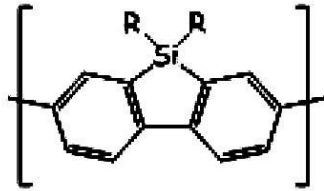
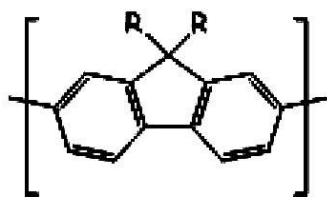
20

【 0 1 3 8】

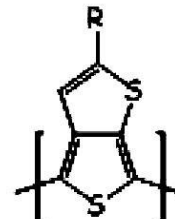
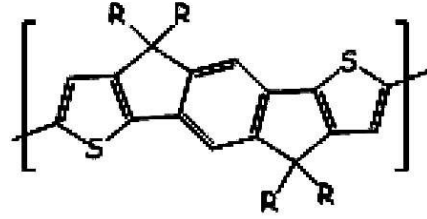
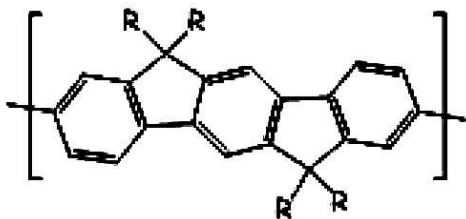
【化 2 2】



10



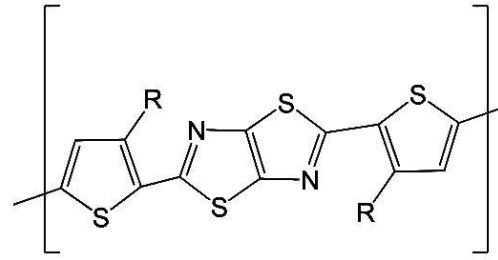
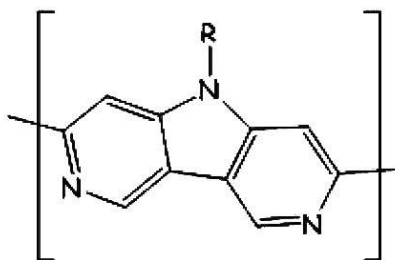
20



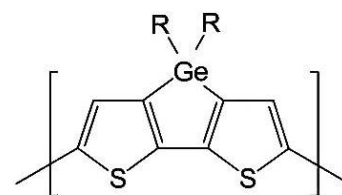
30

【 0 1 3 9】

【化 2 3】



40



【 0 1 4 0】

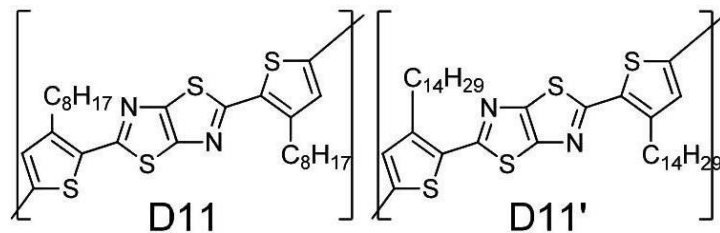
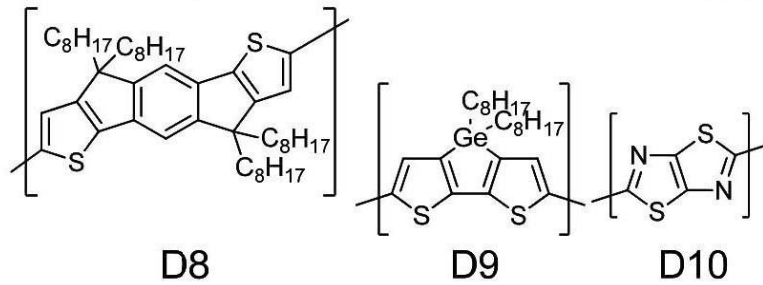
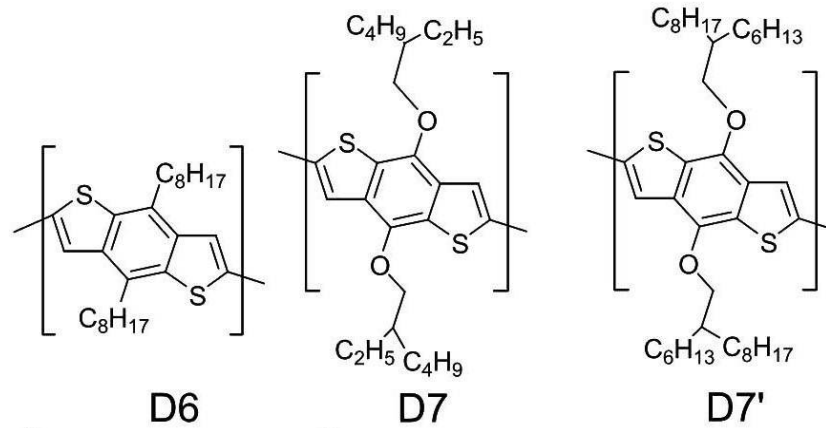
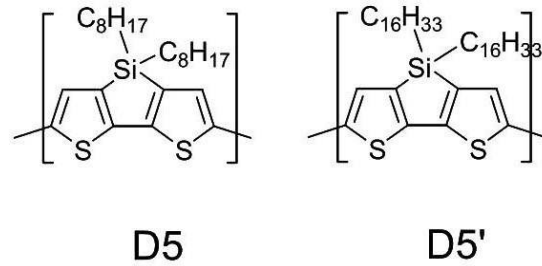
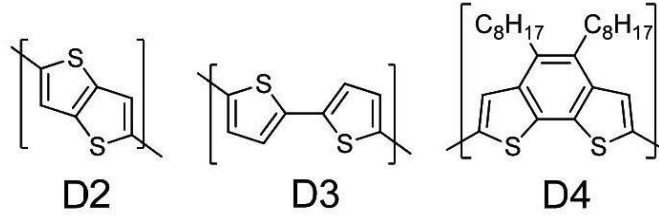
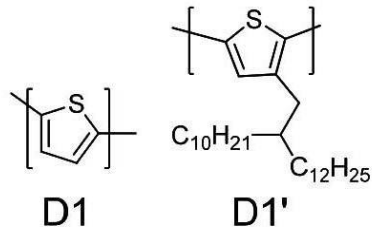
ここで、上記ドナー性ユニットにおいて、Rは、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有

50

してもよいアルキル基、置換基を有してもよいハロゲン化アルキル基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアシル基、置換基を有してもよいアルキルアミノカルボニル基、または置換基を有してもよいアシルアミノ基を表わす。これらの置換基の中でも、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましい。これらの置換基としては、具体的には上記 R_1 および R_2 の欄で説明したものが挙げられる。なお、上記ドナー性ユニット中、 R が複数存在する場合には、各 R は同一の置換基であってもよいし、異なる置換基であってもよい。

【 0 1 4 1 】

【化24】



【0142】

ドナー性ユニット群は、ドナー性ユニットを1以上含む限りにおいて特に制限はなく、1つのドナー性ユニットのみからなるものであってもよいし、2以上のドナー性ユニットが連結されてなるものであってもよい。好ましくは、ドナー性ユニット群は、第一のドナー性ユニット、第二のドナー性ユニット、第三のドナー性ユニットが、この順に直鎖状に

10

20

30

40

50

連結されてなる構造を有する。この際、ドナー性ユニット群の両端に位置する第一のドナー性ユニットおよび第三のドナー性ユニットは、アクセプター性ユニットと隣接している。言い換えると、当該共役系高分子化合物は、アクセプター性ユニットと、第二のドナー性ユニットとが、第一のドナー性ユニットまたは第三のドナー性ユニットを介して連結されてなる構造を有する。

【0143】

本形態の共役系高分子化合物の分子量は特に制限はないが、共役系高分子化合物にモルフォロジを与えるためには、適度な分子量を有することが好ましい。具体的には、共役系高分子化合物の重量平均分子量が10,000~100,000であることが好ましく、15,000~50,000であることがより好ましく、15,000~30,000であることがより好ましい。バルクヘテロジャンクション型の光電変換層を構成する場合に、n型有機半導体として使用される低分子化合物（例えば、フラレン誘導体）が広く用いられているが、p型有機半導体として用いられる共役系高分子化合物の分子量が上記範囲内であると、ミクロ相分離構造が良好に形成されるため、pn接合界面で発生した正孔と電子とを運ぶキャリアパスが形成されやすくなるためである。本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；標準物質ポリスチレン）で測定することができる。

10

【0144】

なお、本形態において、以上で例示したアクセプター性ユニットと、ドナー性ユニットとの組み合わせは、特に制限はなく、任意のアクセプター性ユニットと、任意のドナー性ユニットとを適宜組み合わせ、共役系高分子化合物を合成し、使用することが可能である。後述の実施例では、下記表1に示す組み合わせの共役系高分子化合物を合成しその性能を評価しているが、本発明の技術的範囲は、これらの例にのみに制限されない。

20

【0145】

【表 1】

	アクセプタ性 ユニット群		ドナー性 ユニット群
化合物101	P101	A001	D5'
化合物102	P102	A001	D7'
化合物103	P103	A201	D5
化合物104	P104	A201	D7
化合物105	P105	A301	D5'
化合物106	P106	A301	D7'
化合物107	P107	A308	D5
化合物108	P108	A308	D7
化合物109	P109	A401	D5
化合物110	P110	A401	D7
化合物111	P111	A408	D5
化合物112	P112	A408	D7
化合物113	P113	A413	D5'
化合物114	P114	A413	D7'
化合物115	P115	A408	D5, D10
化合物116	P116	A001	D1', D11'
化合物117	P117	A201'	D11'
化合物118	P118	A308	D11'

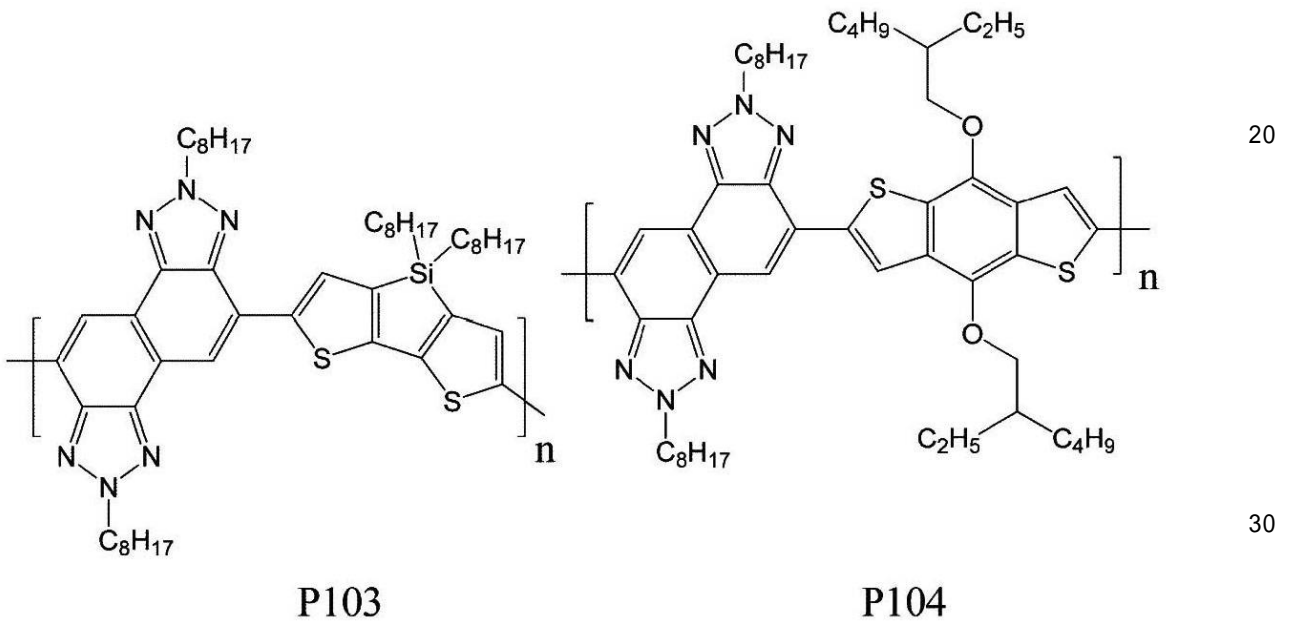
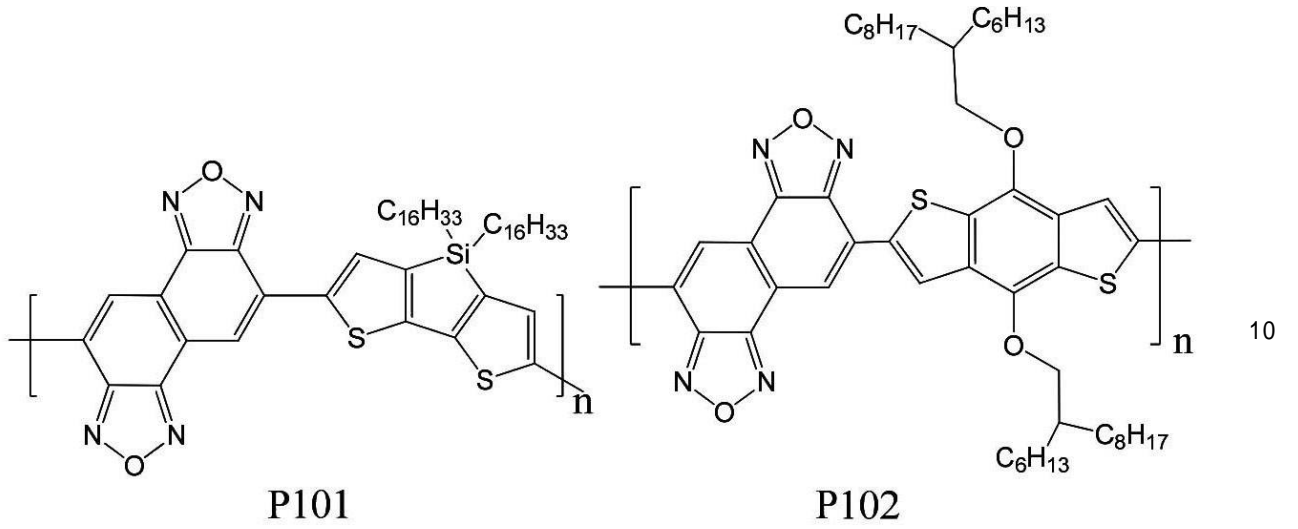
10

20

30

【 0 1 4 6 】

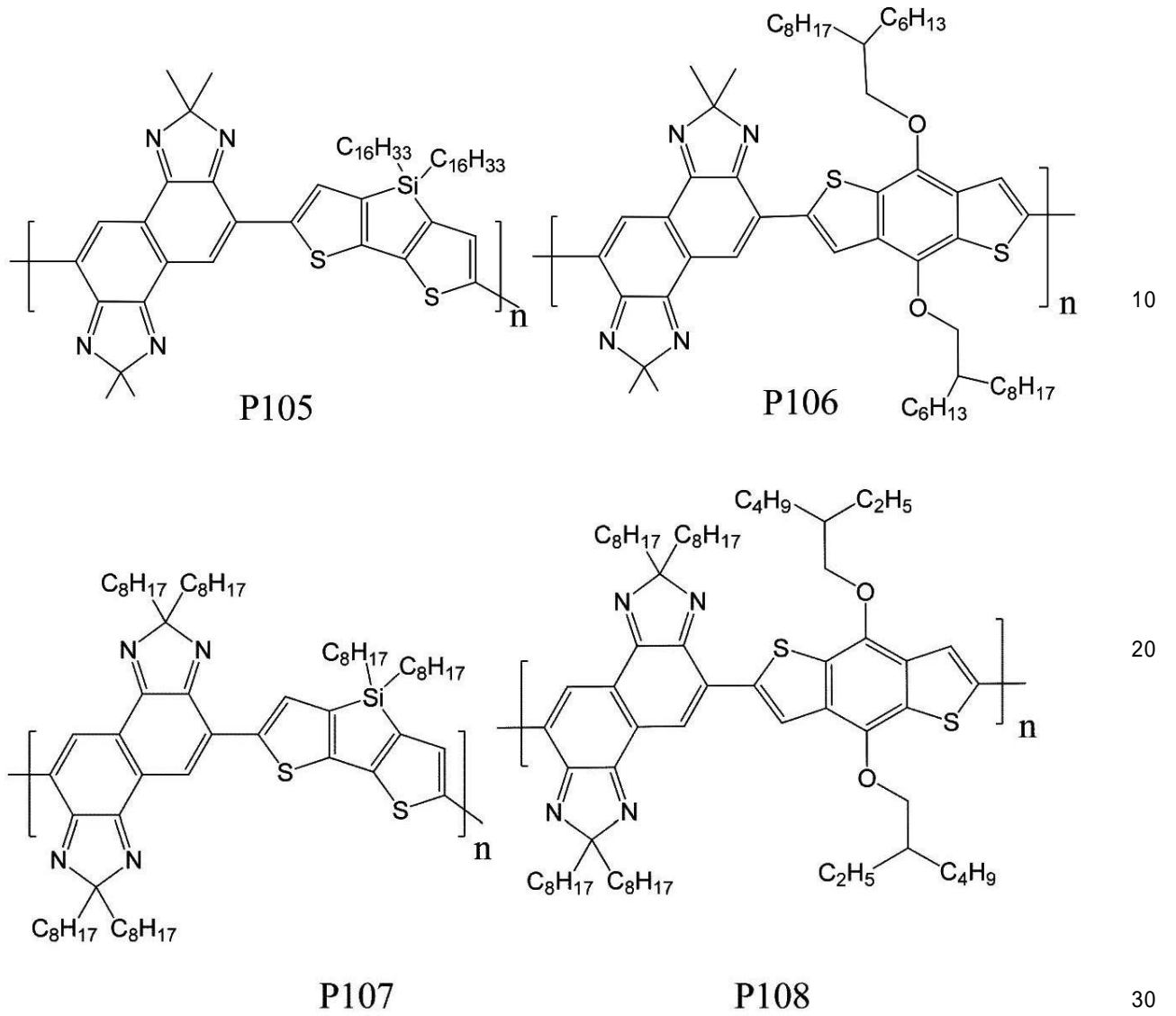
【化 2 5】



【 0 1 4 7 】

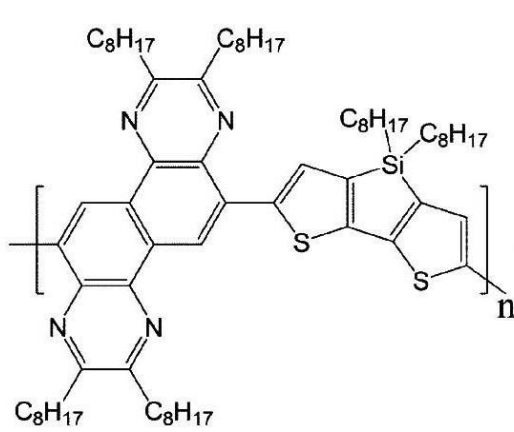
30

【化 2 6】

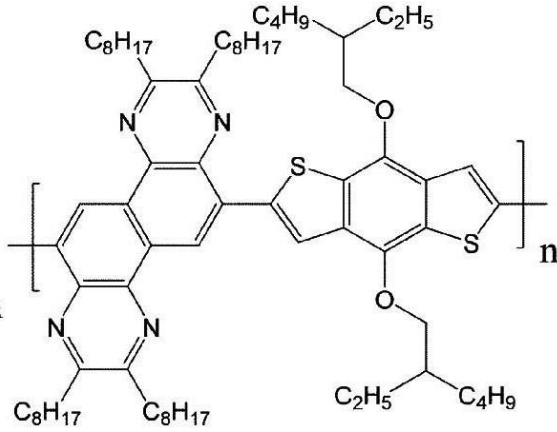


【 0 1 4 8 】

【化 2 7】

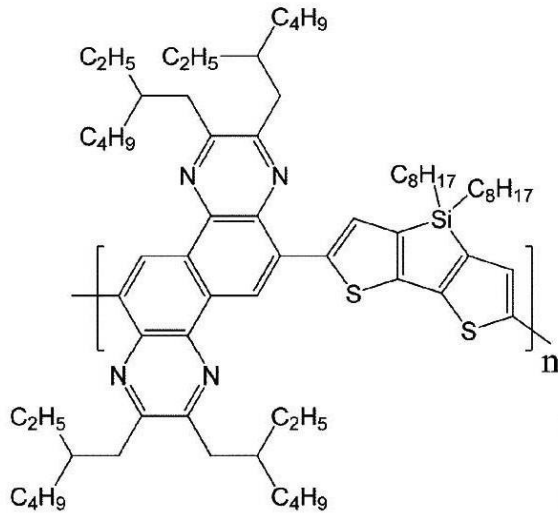


P109

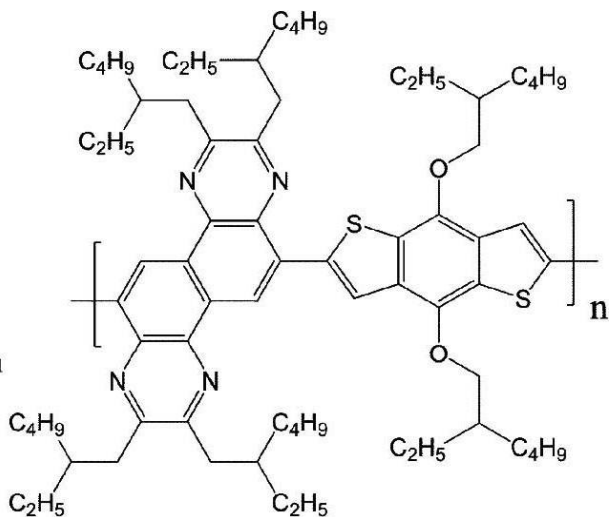


P110

10



P111



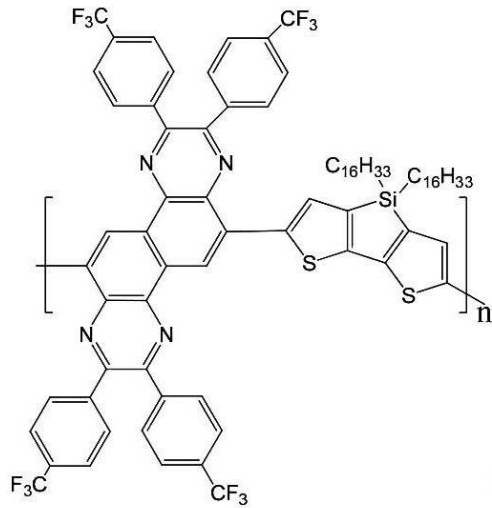
P112

20

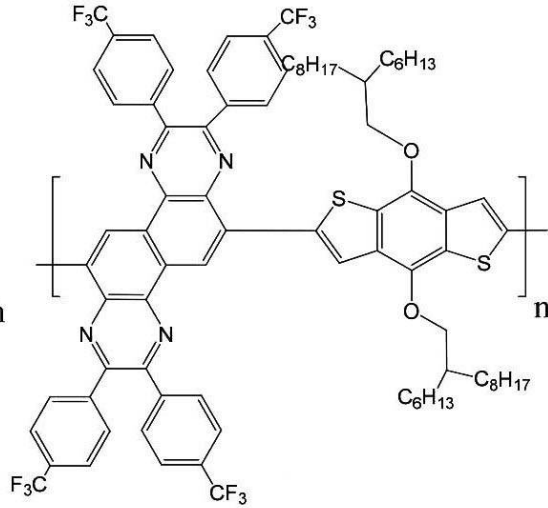
30

【 0 1 4 9 】

【化 2 8】

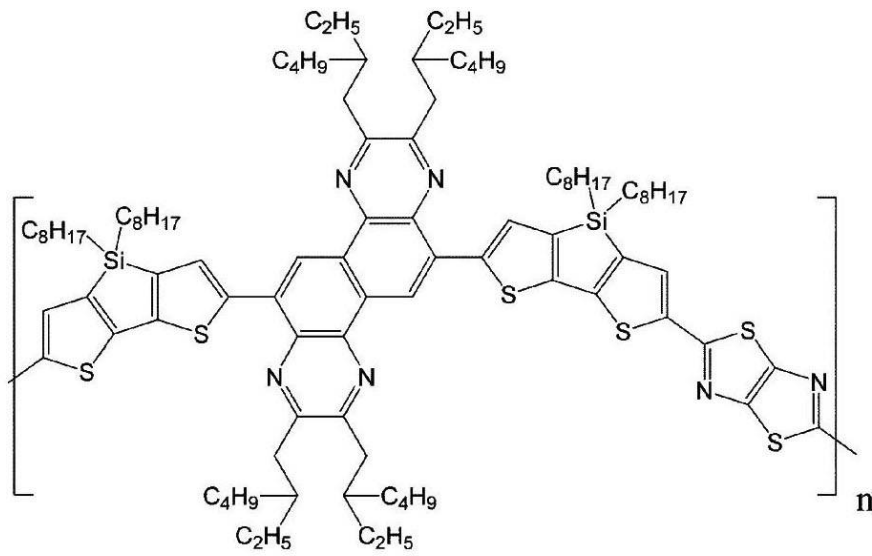


P113



P114

10



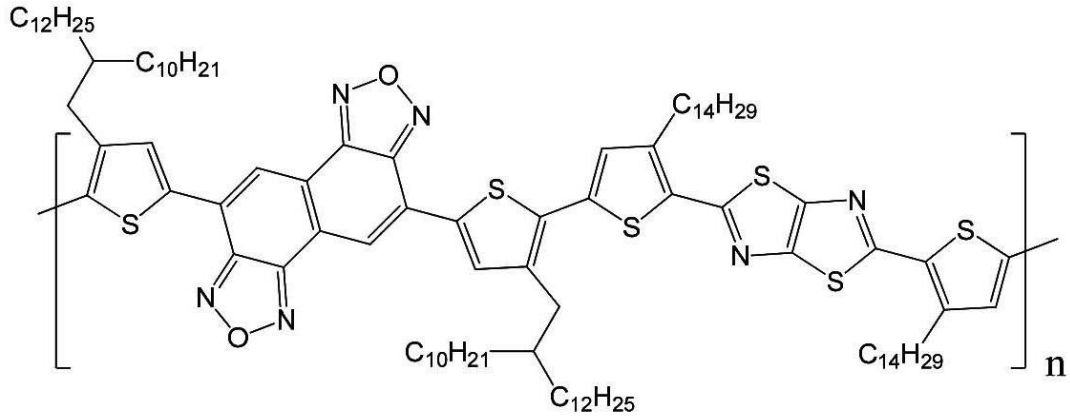
P115

20

30

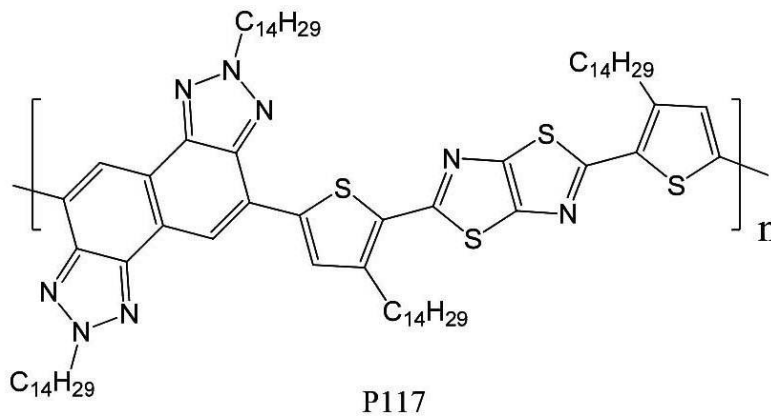
【 0 1 5 0 】

【化29】



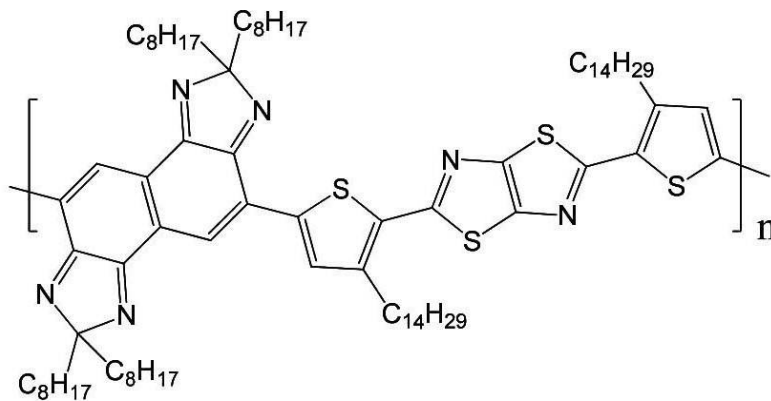
10

P116



20

P117



30

P118

40

【0151】

上記化合物に置いて、 n で表わされる数は前述の分子量に入るような値となれば十分であるが、例えば数平均分子量10000～100000の範囲に入るためには n はおよそ10～200程度である必要がある。

【0152】

<有機光電変換素子>

(有機光電変換素子および太陽電池の構成)

本発明の有機光電変換素子及び該素子を用いた太陽電池について説明する。尚、本発明の太陽電池の層構成は、本発明の有機光電変換素子の層構成と同一の層構成が用いられる。

50

【 0 1 5 3 】

図 1 は、順層型の有機光電変換素子の一例を示す模式図である。図 1 において、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子 1 0 は、基板 1 1 の一方面上に、透明電極（一般に陽極）1 2、正孔輸送層 1 7、光電変換層 1 4、電子輸送層 1 8 及び対極（一般に陰極）1 3 が順次積層されている。

【 0 1 5 4 】

基板 1 1 は、順次積層された透明電極 1 2、光電変換層 1 4 及び対極 1 3 を保持する部材である。本実施形態では、基板 1 1 側から光電変換される光が入射するので、基板 1 1 は、この光電変換される光を透過させることが可能な、即ちこの光電変換すべき光の波長に対して透明な部材である。

10

【 0 1 5 5 】

基板 1 1 は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が用いられる。この基板 1 1 は必須ではなく、例えば、光電変換層 1 4 の両面に透明電極 1 2 及び対極 1 3 を形成することで、バルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子 1 0 が構成されてもよい。

【 0 1 5 6 】

光電変換層 1 4 は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する層であって、p 型半導体材料と n 型半導体材料とを一様に混合した光電変換層を有して構成される。p 型半導体材料は、相対的に電子供与体（ドナー）として機能し、n 型半導体材料は、相対的に電子受容体（アクセプタ）として機能する。

【 0 1 5 7 】

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

20

【 0 1 5 8 】

図 1 において、基板 1 1 を介して透明電極 1 2 から入射された光は、光電変換層 1 4 の光電変換層における電子受容体あるいは電子供与体で吸収され、電子供与体から電子受容体に電子が移動し、正孔と電子のペア（電荷分離状態）が形成される。

【 0 1 5 9 】

発生した電荷は内部電界、例えば、透明電極 1 2 と対極 1 3 の仕事関数が異なる場合には透明電極 1 2 と対極 1 3 との電位差によって、電子は電子受容体間を通り、また正孔は電子供与体間を通り、それぞれ異なる電極へ運ばれ、光電流が検出される。

30

【 0 1 6 0 】

ここで、通常透明電極 1 2 の仕事関数は対極 1 3 の仕事関数よりも大きいため、正孔は透明電極 1 2 へ、電子は対極 1 3 へ輸送される。つまり対極 1 3 は仕事関数が浅く酸化されやすい金属を使う必要がある。この金属が酸化されると、導電性がなくなったり、逆に仕事関数が深くなって相関の接触抵抗が大幅に増加して素子の電気特性が劣化してしまうことが、順層型素子において耐久性が低い大きな要因であった。

【 0 1 6 1 】

即ち、透明電極（第一の電極）1 2 の仕事関数よりも対極（第二の電極）1 3 の仕事関数を大きくすることで、電子を透明電極 1 2 へ、正孔を対極 1 3 へと輸送するように設計することで、対極 1 3 を酸化されにくく安定な、仕事関数の大きい金属を使用することができる。

40

【 0 1 6 2 】

図 2 は、逆層型の有機光電変換素子の一例を示す模式図であり、図 2 の素子では、前述のように仕事関数の関係を逆転させ、さらに図 1 における正孔輸送層 1 7 と電子輸送層 1 8 の位置を入れ替えた、図 2 に示されるような逆層構成の有機光電変換素子とすることで、対極の酸化に起因する素子の劣化を大幅に抑制することができ、順層型の素子よりも更に高い安定性を提供できるため、逆層構成の有機光電変換素子であることが好ましい。

【 0 1 6 3 】

50

なお、図1、図2には記載していないが、正孔ブロック層、電子ブロック層、電子注入層、正孔注入層、あるいは平滑化層等の他の層を有していてもよい。

【0164】

更に、本発明の有機光電変換素子を太陽電池として用いる場合を想定し、太陽光利用率（光電変換効率）の向上を目的として、図3に記載のように光電変換層を積層したタンデム型の構成としてもよい。尚、図3は、タンデム型の光電変換層を備える有機光電変換素子の一例を示す模式図である。

【0165】

タンデム型構成の場合、基板11上に順次透明電極12、第1の光電変換層14'を積層した後、電荷再結合層15を積層した後、第2の光電変換層16、次いで対極13を積層することで、タンデム型の構成とすることができる。

10

【0166】

第2の光電変換層16は、第1の光電変換層14'の吸収スペクトルと同じスペクトルを吸収する層でもよいし、異なるスペクトルを吸収する層でもよいが、好ましくは異なるスペクトルを吸収する層である。

【0167】

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

20

【0168】

以下に、本発明の化合物のほかには有機光電変換素子および太陽電池の層を構成する材料について述べる。

【0169】

〔p型半導体材料〕

本発明では、p型有機半導体材料として上記一般式(1)で表される部分構造を有する共役系高分子化合物を含有し、好ましくは、ドナー性ユニットと結合させた構造を有する共役系高分子化合物を含有する。

【0170】

上記部分構造を有する化合物以外に他のp型半導体材料を添加してもよい。その他のバルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料としては、種々の縮合多環芳香族低分子化合物や共役系ポリマーが挙げられる。

30

【0171】

縮合多環芳香族低分子化合物としては、例えば、アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ピオランテン、イソピオランテン、サーコピフェニル、アントラジチオフエン等の化合物、ポルフィリンや銅フタロシアニン、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ビスエチレントラチアフルバレン(BEDTTF)-過塩素酸錯体、及びこれらの誘導体や前駆体が挙げられる。

40

【0172】

また上記の縮合多環を有する誘導体の例としては、国際公開第03/16599号パンフレット、国際公開第03/28125号パンフレット、米国特許第6,690,029号明細書、特開2004-107216号公報等に記載の置換基をもったペンタセン誘導体、米国特許出願公開第2003/136964号明細書等に記載のペンタセンプレカーサ、J. Amer. Chem. Soc., vol 127, No 14, 4986、J. Amer. Chem. Soc., vol. 123, p 9482、J. Amer. Chem. Soc., vol. 130 (2008)、No. 9, 2706等に記載のトリアルキシルシリルエチニル基で置換されたアセン系化合物等が挙げられる。

50

【0173】

共役系ポリマーとしては、例えば、ポリ3-ヘキシルチオフェン(P3HT)等のポリチオフェン及びそのオリゴマー、またはTechnical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェン、Nature Material, (2006) vol. 5, p328に記載のポリチオフェン-チエノチオフェン共重合体、WO2008/000664に記載のポリチオフェン-ジケトピロピロール共重合体、Adv Mater, 2007 p4160に記載のポリチオフェン-チアゾロチアゾール共重合体、Nature Mat. vol. 6 (2007), p497に記載のPCPDTBT等のようなポリチオフェン共重合体、ポリピロール及びそのオリゴマー、ポリアニリン、ポリフェニレン及びそのオリゴマー、ポリフェニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリチエニレンビニレン及びそのオリゴマー、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリシラン、ポリゲルマン等の共役系ポリマー、等のポリマー材料が挙げられる。

10

【0174】

また、ポリマー材料ではなくオリゴマー材料としては、チオフェン6量体である-セクシチオフェン、-ジヘキシル-セクシチオフェン、-ジヘキシル-キンケチオフェン、-ビス(3-プトキシプロピル)-セクシチオフェン、等のオリゴマーが好適に用いることができる。

【0175】

またバルクヘテロジャンクション層上にさらに溶液プロセスで電子輸送層や正孔ブロック層を形成する際には、一度塗布した層の上にさらに塗布することができれば、容易に積層することができるが、通常溶解性の良い材料からなる層の上にさらに層を溶液プロセスによって積層使用とすると、下地の層を溶かしてしまうために積層することができないという課題を有していた。したがって、溶液プロセスで塗布した後に不溶化できるような材料を含んでいてもよい。

20

【0176】

このような材料としては、Technical Digest of the International PVSEC-17, Fukuoka, Japan, 2007, P1225に記載の重合性基を有するようなポリチオフェンのような、塗布後に塗布膜を重合架橋して不溶化できる材料、または米国特許出願公開第2003/136964号、および特開2008-16834等に記載されているような、熱等のエネルギーを加えることによって可溶性置換基が反応して不溶化する(顔料化する)材料などを挙げる

30

【0177】

なお、本形態の光電変換層に含まれるp型有機半導体は、上述の共役系高分子化合物を含む限りにおいては、上記他のp型有機半導体材料の含有量は特に制限はない。ただし、より高い光電変換効率を達成するためには、光電変換層に含まれるp型有機半導体の総量(光電変換層が2層以上含まれる場合には、全ての層における総量)に対して、上述の共役系高分子化合物の割合が多いほど好ましい。具体的には、p型有機半導体の総量に対する共役系高分子化合物の割合が、50質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましく、95質量%以上であることが特に好ましく、100質量%であることが最も好ましい。

40

【0178】

[n型半導体材料]

本発明のバルクヘテロジャンクション層に用いられるn型半導体材料としては、特に限定されないが、例えば、フラレン、オクタアザポルフィリン等、p型半導体の水素原子をフッ素原子に置換したパーフルオロ体(パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等)、ナフタレンテトラカルボン酸無水物、ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド、ペリレンテトラカルボン酸無水物、ペリレンテトラカルボン酸ジイミド等の芳香族カ

50

ルボン酸無水物やそのイミド化物を骨格として含む高分子化合物等を挙げる事ができる。

【0179】

しかし、各種のp型半導体材料と高速(～50fs)かつ効率的に電荷分離を行うことができる、フラーレン誘導体が好ましい。フラーレン誘導体としては、フラーレンC60、フラーレンC70、フラーレンC76、フラーレンC78、フラーレンC84、フラーレンC240、フラーレンC540、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ、単層ナノチューブ、ナノホーン(円錐型)等、およびこれらの一部が水素原子、ハロゲン原子、置換または無置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロアリール基、シクロアルキル基、シリル基、エーテル基、チオエーテル基、アミノ基、シリル基等によって置換されたフラーレン誘導体を挙げる事ができる。

10

【0180】

中でも[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッドメチルエステル(略称PCBM)、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-nブチルエステル(PCBnB)、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-イソブチルエステル(PCBiB)、[6,6]-フェニルC61-ブチリックアシッド-nヘキシルエステル(PCBH)、Adv. Mater., vol. 20 (2008), p 2116等に記載のbis-PCBM、特開2006-199674号公報等のアミノ化フラーレン、特開2008-130889号公報等のメタロセン化フラーレン、米国特許第7329709号明細書等の環状エーテル基を有するフラーレン等のような、置換基を有してより溶解性が向上したフラーレン誘導体を用いる事が好ましい。

20

【0181】

光電変換層における、p型有機半導体およびn型有機半導体の接合形態は、特に制限はなく、平面ヘテロ接合であってもよいし、バルクヘテロ接合(バルクヘテロジャンクション)であってもよい。平面ヘテロ接合とは、p型有機半導体を含むp型有機半導体層と、n型有機半導体を含むn型有機半導体層とが積層され、これら2つの層が接触する面がpn接合界面となる接合形態である。一方、バルクヘテロジャンクションとは、p型有機半導体とn型有機半導体との混合物を塗布することにより形成され、この単一の層中において、p型有機半導体のドメインとn型有機半導体のドメインとがマイクロ相分離構造をとっている。したがって、バルクヘテロジャンクションでは、平面ヘテロ接合と比較して、pn接合界面が層全体にわたって数多く存在することになる。よって、光吸収により生成した励起子の多くがpn接合界面に到達できることになり、電荷分離に至る効率を高めることができる。このような理由から、光電変換層における、p型有機半導体とn型有機半導体との接合は、バルクヘテロジャンクションであることが好ましい。

30

【0182】

また、バルクヘテロジャンクション層は、通常の、p型有機半導体材料とn型有機半導体層が混合されてなる単一の層(i層)からなる場合の他に、当該i層がp型有機半導体からなるp層およびn型有機半導体からなるn層により挟持されてなる3層構造(p-i-n構造)を有する場合がある。このようなp-i-n構造は、正孔および電子の整流性がより高くなり、電荷分離した正孔・電子の再結合等によるロスが低減され、一層高い光電変換効率を得ることができる。

40

【0183】

本発明において、光電変換層に含まれるp型有機半導体とn型有機半導体との混合比は、質量比で2:8～8:2の範囲が好ましく、より好ましくは4:6～6:4の範囲である。また、光電変換層1層の膜厚は、好ましくは50～400nmであり、より好ましくは80～300nmであり、特に好ましくは100～200nmである。一般に、より多くの光を吸収させる観点から、光電変換層の膜厚は大きい方が好ましいが、膜厚が大きくなるとキャリア(正孔・電子)の取り出し効率が低下するために光電変換効率が低下する傾向がある。しかしながら、上述の共役系高分子化合物をp型有機半導体材料として用い

50

て光電変換層を形成すると、従来のp型有機半導体材料を用いた光電変換層と比較して、100nm以上の膜厚とした場合であってもキャリア（正孔・電子）の取り出し効率が低下しにくいいため、高い光電変換効率を維持することができる。

【0184】

[光電変換層の作製方法]

本発明の有機光電変換素子の光電変換層（本発明では、電子受容体と電子供与体とが混合されたような光電変換層、バルクヘテロジャンクション層が好ましい）の形成方法としては、蒸着法、塗布法（キャスト法、スピコート法を含む）等を例示することができる。このうち、正孔と電子が電荷分離する界面の面積を増大させ、高い光電変換効率を有する素子を作製するためには、塗布法が好ましい。また、塗布法は製造速度にも優れている。

10

【0185】

この際に使用する塗布方法に制限はないが、例えば、スピコート法、溶液からのキャスト法、ディップコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、スプレコート法等が挙げられる。さらには、インクジェット法、スクリーン印刷法、凸版印刷法、凹版印刷法、オフセット印刷法、フレキソ印刷法等の印刷法でパターンニングできる。

【0186】

塗布後は残留溶媒及び水分、ガスの除去、及び半導体材料の結晶化による移動度向上・吸収長波化を引き起こすために加熱を行うことが好ましい。製造工程中において所定の温度でアニール処理されると、微視的に一部が凝集または結晶化が促進され、光電変換層を適切な相分離構造とすることができる。その結果、光電変換層の正孔と電子（キャリア）の移動度が向上し、高い効率を得ることができるようになる。

20

【0187】

光電変換層は、電子受容体と電子供与体とが均一に混在された単一層で構成してもよいが、電子受容体と電子供与体との混合比を変えた複数層で構成してもよい。この場合、前述したような塗布後に不溶化できるような材料を用いることで形成可能である。

【0188】

[電子輸送層・正孔ブロック層]

本発明の有機光電変換素子10は、バルクヘテロジャンクション層と陰極との中間に電子輸送層18を形成することで、バルクヘテロジャンクション層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となるため、これらの層を有していることが好ましい。

30

【0189】

電子輸送層18としては、オクタアザポルフィリン、p型半導体のパーフルオロ体（パーフルオロペンタセンやパーフルオロフタロシアニン等）を用いることができるが、同様に、バルクヘテロジャンクション層に用いられるp型半導体材料のHOMO準位よりも深いHOMO準位を有する電子輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した正孔を陰極側には流さないような整流効果を有する、正孔ブロック機能が付与される。より好ましくは、n型半導体のHOMO準位よりも深い材料を電子輸送層として用いることである。また、電子を輸送する特性から、電子移動度の高い化合物を用いることが好ましい。

40

【0190】

このような電子輸送層は、正孔ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する電子輸送層を使用するほうが好ましい。上記の化合物の他に、バソキプロイン等のフェナントレン系化合物、ナフタレントトラカルボン酸無水物、ナフタレントトラカルボン酸ジイミド、ペリレントトラカルボン酸無水物、ペリレントトラカルボン酸ジイミド等のn型半導体材料、及び酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ガリウム等のn型無機酸化物及びフッ化リチウム、フッ化ナトリウム、フッ化セシウム等のアルカリ金属化合物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたn型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。

【0191】

これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよい

50

が、好ましくは溶液塗布法である。

【0192】

[正孔輸送層・電子ブロック層] 本発明の有機光電変換素子10は、バルクヘテロジャンクション層と陽極との中間には正孔輸送層17を、バルクヘテロジャンクション層で発生した電荷をより効率的に取り出すことが可能となるため、これらの層を有していることが好ましい。

【0193】

これらの層を構成する材料としては、例えば、正孔輸送層17としては、スタルクヴィテック社製、商品名Baytron P等のPEDOT/PSS、ポリアニリン及びそのドーパ材料、WO2006/019270号等に記載のシアン化合物、などを用いることができる。なお、バルクヘテロジャンクション層に用いられるn型半導体材料のLUMO準位よりも浅いLUMO準位を有する正孔輸送層には、バルクヘテロジャンクション層で生成した電子を陽極側には流さないような整流効果を有する、電子ブロック機能が付与される。このような正孔輸送層は、電子ブロック層とも呼ばれ、このような機能を有する正孔輸送層を使用するほうが好ましい。このような材料としては、特開平5-271166号公報等に記載のトリアリールアミン系化合物、また酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化タングステン等の金属酸化物等を用いることができる。また、バルクヘテロジャンクション層に用いたp型半導体材料単体からなる層を用いることもできる。

【0194】

これらの層を形成する手段としては、真空蒸着法、溶液塗布法のいずれであってもよいが、好ましくは溶液塗布法である。形成する前に、下層に塗布膜を形成すると塗布面をレベリングする効果があり、リーク等の影響が低減するため好ましい。

【0195】

[その他の層]

エネルギー変換効率の向上や、素子寿命の向上を目的に、各種中間層を素子内に有する構成としてもよい。中間層の例としては、正孔ブロック層、電子ブロック層、正孔注入層、電子注入層、励起子ブロック層、UV吸収層、光反射層、波長変換層などを挙げることができる。

【0196】

[電極]

本発明の有機光電変換素子においては、少なくとも第一の電極、第二の電極を有する。また、タンデム構成をとる場合には、中間電極を用いることでタンデム構成を達成することができる。なお、本発明においては、主に正孔が流れる電極を陽極と呼び、主に電子が流れる電極を陰極と呼ぶ。

【0197】

本発明において、第一の電極は、透明な電極である。透明な、とは、光透過率が50%以上であるものをいう。光透過率とは、JIS K 7361-1 (ISO 13468-1に対応)の「プラスチック-透明材料の全光線透過率の試験方法」に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率をいう。

【0198】

また、透光性があるかどうかといった機能から、透光性のある電極を透明電極と呼び、透光性のない電極を対極と呼び分ける場合がある。本発明においては、逆層構成であることが好ましく、この場合、第一の電極は、透光性のある陰極(カソード)であり、第二の電極は、陽極(アノード)である。

【0199】

[透明電極]

本発明の透明電極は、好ましくは380nm~800nmの光を透過する電極である。

【0200】

透明電極の構成材料としては、例えば、インジウムチンオキシド(ITO)、AZO、FTO、SnO₂、ZnO、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au、Pt等

10

20

30

40

50

の非常に薄い金属層または金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ等のナノワイヤやナノ粒子を含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等を用いることができる。

【0201】

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

【0202】

[対極]

対極は導電材単独層であってもよいが、導電性を有する材料に加えて、これらを保持する樹脂を併用してもよい。

【0203】

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

【0204】

したがって、アノードの導電材としては、仕事関数の大きい (4 eV 以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、金、銀、銅、白金、ロジウム、インジウム、ニッケル、パラジウム等が挙げられる。

【0205】

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

【0206】

アノードはこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。また、膜厚は通常 $10 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 、好ましくは $50 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ の範囲で選ばれる。

【0207】

また、アノード側を光透過性とする場合は、例えば、アルミニウム及びアルミニウム合金、銀及び銀化合物等の陰極に適した導電性材料を薄く $1 \sim 20 \text{ nm}$ 程度の膜厚で作製した後、上記透明電極の説明で挙げた導電性光透過性材料の膜を設けることで、光透過性陰極とすることができる。

【0208】

[中間電極]

また、前記図3のようなタンデム構成の場合に必要な中間電極の材料としては、透明性と導電性を併せ持つ化合物を用いた層であることが好ましく、前記陽極で用いたような材料 (ITO、AZO、FTO、 SnO_2 、ZnO、酸化チタン等の透明金属酸化物、Ag、Al、Au、Pt等の非常に薄い金属層または金属ナノワイヤ、カーボンナノチューブ等のナノワイヤやナノ粒子を含有する層、PEDOT:PSS、ポリアニリン等の導電性高分子材料等) を用いることができる。

【0209】

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

【0210】

[基板]

本発明において、基板は透明な基板であるが、透明な、とは前述の電極の記載と同様の

10

20

30

40

50

意味を有する。

【0211】

基板は、例えば、ガラス基板や樹脂基板等が好適に挙げられるが、軽量性と柔軟性の観点から透明樹脂フィルムを用いることが望ましい。本発明で透明基板として好ましく用いることができる透明樹脂フィルムには特に制限がなく、その材料、形状、構造、厚み等については公知のものの中から適宜選択することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン（PE）樹脂フィルム、ポリプロピレン（PP）樹脂フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂フィルム、ポリサルホン（PSF）樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン（PES）樹脂フィルム、ポリカーボネート（PC）樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）樹脂フィルム等を挙げることができるが、可視域の波長（380～800nm）における透過率が80%以上である樹脂フィルムであれば、本発明に係る透明樹脂フィルムに好ましく適用することができる。

10

【0212】

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

20

【0213】

本発明に用いられる透明基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。また、易接着層としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。

30

【0214】

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

【0215】

[光学機能層]

本発明の有機光電変換素子は、太陽光のより効率的な受光を目的として、各種の光学機能層を有して良い。光学機能層としては、たとえば、反射防止膜、マイクロレンズアレイ等の集光層、陰極で反射した光を散乱させて再度発電層に入射させることができるような光拡散層などを設けても良い。

40

【0216】

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

【0217】

集光層としては、例えば、支持基板の太陽光受光側にマイクロレンズアレイ上の構造を

50

設けるように加工したり、あるいは所謂集光シートと組み合わせたりすることにより特定方向からの受光量を高めたり、逆に太陽光の入射角度依存性を低減することができる。

【0218】

マイクロレンズアレイの例としては、基板の光取り出し側に一辺が30 μmでその頂角が90度となるような四角錐を2次元に配列する。一辺は10～100 μmが好ましい。これより小さくなると回折の効果が発生して色付き、大きすぎると厚みが厚くなり好ましくない。

【0219】

また光散乱層としては、各種のアンチグレア層、金属または各種無機酸化物などのナノ粒子・ナノワイヤー等を無色透明なポリマーに分散した層などを挙げることができる。

10

【0220】

[パターンニング]

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

【0221】

バルクヘテロジャンクション層、輸送層等の可溶性の材料であれば、ダイコート、ディップコート等の全面塗布後に不要部だけ拭き取っても良いし、インクジェット法やスクリーン印刷等の方法を使用して塗布時に直接パターンニングしても良い。

【0222】

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

20

【0223】

[太陽電池]

上記有機光電変換素子は、優れた光電変換効率および耐久性を有するため、太陽電池に好適に使用されうる。

【0224】

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

30

【0225】

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

【0226】

封止の方法としては、作製した有機光電変換素子が環境中の酸素、水分等で劣化しないために、有機光電変換素子だけでなく有機エレクトロルミネッセンス素子等で公知の手法によって封止することが好ましい。

【0227】

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

40

【0228】

[光センサアレイ]

次に、以上説明したバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子10を応用した光センサアレイについて詳細に説明する。光センサアレイは、前記のバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子が受光によって電流を発生することを利用して、前記の光

50

電変換素子を細かく画素状に並べて作製し、光センサアレイ上に投影された画像を電気的な信号に変換する効果を有するセンサである。

【0229】

図4は、光センサアレイの構成を示す図である。図4(A)は、上面図であり、図4(B)は、図4(A)のA-A'線断面図である。

【0230】

図4において、光センサアレイ20は、保持部材としての基板21上に、下部電極としての陽極22、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換部24及び陽極22と対をなし、上部電極としての陰極23が順次積層されたものである。光電変換部24は、p型半導体材料とn型半導体材料とを一様に混合したバルクヘテロジャンクション層を有してなる光電変換層24bと、バッファ層24aとの2層で構成される。図4に示す例では、6個のバルクヘテロジャンクション型の有機光電変換素子が形成されている。

10

【0231】

これら基板21、陽極22、光電変換層24b及び陰極23は、前述したバルクヘテロジャンクション型の光電変換素子10における透明電極12、光電変換層14及び対極13と同等の構成及び役割を示すものである。

【0232】

基板21には、例えば、ガラスが用いられ、陽極22には、例えば、ITOが用いられ、陰極23には、例えば、アルミニウムが用いられる。そして、光電変換層24bのp型半導体材料には、一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物が用いられ、n型半導体材料には、例えば、PCBMが用いられる。また、バッファ層24aには、PEDOT(ポリ-3,4-エチレンジオキシチオフェン)-PSS(ポリスチレンスルホン酸)導電性高分子(スタルクヴィテック社製、商品名BaytronP)が用いられる。このような光センサアレイ20は、次のようにして製作される。

20

【0233】

ガラス基板の上にスパッタリングによりITO膜を形成し、フォトリソグラフィにより所定のパターン形状に加工する。ガラス基板の厚さは、0.7mm、ITO膜の厚さは、200nm、フォトリソグラフィ後のITO膜における測定部面積(受光面積)は、0.5mm×0.5mmである。次に、このガラス基板21上に、スピコート法(条件;回転数=1000rpm、フィルター径=1.2μm)によりPEDOT-PSS膜を形成した。その後、該基板を、オーブンで140℃、10分加熱し、乾燥させる。乾燥後のPEDOT-PSS膜の厚さは30nmである。

30

【0234】

次に、上記PEDOT-PSS膜の上に、一般式(1)で表わされる部分構造を有する化合物とPCBMの1:1混合膜を、スピコート法(条件;回転数=3300rpm、フィルター径=0.8μm)により形成する。このスピコートに際しては、一般式(1)で表わされる部分構造を有する化合物およびPCBMをクロロベンゼン溶媒に=1:1で混合し、これを攪拌(5分)して得た混合液を用いる。一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物とPCBMの混合膜の形成後、窒素ガス雰囲気下においてオーブンで180℃、30分加熱しアニール処理を施す。アニール処理後の一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物とPCBMの混合膜の厚さは70nmである。

40

【0235】

その後、所定のパターン開口を備えたメタルマスクを用い、一般式(1)で表わされる部分構造を有する共役系高分子化合物とPCBMの混合膜の上に、電子輸送層として本発明の化合物16を5nm蒸着し、ついで陰極としてのアルミニウム層を蒸着法により形成(厚さ=10nm)する。その後、PVA(polyvinyl alcohol)をスピコートで1μm形成し、150℃で焼成することで図略のパッシベーション層を作製した。以上により、光センサアレイ20が作製される。この光センサアレイ20上に、所定のパターンを有する光を照射すると、光の当たったセルのみから光電流が検出され、光

50

センサとして機能することが確認される。

【実施例】

【0236】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0237】

なお、以下の例示化合物101～115は、上記表1の各化合物に対応する。

【0238】

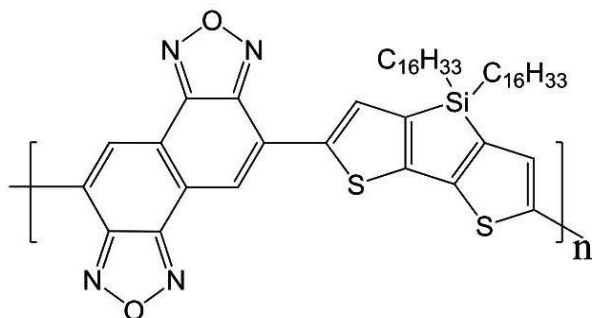
[合成例1-1]

(例示化合物101(P101)の合成)

【0239】

【化30】

10



P101

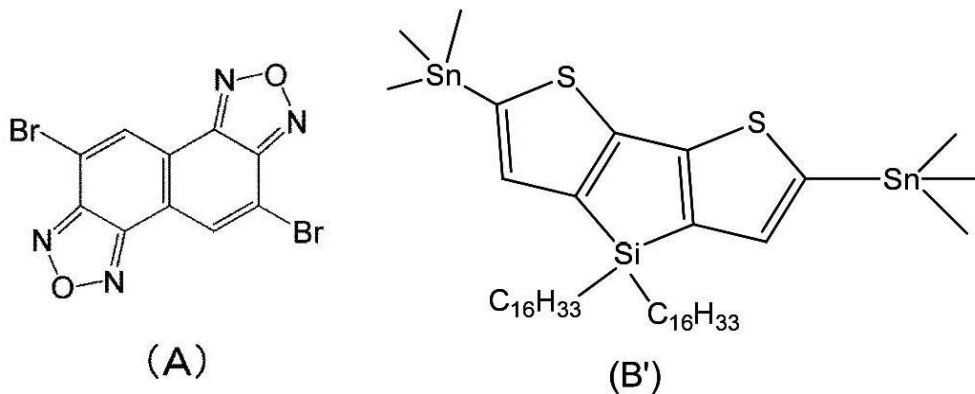
20

【0240】

例示化合物101は化合物(A)と化合物(B')の重合反応により得られる。

【0241】

【化31】



(A)

(B')

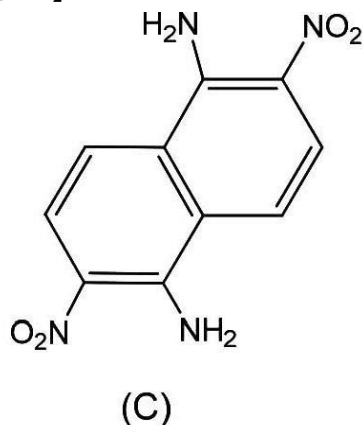
30

【0242】

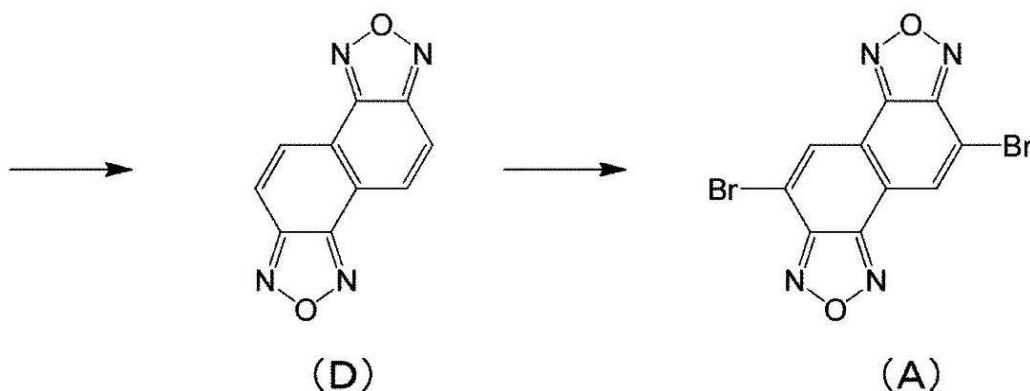
化合物(A)は以下のスキームにより合成可能である。

【0243】

【化32】



10



20

【0244】

化合物(C)は非特許文献(Russian Journal of Organic Chemistry Volume 38, Number 5, 699-708)を参考に合成できる。

【0245】

化合物(D)は非特許文献(J. Med. Chem, 1968, P305)を参考に合成できる。

30

【0246】

化合物(D)の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(C)0.25gを20mlのKOHで飽和されたエタノールに溶解した。得られた次亜塩素酸ナトリウム1.0gを徐々に加え、1時間激しく攪拌した。反応終了後、500mlの氷冷水を加え、析出物をろ取り、回収したろ取物を、100mlのエタノールに溶解させ、0.3gのヒドロキシルアミン塩酸塩を加えた。得られた溶液を氷冷し、0.9gの水酸化カリウムを徐々に加えた。加えた後、1時間室温で攪拌し、その後溶媒を留去し、残渣を100で5時間加熱した。得られた固体を水で洗浄し、粗化合物(D)を得た。

【0247】

化合物(A)の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに粗化合物(D)0.2gを20mlの濃硫酸に溶解した。得られた溶液にNBS0.4gを徐々に加え、8時間100で加熱攪拌した。反応終了後、反応液を500mlの氷冷水に加えた。沈殿物をろ取り、水でよく洗浄することで化合物(A)を得た。

40

【0248】

化合物(B')の合成

化合物(B')は非特許文献J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 16144-16145に記載の合成を参考に合成した。

【0249】

50

例示化合物 P 1 0 1 の合成

十分に窒素置換された 1 0 0 m l の 3 口フラスコに化合物 (A) を 0 . 3 7 g 、化合物 (B ') を 0 . 9 6 g 取り、2 0 m l の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0 . 1 2 g 加え、2 0 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 2 0 0 m l に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 5 0 0 m l に再沈殿を行うことで例示化合物 P 1 0 1 を 0 . 5 3 g 得た。

【 0 2 5 0 】

例示化合物 1 0 1 の分子量を測定したところ、 $M_w = 40,000$ 、多分散度 (*polydispersity index* : *PDI*) = 1 . 8 であった。

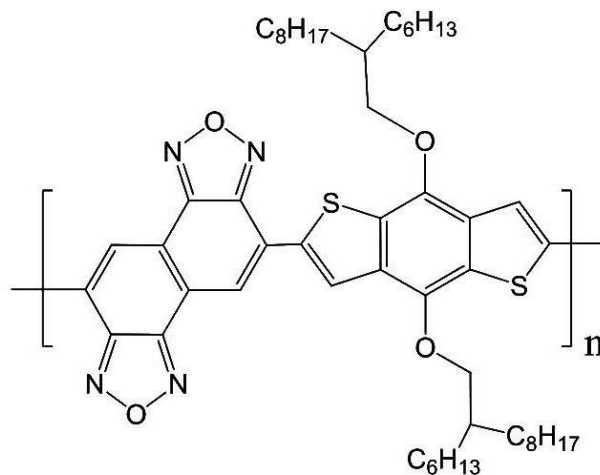
【 0 2 5 1 】

[合成例 2 - 1]

(例示化合物 1 0 2 (P 1 0 1) の合成)

【 0 2 5 2 】

【 化 3 3 】



P102

【 0 2 5 3 】

例示化合物 P 1 0 2 は化合物 (A) と化合物 (E ') の重合反応により得られる。

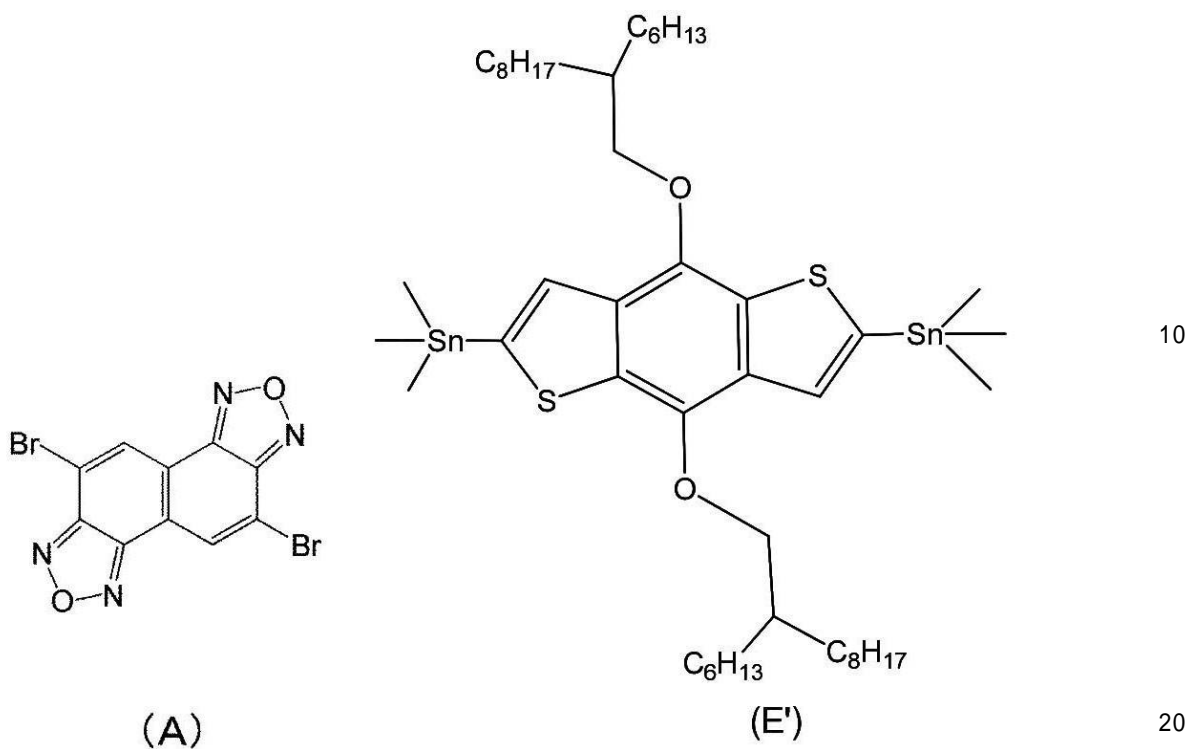
【 0 2 5 4 】

10

20

30

【化 3 4】



【0255】

化合物 (E') の合成

化合物 (E') は非特許文献 J. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 7792 - 7799 を参考に合成した。

【0256】

例示化合物 102 の合成

十分に窒素置換された 100 ml の三口フラスコに化合物 (A) を 0.37 g、化合物 (E') を 0.99 g 取り、20 ml の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0.12 g 加え、20 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 200 ml に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 500 ml に再沈殿を行うことで例示化合物 102 を 0.65 g 得た。

【0257】

例示化合物 102 の分子量を測定したところ、 $M_w = 36,000$ 、 $PDI = 1.7$ であった。

【0258】

[合成例 3 - 1]

(例示化合物 103 (P103) の合成)

【0259】

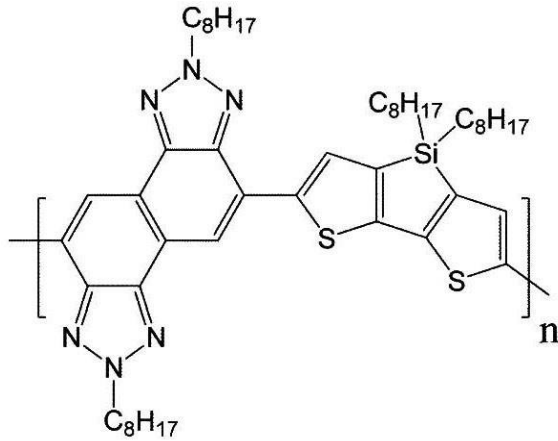
10

20

30

40

【化35】



10

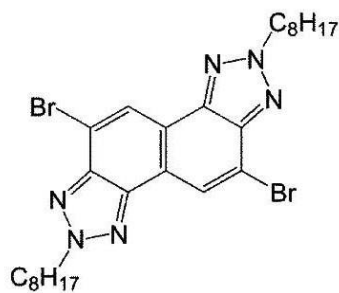
P103

【0260】

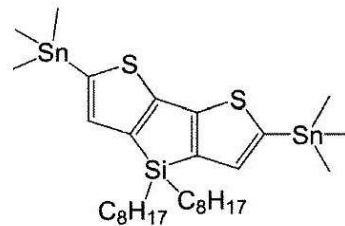
例示化合物103は化合物(F)と化合物(B)の重合反応により得られる。

【0261】

【化36】



(F)



(B)

20

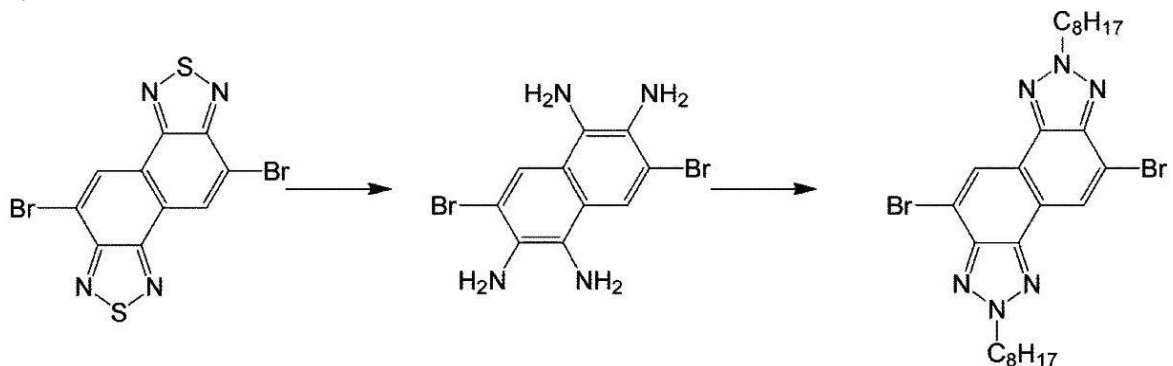
【0262】

化合物(F)は以下の合成ルートで合成できる。

30

【0263】

【化37】



(G)

(H)

(F)

40

【0264】

化合物(G)は非特許文献J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(25), pp 9638 - 9641を参考に合成した。

【0265】

化合物(H)は非特許文献bulletin of the chem. Soc of Japan, 1992, P2221を参考にして化合物(G)から合成した。

50

【0266】

化合物(H)の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(G)を0.40gをとり、20mlの濃塩酸に溶解した。得られた溶液に塩化スズを2.00gを徐々に加え、加えた後に3時間70で還流した。反応終了後、水酸化ナトリウムを用いて中和し、中和後、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(H)を得た。

【0267】

化合物(F)は非特許文献JACS, 1957, P4395を参考にして化合物(H)から合成した。

10

【0268】

化合物(F)の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(H)を0.34g、硝酸ナトリウムを0.25g取り、20mlの水に溶解した。得られた溶液を3時間加熱還流した。反応終了後、析出物をろ取り、回収したろ取物を、100mlの1規定水酸化ナトリウム溶液に溶解させ、0.50gのヨウ化オクチルを加えた。得られた溶液を3時間加熱還流した。反応終了後、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を留去した。得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、化合物(F)を得た。

【0269】

例示化合物103の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(F)を0.59g、化合物(B)を0.75g取り、20mlの予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを0.12g加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物103を0.47g得た。

20

【0270】

例示化合物103の分子量を測定したところ、 $M_w = 44,000$ 、 $PDI = 2.0$ であった。

30

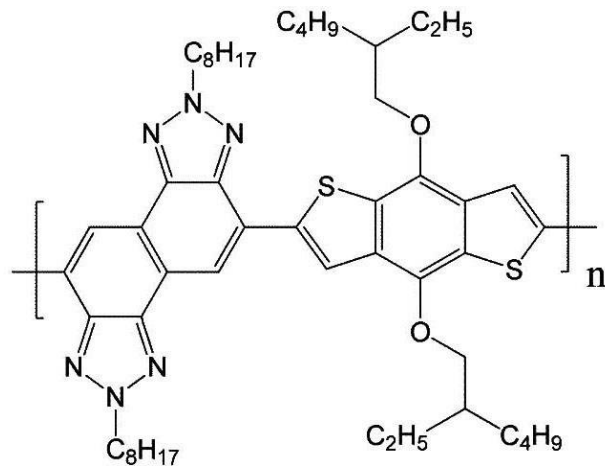
【0271】

[合成例4-1]

(例示化合物104(P104)の合成)

【0272】

【化 3 8】



10

P104

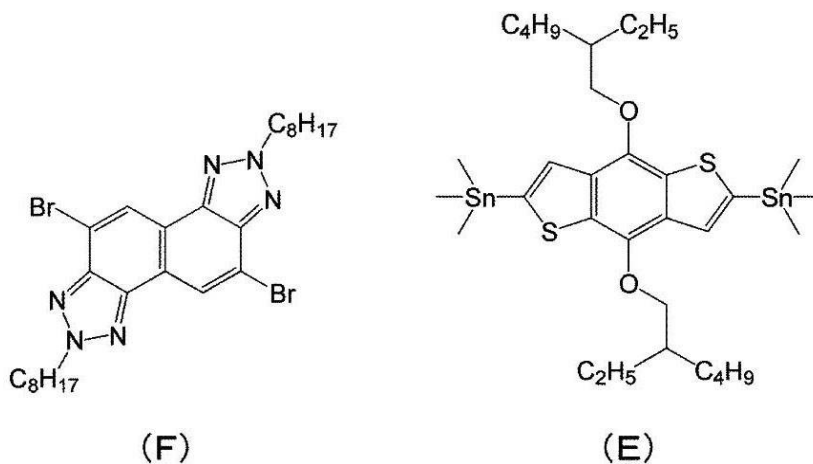
【 0 2 7 3】

例示化合物 1 0 4 は化合物 (F) と化合物 (E) の重合反応により得られる。

【 0 2 7 4】

【化 3 9】

20



30

【 0 2 7 5】

例示化合物 1 0 4 の合成

十分に窒素置換された 1 0 0 m l の 3 口フラスコに化合物 (F) を 0 . 5 9 g 、化合物 (E) を 0 . 7 7 g 取り、 2 0 m l の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0 . 1 2 g 加え、 2 0 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 2 0 0 m l に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 5 0 0 m l に再沈殿を行うことで例示化合物 1 0 4 を 0 . 7 8 g 得た。

40

【 0 2 7 6】

例示化合物 1 0 4 の分子量を測定したところ、 $M_w = 34,000$ 、 $PDI = 1.6$ であった。

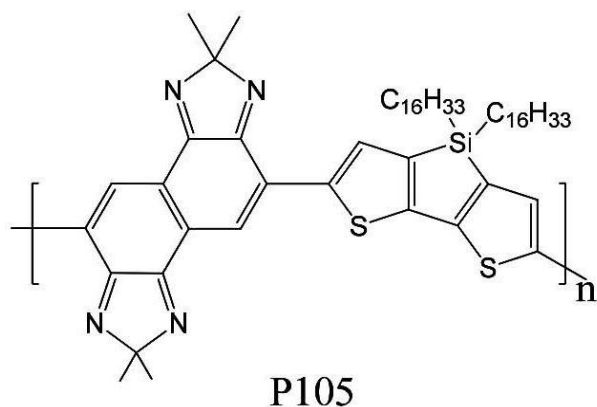
【 0 2 7 7】

[合成例 5 - 1]

(例示化合物 1 0 5 (P 1 0 5) の合成)

【 0 2 7 8】

【化40】



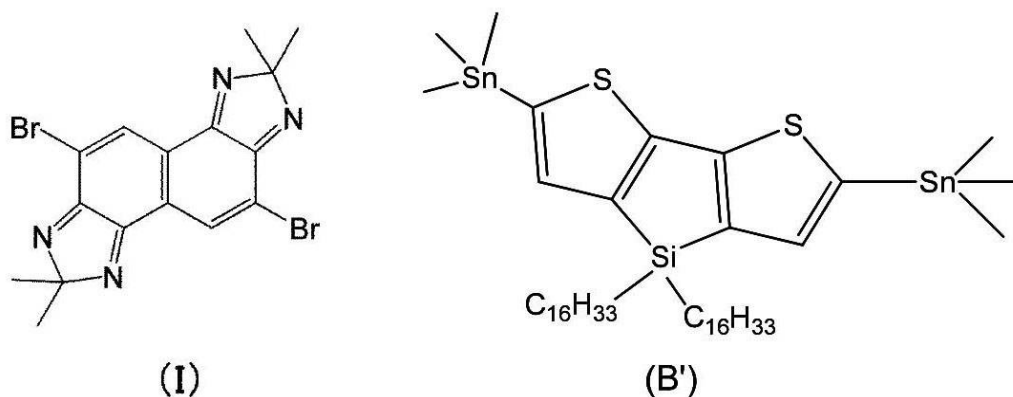
10

【0279】

例示化合物105は化合物(I)と化合物(B')の重合反応により得られる。

【0280】

【化41】



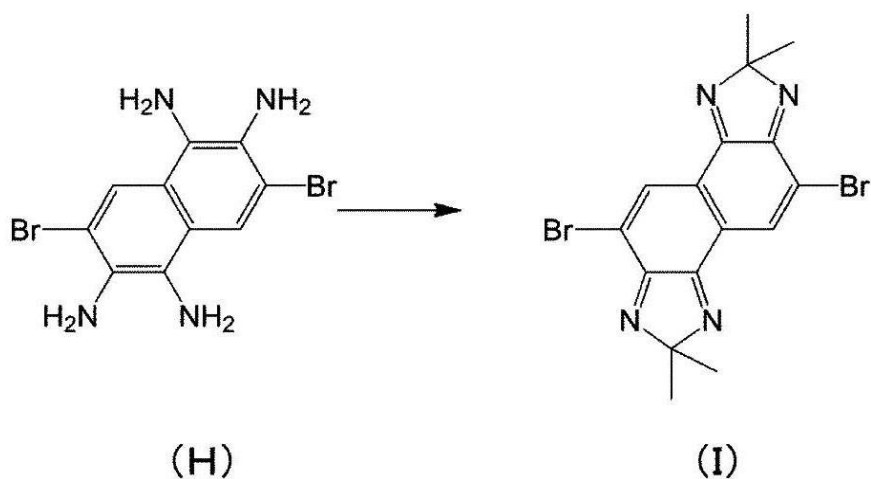
20

【0281】

化合物(I)は以下の変換により合成できる。

【0282】

【化42】



40

【0283】

化合物(I)の合成

化合物(I)は、J. Mater. Chem., 2010, 20, p6517を参考に合成した。

【0284】

化合物(H)を0.35g、アセトンに20ml、酢酸を2.0ml、およびテトラヒ

50

ドロフラン (THF) を 20 ml 加え、5 時間 70 ° で還流を行った。放冷後、酢酸エチルを加えて水洗し、有機層を抽出して硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。褐色のオイル成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、固体を得、その固体へ THF を 20 ml、酸化マンガン を 3.5 g 加えて室温で 5 時間攪拌を行った。酸化マンガン を濾別後、溶媒を留去し、得られた橙色オイル成分をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行い、化合物 (I) を得た。

【0285】

例示化合物 105 の合成

十分に窒素置換された 100 ml の三口フラスコに化合物 (I) を 0.42 g、化合物 (B') を 0.97 g 取り、20 ml の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0.12 g 加え、20 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 200 ml に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 500 ml に再沈殿を行うことで例示化合物 105 を 0.40 g 得た。

【0286】

例示化合物 105 の分子量を測定したところ、 $M_w = 37,000$ 、 $PDI = 2.1$ であった。

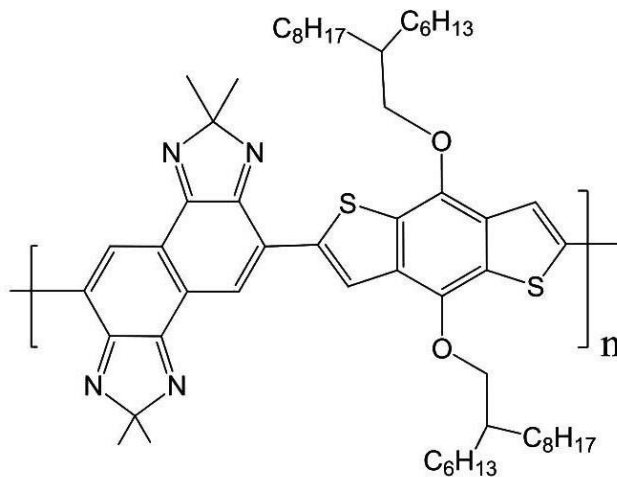
【0287】

[合成例 6 - 1]

(例示化合物 106 の合成)

【0288】

【化 43】



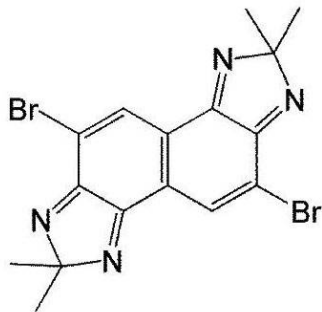
P106

【0289】

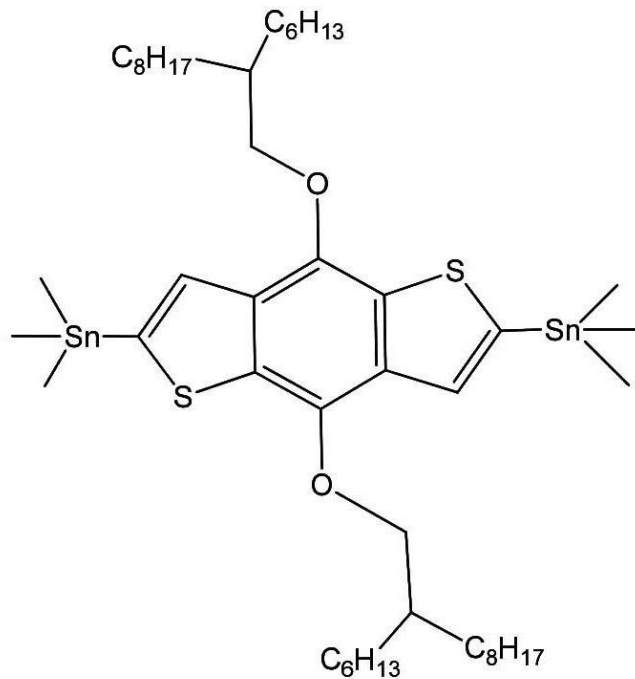
例示化合物 106 は化合物 (I) と化合物 (E') の重合反応により得られる。

【0290】

【化 4 4】



(I)



(E')

【 0 2 9 1 】

化合物 106 の合成

十分に窒素置換された 100 ml の 3 口フラスコに化合物 (I) を 0.42 g、化合物 (E') を 0.99 g 取り、20 ml の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0.12 g 加え、20 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 200 ml に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 500 ml に再沈殿を行うことで例示化合物 P 106 を 0.61 g 得た。

【 0 2 9 2 】

例示化合物 106 の分子量を測定したところ、 $M_w = 30,000$ 、 $PDI = 1.9$ であった。

【 0 2 9 3 】

[合成例 7 - 1]

(例示化合物 107 の合成)

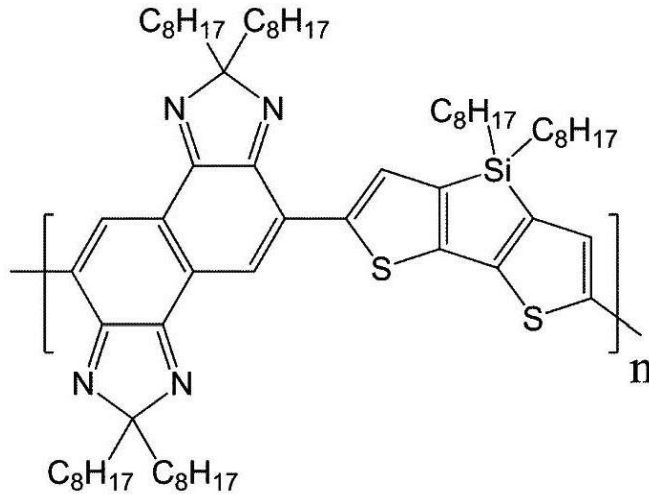
【 0 2 9 4 】

10

20

30

【化45】



10

P107

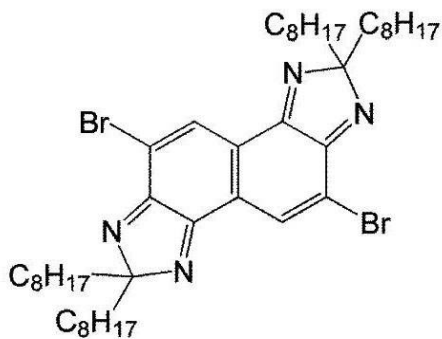
【0295】

例示化合物107は化合物(J)と化合物(B)の重合反応により得られる。

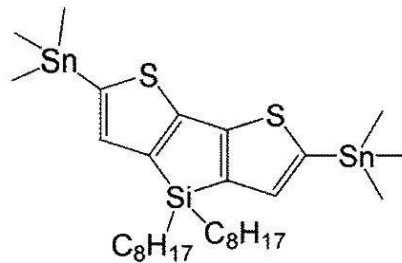
【0296】

【化46】

20



(J)



(B)

30

【0297】

化合物(J)は、上記化合物(I)の合成において、アセトンをも9-ヘプタデカノンに変更することで合成した。

【0298】

化合物P107の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(J)を0.82g、化合物(B)を0.75g取り、20mlの予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを0.12g加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物107を0.61g得た。

40

【0299】

例示化合物107の分子量を測定したところ、 $M_w = 45,000$ 、 $PDI = 1.8$ であった。

【0300】

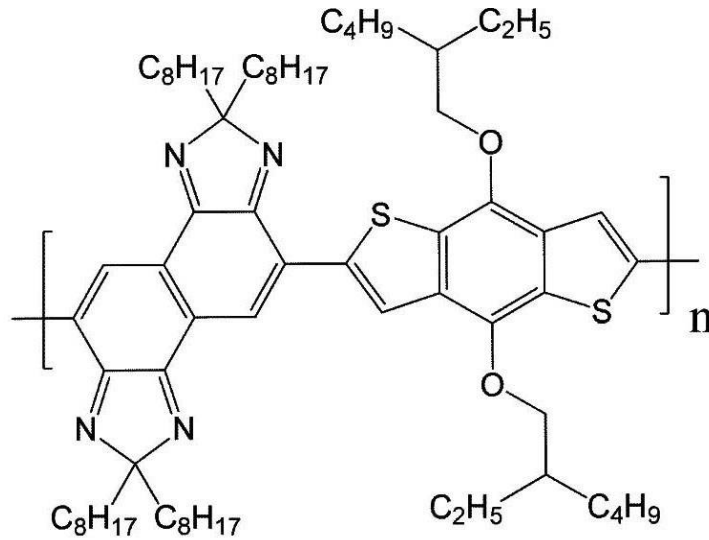
[合成例8-1]

(例示化合物108の合成)

50

【 0 3 0 1 】

【 化 4 7 】



10

P108

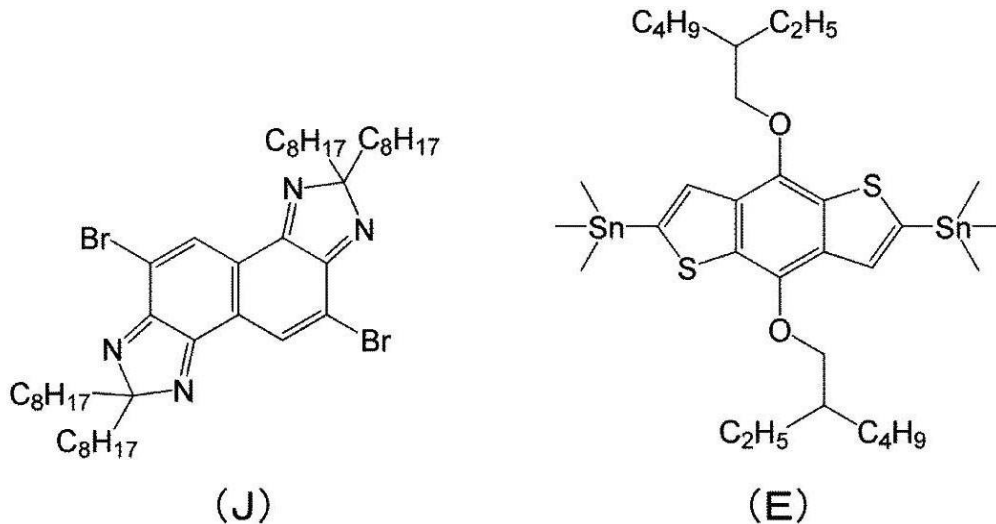
【 0 3 0 2 】

例示化合物 108 は化合物 (J) と化合物 (E) の重合反応により得られる。

20

【 0 3 0 3 】

【 化 4 8 】



30

【 0 3 0 4 】

化合物 108 の合成

十分に窒素置換された 100 ml の三口フラスコに化合物 (J) を 0.82 g、化合物 (E) を 0.77 g 取り、20 ml の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0.12 g 加え、20 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 200 ml に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 500 ml に再沈殿を行うことで例示化合物 108 を 0.44 g 得た。

40

【 0 3 0 5 】

例示化合物 108 の分子量を測定したところ、 $M_w = 44,000$ 、 $PDI = 2.2$ であった。

50

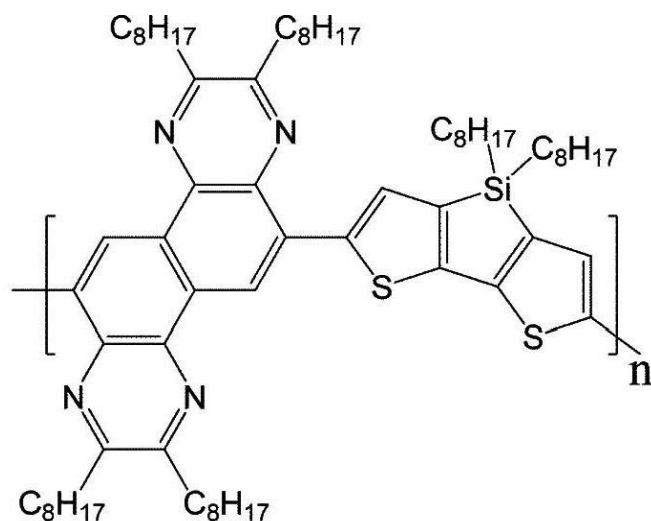
【 0 3 0 6 】

[合成例 9 - 1]

(例示化合物 1 0 9 の合成)

【 0 3 0 7 】

【 化 4 9 】



10

P109

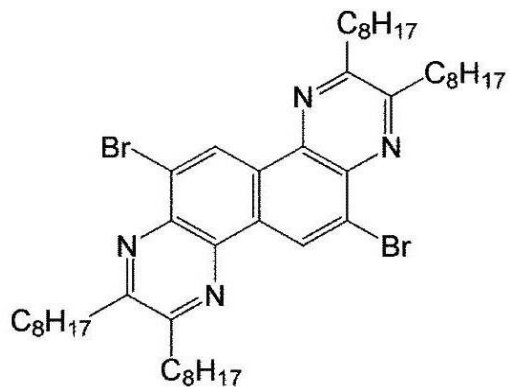
20

【 0 3 0 8 】

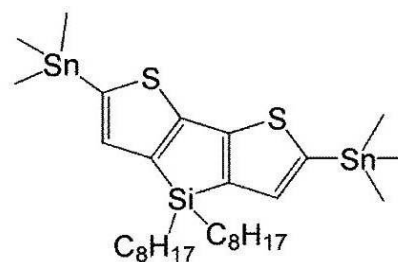
例示化合物 1 0 9 は化合物 (K) と化合物 (B) の重合反応により得られる。

【 0 3 0 9 】

【 化 5 0 】



(K)



(B)

30

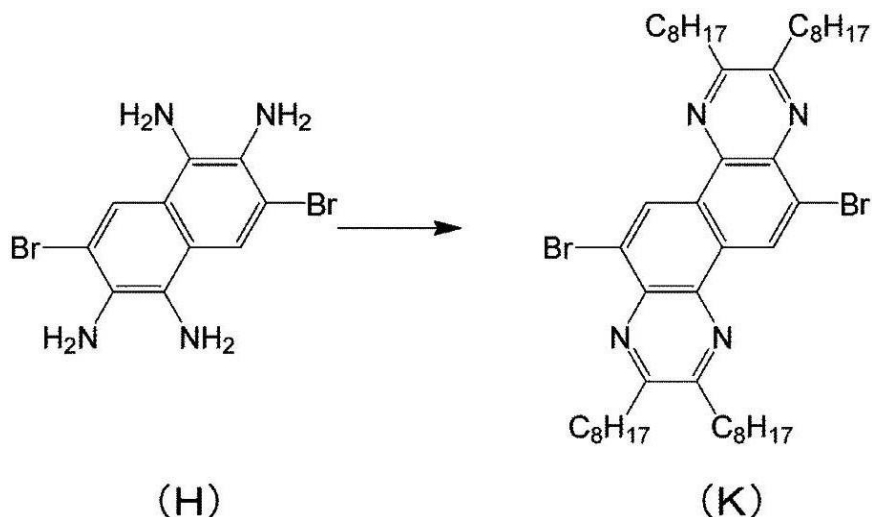
【 0 3 1 0 】

化合物 (K) は以下の変換により合成できる。

【 0 3 1 1 】

40

【化51】



10

【0312】

化合物(K)の合成

化合物(H)を0.34g、9,10-オクタデカンジオン(Journal of Organic Chemistry, 2002, P9073を参考に合成)を0.5g、酢酸を2.0mlを加え、加熱還流を12時間行った。放冷後、酢酸エチルを加えて水洗し、有機層を抽出して硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、化合物(K)を得た。

20

【0313】

例示化合物109の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(K)を0.84g、化合物(B)を0.75g取り、20mlの予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを0.12g加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物109を0.66g得た。

30

【0314】

例示化合物109の分子量を測定したところ、 $M_w = 39,000$ 、 $PDI = 2.4$ であった。

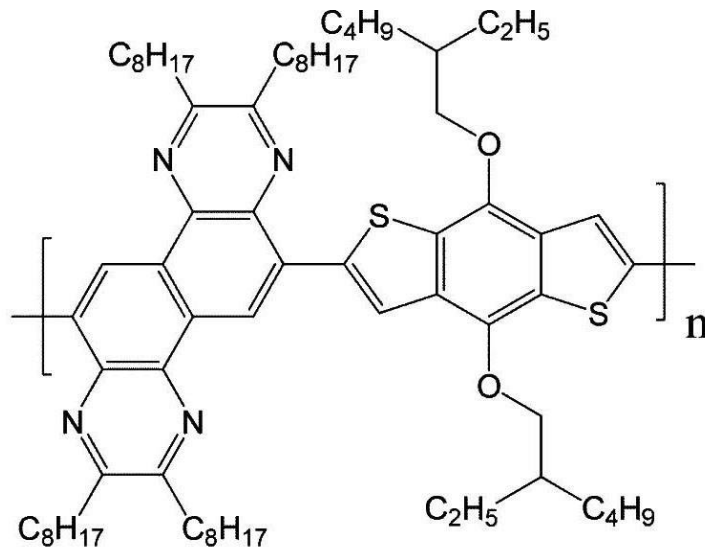
【0315】

[合成例10-1]

(例示化合物110(P110)の合成)

【0316】

【化52】



10

P110

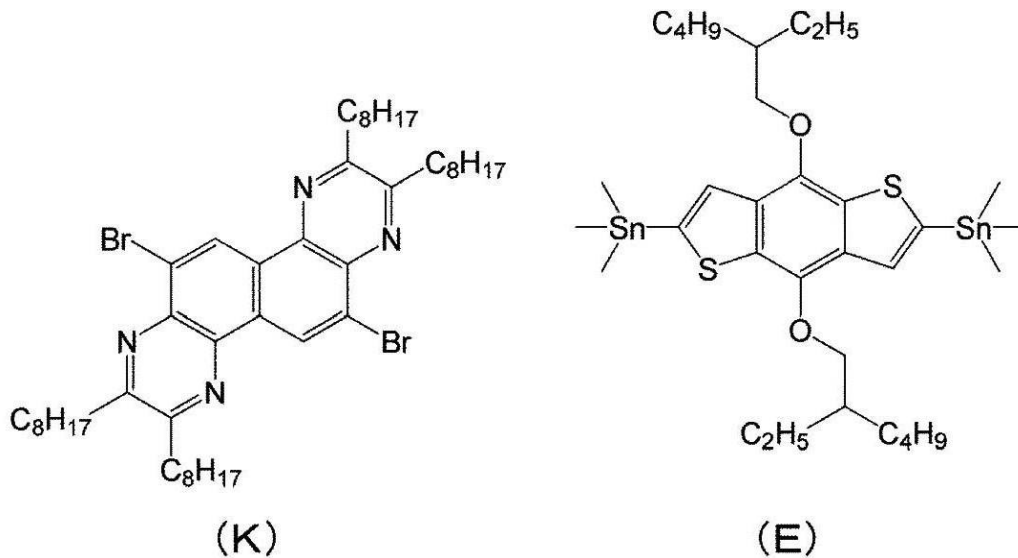
【0317】

例示化合物110は化合物(K)と化合物(E)の重合反応により得られる。

20

【0318】

【化53】



30

【0319】

例示化合物110の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(K)を0.84g、化合物(E)を0.77g取り、20mlの予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを0.12g加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物110を0.65g得た。

40

【0320】

例示化合物P110の分子量を測定したところ、 $M_w = 39,000$ 、 $PDI = 2.1$ であった。

50

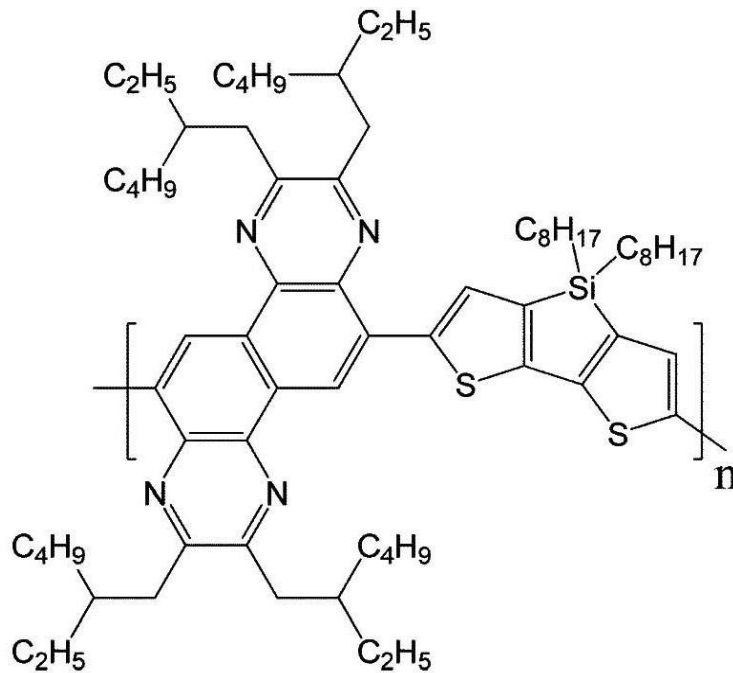
【 0 3 2 1 】

[合成例 1 1 - 1]

(例示化合物 1 1 1 (P 1 1 1) の合成)

【 0 3 2 2 】

【 化 5 4 】



10

20

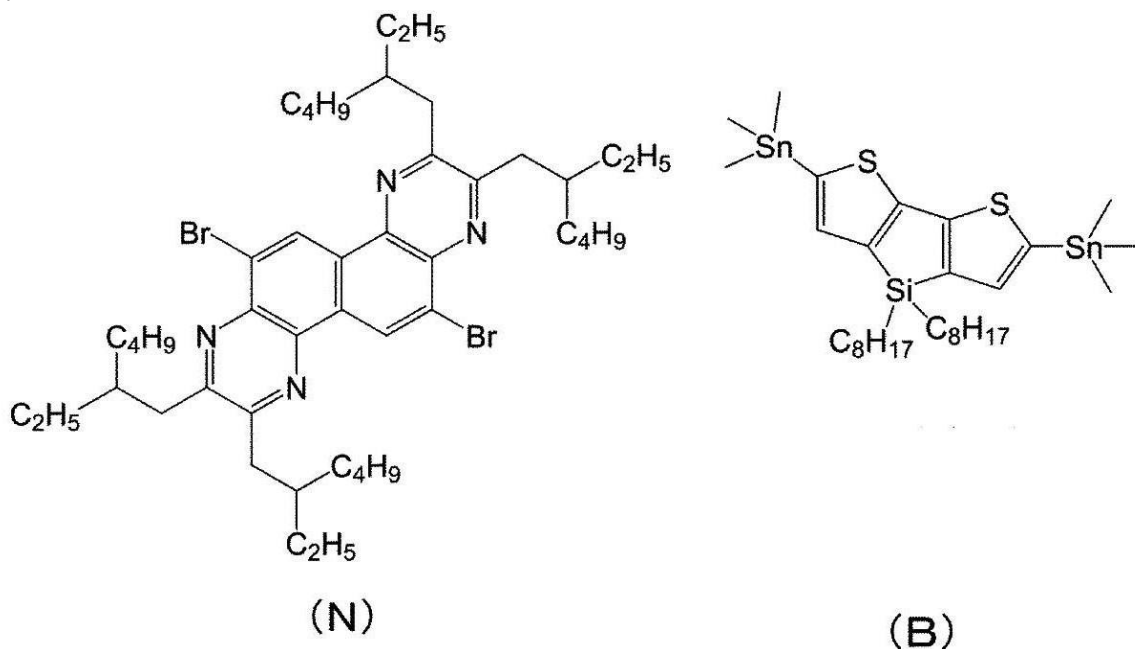
P111

【 0 3 2 3 】

例示化合物 1 1 1 は化合物 (N) と化合物 (B) の重合反応により得られる。

【 0 3 2 4 】

【 化 5 5 】



30

40

【 0 3 2 5 】

化合物 (N) の合成上記化合物 (K) の合成において、9, 10 オクタデカンジオンを 5, 10 - ジエチル 7, 8 - テトラデカンジオン (Organic LETTERS, 2

50

008, P3513を参考に合成)に変更することで合成した。

【0326】

例示化合物111の合成

十分に窒素置換された100mlの3口フラスコに化合物(N)を0.70g、化合物(B)を0.75g取り、20mlの予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを0.12g加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物111を0.12g得た。

10

【0327】

例示化合物111の分子量を測定したところ、 $M_w = 25,000$ 、 $PDI = 2.0$ であった。

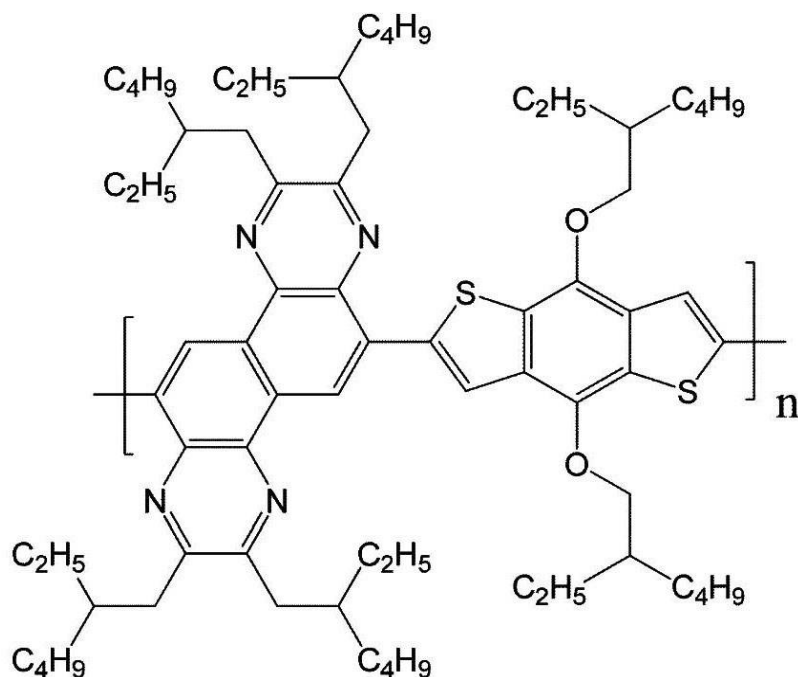
【0328】

[合成例12-1]

(例示化合物112(P112)の合成)

【0329】

【化56】



20

30

P112

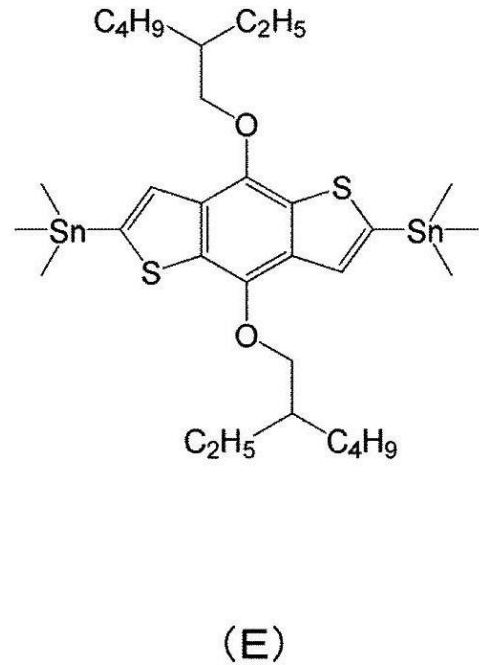
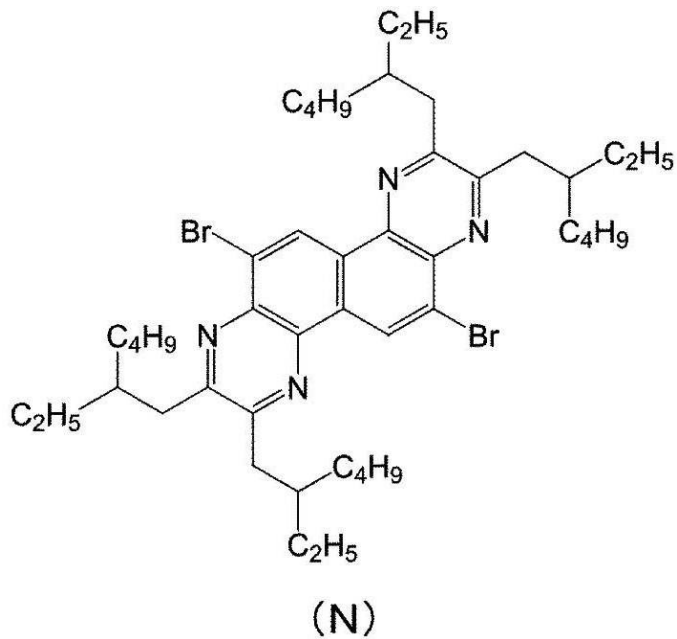
40

【0330】

例示化合物P112は化合物(N)と化合物(E)の重合反応により得られる。

【0331】

【化57】



10

【0332】

例示化合物 P 1 1 2 の合成

20

十分に窒素置換された 100 ml の三口フラスコに化合物 (N) を 0.70 g、化合物 (E) を 0.77 g 取り、20 ml の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0.12 g 加え、20 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 200 ml に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 500 ml に再沈殿を行うことで例示化合物 1 1 2 を 0.51 g 得た。

【0333】

例示化合物 1 1 2 の分子量を測定したところ、 $M_w = 30,000$ 、 $PDI = 2.4$ であった。

30

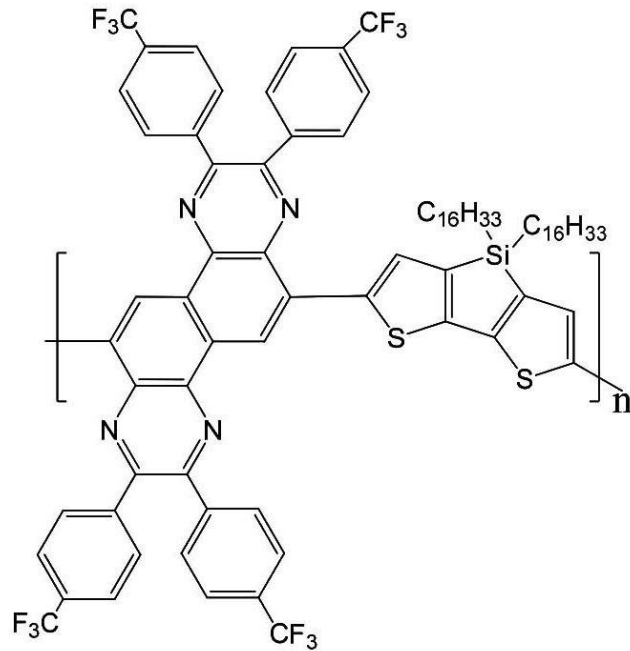
【0334】

[合成例 13 - 1]

(例示化合物 1 1 3 (P 1 1 3) の合成)

【0335】

【化58】



10

P113

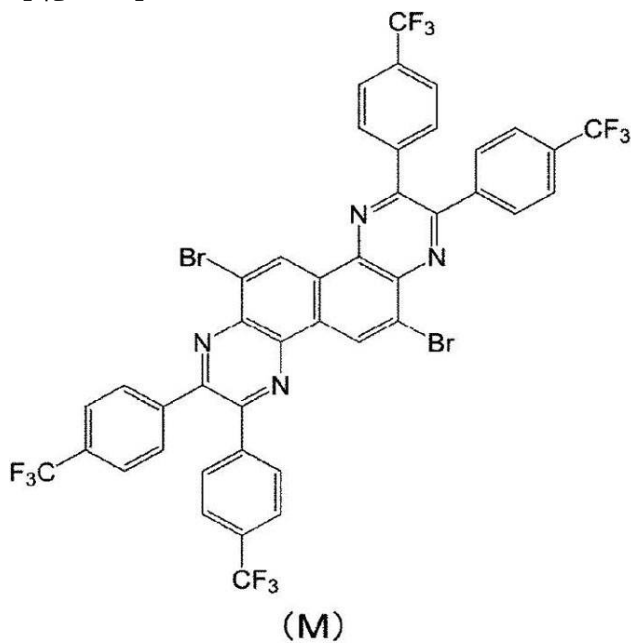
20

【0336】

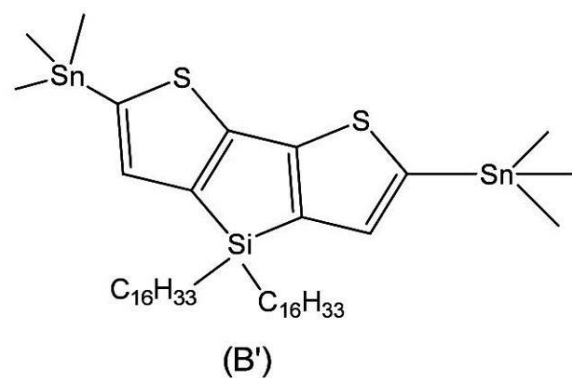
例示化合物 P 1 1 3 は化合物 (M) と化合物 (B ') の重合反応により得られる。

【0337】

【化59】



30



40

【0338】

化合物 (M) の合成

上記化合物 (K) の合成において、9, 10 オクタデカンジオンをジトリフルオロメチルベンジルに変更することで合成した。

【0339】

例示化合物 1 1 3 の合成

十分に窒素置換された 100 ml の三口フラスコに化合物 (M) を 0.97 g、化合物 (B ') を 0.97 g 取り、20 ml の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0.12 g

50

加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物113を0.71g得た。

【0340】

例示化合物113の分子量を測定したところ、 $M_w = 24,000$ 、 $PDI = 1.8$ であった。

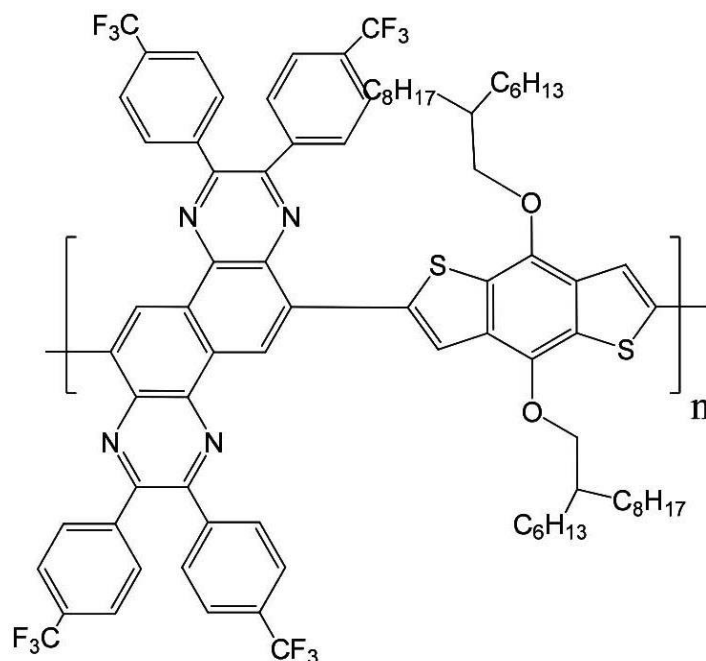
【0341】

[合成例14-1]

(例示化合物114(P114)の合成)

【0342】

【化60】



P114

【0343】

例示化合物P114は化合物(M)と化合物(E')の重合反応により得られる。

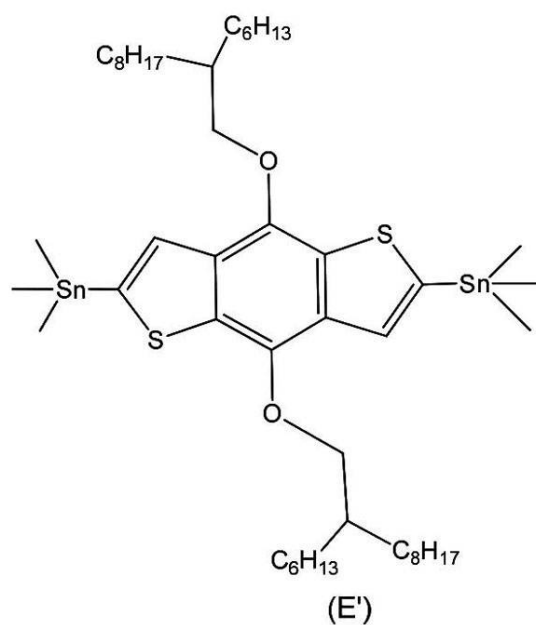
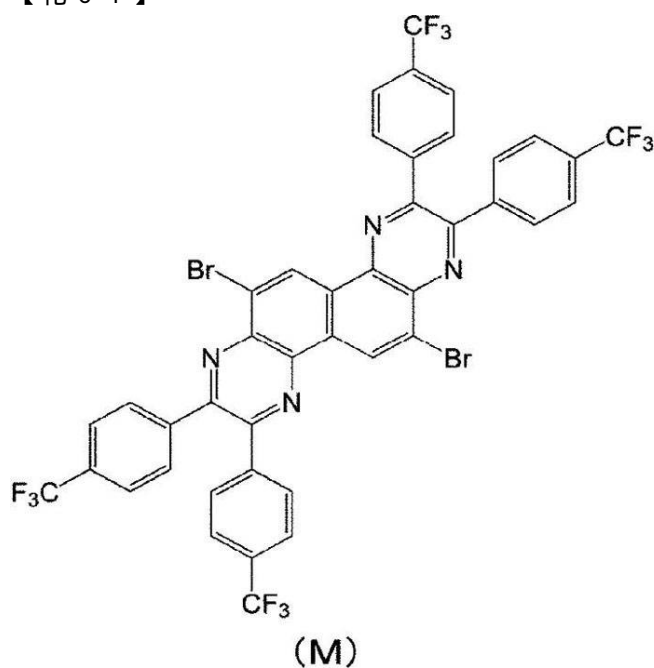
【0344】

10

20

30

【化 6 1】



10

【 0 3 4 5 】

20

例示化合物 1 1 4 の合成

十分に窒素置換された 1 0 0 m l の 3 口フラスコに化合物 (M) を 0 . 7 5 g 、化合物 (E ') を 0 . 9 9 g 取り、2 0 m l の予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを 0 . 1 2 g 加え、2 0 時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール 2 0 0 m l に加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘプタン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール 5 0 0 m l に再沈殿を行うことで例示化合物 P 1 1 4 を 0 . 7 7 g 得た。

【 0 3 4 6 】

30

例示化合物 P 1 1 4 の分子量を測定したところ、 $M_w = 23,000$ 、 $PDI = 2.4$ であった。

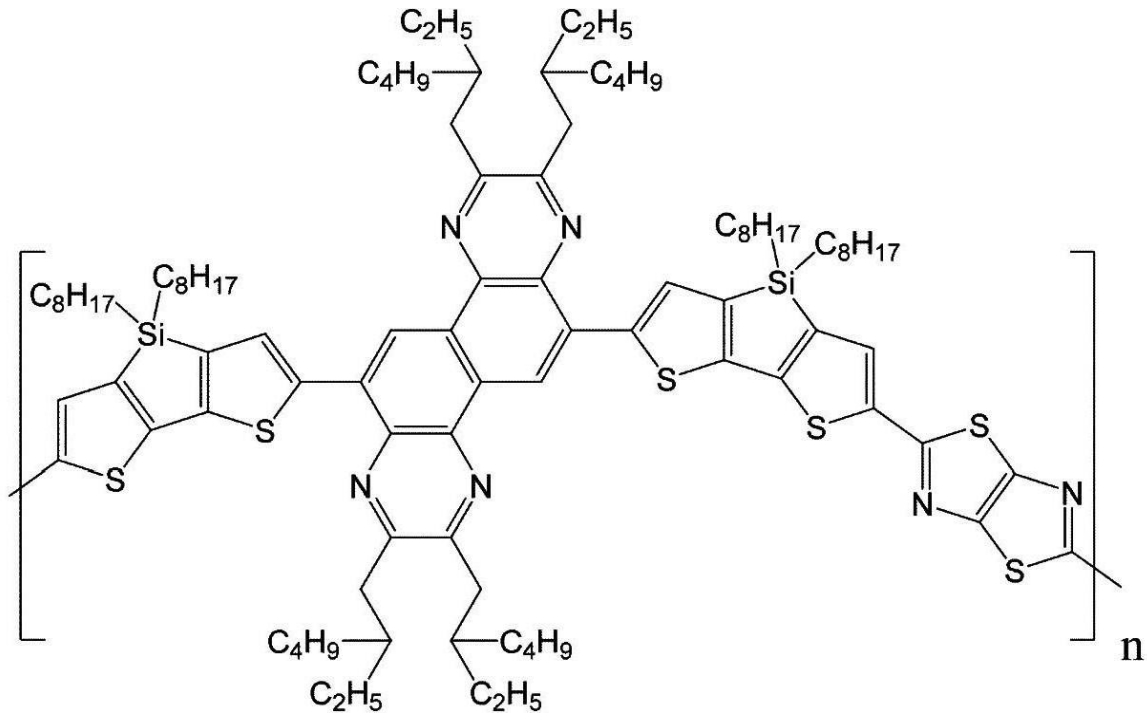
【 0 3 4 7 】

[合成例 1 5 - 1]

(例示化合物 1 1 5 (P 1 1 5) の合成)

【 0 3 4 8 】

【化62】



10

20

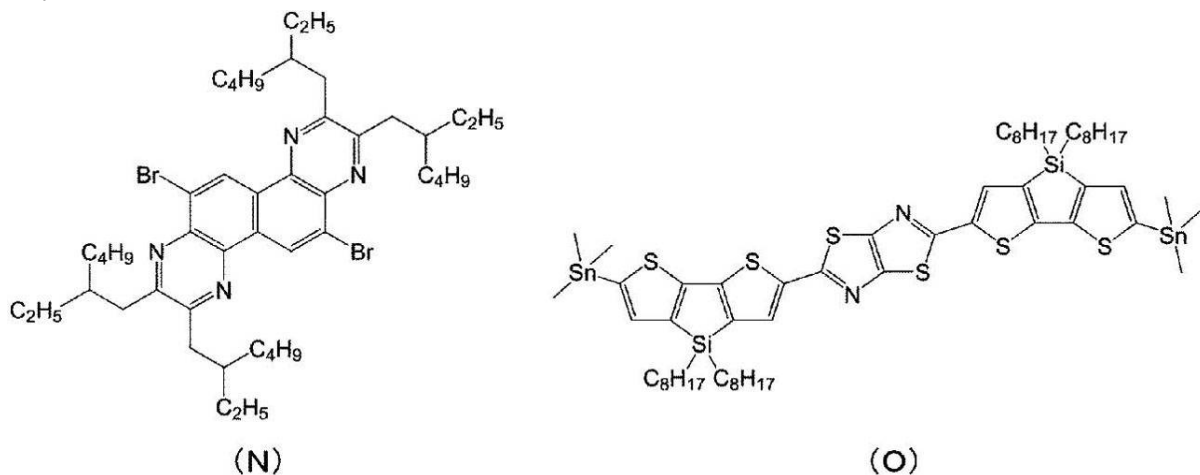
P115

【0349】

例示化合物115は化合物(N)と化合物(O)の重合反応により得られる。

【0350】

【化63】



30

40

【0351】

化合物(O)はMacromolecules 2011, 44, 6245を参考に合成可能である。

【0352】

例示化合物P115の合成

十分に窒素置換された100mlの三口フラスコに化合物(N)を0.84g、化合物(O)を1.3g取り、20mlの予め窒素ガスをバブリングして脱気したトルエンに溶解した。得られた溶液にテトラキストリフェニルホスフィンパラジウムを0.12g加え、20時間加熱還流した。反応終了後、反応液を室温付近まで冷却した。その反応液をメタノール200mlに加えて再沈殿を行い、沈殿物を回収した。回収した沈殿物を、ヘブ

50

タン、クロロホルム、ついでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、オルトジクロロベンゼン抽出物をメタノール500mlに再沈殿を行うことで例示化合物115を1.0g得た。

【0353】

例示化合物115の分子量を測定したところ、 $M_w = 39,000$ 、 $PDI = 2.4$ であった。

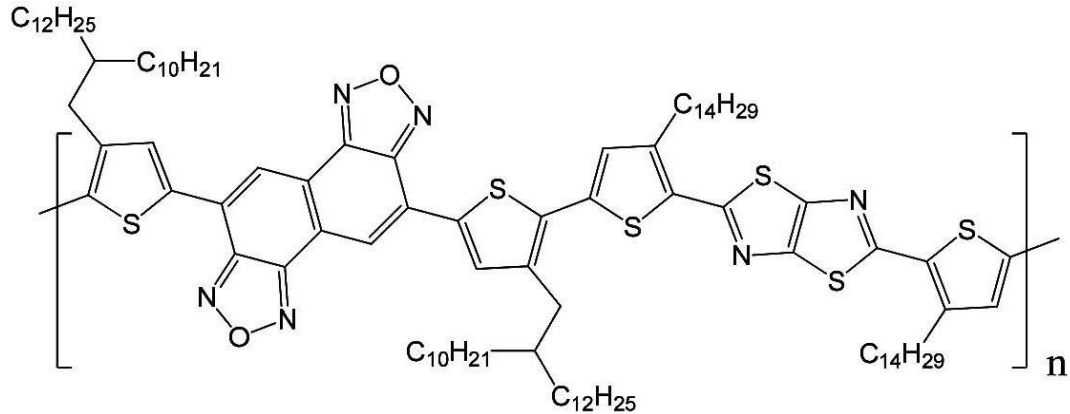
【0354】

[合成例16-1]

(例示化合物116(P116)の合成)

【0355】

【化64】



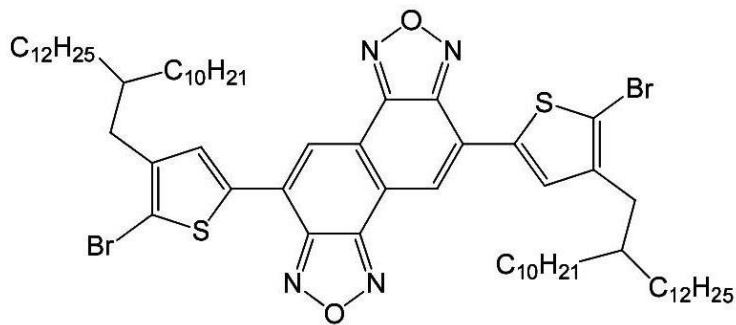
P116

【0356】

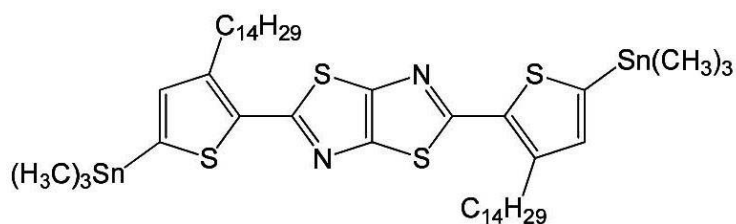
例示化合物P116は化合物(Q)と化合物(R)の重合反応により得られる。

【0357】

【化65】



(Q)



(R)

【0358】

化合物(Q)は以下のスキームにより合成可能である。

【0359】

10

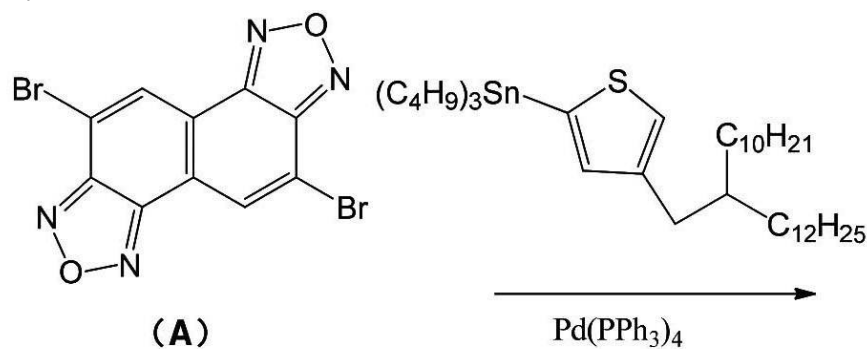
20

30

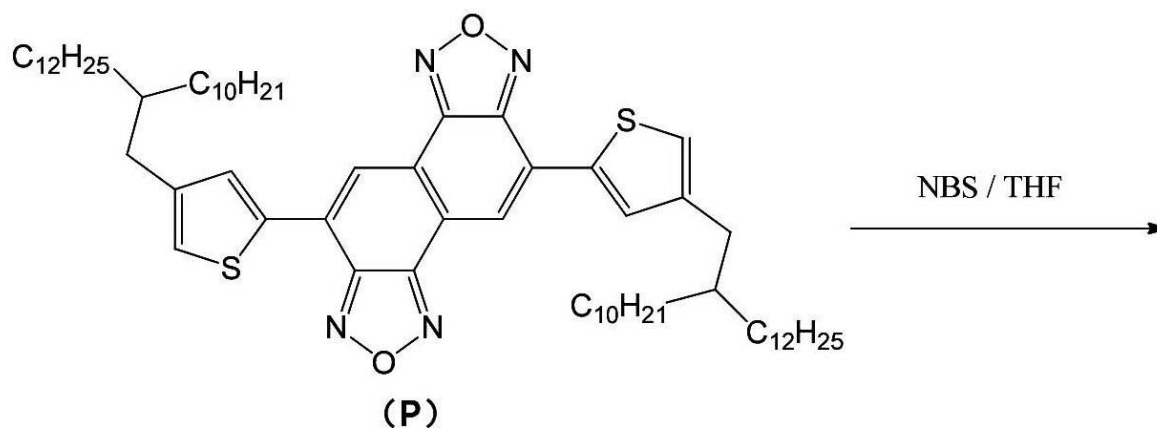
40

50

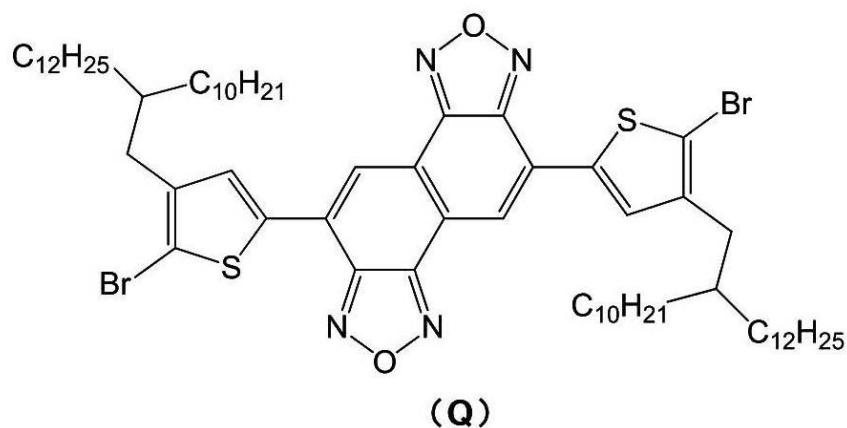
【化 6 6】



10



20



30

【 0 3 6 0】

化合物 (P) の合成

非特許文献 3 を参考として、化合物 P を合成した。3 - [2 - デシルテトラデシル] - 1 - トリブチルスタニルチオフェンを 1.70 g (2.4 mmol) と、化合物 A を 407 mg (1.1 mmol) とをトルエン 50 ml に溶解し、95 mg のトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム (0) と、126 mg のトリス (o - トリル) ホスフィンとを加えた。この溶液をさらに 15 分間、窒素でパージした。その後、110 ~ 120 まで溶液を加熱し、4 時間反応させた。放冷後、トルエンを留去し、トルエン : ヘプタン = 100 : 0 ~ 100 : 10 の溶離液でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行うことにより、化合物 (P) を 335 mg (収率 29%) 得た。

40

【 0 3 6 1】

化合物 (Q) の合成

335 mg (0.32 mmol) の化合物 P を THF 20 ml に溶解し、N ブロモスクシンイミド (NBS) 125 mg (0.70 mmol) を加え、50 で 3 時間半撈拌を

50

行った。反応終了後、溶媒を留去し、トルエン：ヘプタン = 100 : 0 ~ 100 : 10 の溶離液でシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製を行うことにより、化合物 (Q) を 330 mg (収率 85%) 得た。

【0362】

化合物 (R) の合成

化合物 (R) は国際公開第 2011/85004 号に記載に従って合成した。

【0363】

例示化合物 P116 の合成

上記化合物 (Q) を 300 mg (0.25 mmol) と、化合物 (R) を 256 mg (0.25 mmol) を 20 ml の無水トルエンに溶解させた。この溶液を窒素でパージした後、6.3 mg (0.007 mmol) のトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、16.7 mg (0.055 mmol) のトリス(o-トリル)ホスフィンとを加えた。この溶液をさらに15分間、アルゴンでパージした。その後、110~120 まで溶液を加熱し、72時間反応させた。さらにエンドキャップを行うため、2-トリブチル錫チオフェン(11 mg、0.03 mmol)を添加し、10時間還流した。さらに2-ブロモチオフェン(10 mg、0.06 mmol)を添加し、10時間還流した。反応完了後、メタノール(500 ml)に再沈殿し、ろ取したポリマー生成物を、メタノール、アセトン、ヘプタン、クロロホルム、次いでオルトジクロロベンゼンを用いてソックスレー抽出により可溶成分を抽出し、メタノールに再沈殿を行うことで220 mg の純粋なポリマー(例示化合物 116)を得た。

【0364】

例示化合物 116 の分子量を測定したところ、 $M_w = 55,000$ 、 $PDI = 2.5$ であった。

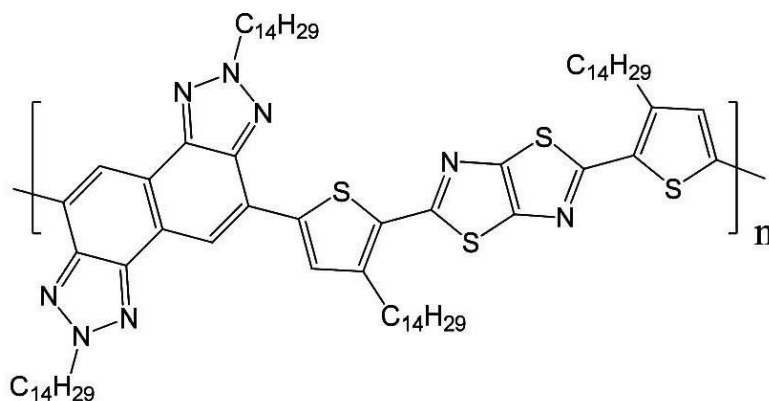
【0365】

[合成例 17-1]

(例示化合物 117 (P117) の合成)

【0366】

【化 67】



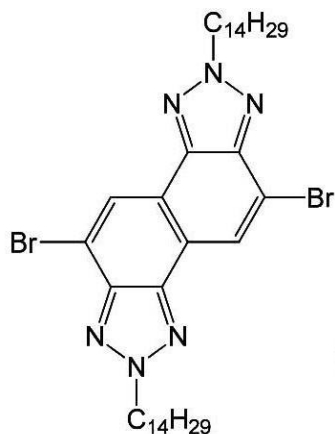
P117

【0367】

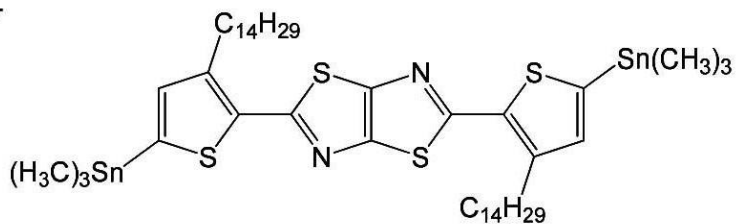
例示化合物 P117 は化合物 (F') と化合物 (R) の重合反応により得られる。

【0368】

【化68】



(F')



(R)

10

【0369】

化合物(F')の合成

化合物(F)の合成において、ヨウ化オクチルをヨウ化テトラデシルに変更することで合成した。

【0370】

例示化合物117の合成

前記例示化合物116の合成に置いて、化合物(Q)の代わりに化合物(F')を190mgに変更した以外は同様にして例示化合物117を合成した。

20

【0371】

例示化合物117の分子量を測定したところ、 $M_w = 35,000$ 、 $PDI = 2.3$ であった。

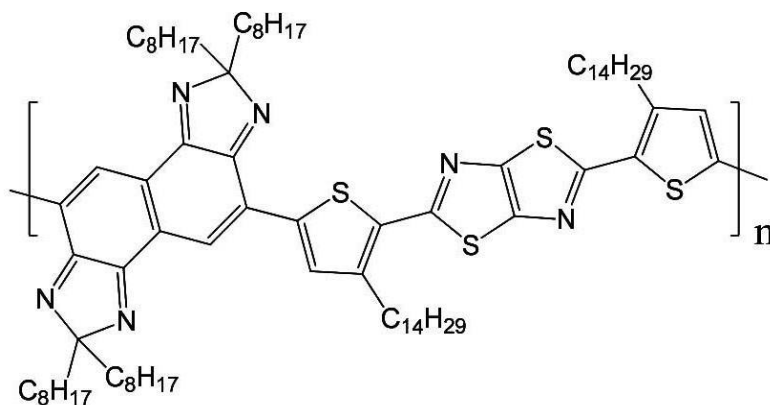
【0372】

[合成例18-1]

(例示化合物118(P118)の合成)

【0373】

【化69】



P118

30

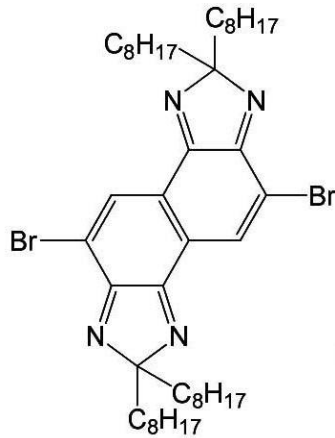
40

【0374】

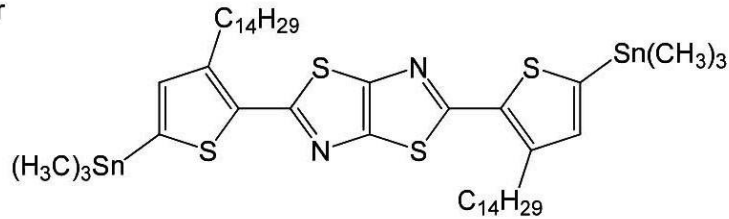
例示化合物P118は化合物(J)と化合物(R)の重合反応により得られる。

【0375】

【化70】



(J)



(R)

10

【0376】

例示化合物118の合成

前記例示化合物116の合成に置いて、化合物(Q)の代わりに化合物(J)を205mgに変更した以外は同様にして例示化合物117を合成した。

【0377】

例示化合物118の分子量を測定したところ、 $M_w = 47,000$ 、 $PDI = 2.7$ であった。

20

【0378】

[実施例1-2]

<逆層型の有機光電変換素子の作製>

特開2009-146981号公報の記載を参考として、以下のようにして逆層型の有機光電変換素子を作製した。

【0379】

(透明電極(陰極)の形成)

ガラス基板上に、インジウムスズ酸化物(ITO)透明導電膜を110nm堆積させ(表面抵抗率13 Ω /sq)、これをフォトリソグラフィおよび塩酸エッチングを用いて2mm幅にパターニングした。そして、これを界面活性剤および超純水の混合液により超音波洗浄した後、さらに超純水により超音波洗浄し、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄することにより、透明電極(陰極)を形成した。

30

【0380】

(電子輸送層の形成)

上記透明電極が形成された基板をグローブボックス(酸素濃度10ppm、露点温度-80度)に入れ、窒素雰囲気下で、150mMのTiO_x前駆体溶液を透明電極上にスピコート(回転速度2000rpm、回転時間60秒間)し、所定のパターンに拭き取った。そして、これを空气中で2時間放置して、TiO_x前駆体を加水分解させた後、150 $^{\circ}$ Cで1時間加熱処理することにより30nmのTiO_x層からなる電子輸送層を形成した。

40

【0381】

なお、上記150mMのTiO_x前駆体溶液は、次の方法(ゾルゲル法)により調製した。100mL三口フラスコに、2-メトキシエタノール12.5mLと、6.25mmolのチタニウムテトライソプロポキシドとを入れ、氷浴中で10分間冷却した。次に、12.5mmolのアセチルアセトンをやっくり加えて、氷浴中で10分間攪拌した。次に、この混合溶液を80 $^{\circ}$ Cで2時間加熱後、1時間還流した。これを室温(25 $^{\circ}$ C)まで冷却し、2-メトキシエタノールを用いて濃度150mMに調整し、TiO_x前駆体溶液を得た。なお、上記工程は全て窒素雰囲気で行った。

【0382】

50

(光電変換層の形成)

クロロベンゼン(溶媒)に、p型有機半導体として合成例1-1で合成した化合物101を1.0質量%、およびn型有機半導体としてPCBM(Nanom Spectra E100、フロンティアカーボン社製)を0.8質量%溶解させた混合溶液を調製した。この混合溶液を0.45 μ mのフィルタを用いて濾過しながら、上記電子輸送層の上に乾燥後膜厚160nmとなるようにスピコート(700rpmで60秒間、次いで2200rpmで1秒間)した。その後、これを室温(25 $^{\circ}$ C)で30分間乾燥することにより光電変換層を形成し、グローブボックスから取り出した。

【0383】

(正孔輸送層の形成)

大気下(相対湿度40%)において、上記光電変換層の上に、有機溶剤系PEDOT:PSSの分散液(エノコートHC200、化研産業社製)をスピコート(2000rpm、60秒間)し、これを風乾することにより、正孔輸送層を形成した。

【0384】

(対電極(陽極)の形成)

上記正孔輸送層の上に、銀電極層を膜厚約100nmになるように真空蒸着し、その後150 $^{\circ}$ Cで10分間加熱処理を行うことにより、対電極(陽極)を形成した。以上の工程により、逆層型の有機光電変換素子1-2を完成させた。

【0385】

[実施例2-2~18-2]

光電変換層の形成において、p型有機半導体として合成例2-1~18-1で合成した化合物102~118をそれぞれ用いたことを除いては、上記実施例1-2と同様の方法で、逆層型の有機光電変換素子を作製した。

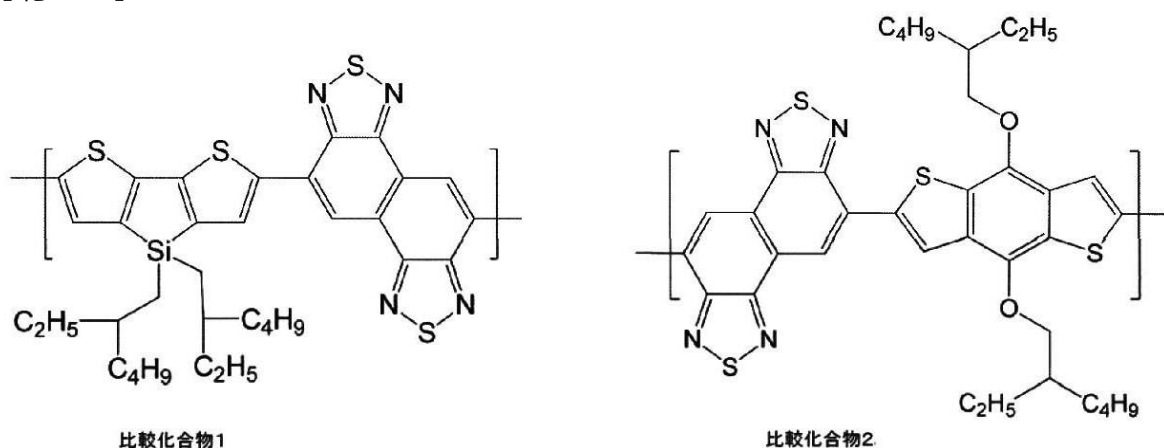
【0386】

[比較例1-2~2-2]

非特許文献J. Am. Chem. Soc., 2011, 133(25), pp9638-9641、J. AM. CHEM. SOC. 2008, 130, 16144-16145およびJ. AM. CHEM. SOC. 2009, 131, 7792-7799を参考に比較化合物1、2を合成した。

【0387】

【化71】



【0388】

光電変換層の形成において、p型有機半導体として比較化合物1~2を用いたことを除いては、上記実施例1-2と同様の方法で、逆層型の有機光電変換素子を作製した。

【0389】

[実施例1-3~18-3ならびに比較例1-3~2-3]

上記実施例1-2~15-2ならびに比較例1-2~2-2において、光電変換層を作成後、窒素雰囲気下のグローブボックス(GB)(酸素濃度10ppm、露点温度-80

10

20

30

40

50

度)から取り出すことなく、そのままグローブボックス内で正孔輸送層の形成を形成したことを除いては、同様の方法で実施例 1 - 3 ~ 18 - 3 ならびに比較例 1 - 3 ~ 2 - 3 の逆層型の有機光電変換素子の作製を行った。

【0390】

< 逆層型の有機光電変換素子の評価 >

(開放電圧、曲線因子、および光電変換効率の評価)

上記有機光電変換素子を、それぞれエポキシ樹脂とガラスキャップとで封止した。これにソーラーシミュレーター (AM 1 . 5 G フィルタ) を用いて $100 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の強度の光を照射し、有効面積を 1 cm^2 にしたマスクを受光部に重ね、I V 特性を評価することで、短絡電流密度 J_{sc} (mA / cm^2)、開放電圧 V_{oc} (V)、および曲線因子 FF 測定した。得られた J_{sc} 、 V_{oc} 、および FF の値から、下記式 1 に従って光電変換効率 [%] を算出した。結果を表 2 に示す。

10

【0391】

【数 1】

[式 1]

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

【0392】

(耐久性評価)

作成したすべての有機光電変換素子を、温度 80 、湿度 80 % に保持した容器内に保存し、定期的に取りだして I V 特性を測定し、初期の光電変換効率を 100 として、初期の効率の 80 % の効率まで低下した時間を LT80 [時間] として評価した。LT80 の値が大きいほど、耐久性が良好であることを意味する。結果を表 2 に示す。

20

【0393】

【表 2 - 1】

【表2】

	p型 有機半導体	正孔輸送層の 形成	V _{oc}	FF	光電変換 効率	LT80
		塗布環境			[%]	[h]
実施例1-2	化合物101	大気下	0.67	0.55	4.8	200
実施例1-3		GB内	0.67	0.6	5.0	600
実施例2-2	化合物102	大気下	0.66	0.55	4.8	210
実施例2-3		GB内	0.67	0.61	5.0	700
実施例3-2	化合物103	大気下	0.67	0.59	4.9	220
実施例3-3		GB内	0.67	0.64	5.3	650
実施例4-2	化合物104	大気下	0.69	0.58	5.0	190
実施例4-3		GB内	0.7	0.63	5.1	590
実施例5-2	化合物105	大気下	0.68	0.59	5.1	200
実施例5-3		GB内	0.69	0.63	5.5	640
実施例6-2	化合物106	大気下	0.69	0.59	5.1	220
実施例6-3		GB内	0.7	0.6	5.3	700
実施例7-2	化合物107	大気下	0.74	0.61	5.3	260
実施例7-3		GB内	0.75	0.61	5.6	700
実施例8-2	化合物108	大気下	0.7	0.59	5.2	290
実施例8-3		GB内	0.71	0.61	5.4	750
実施例9-2	化合物109	大気下	0.7	0.58	5.1	300
実施例9-3		GB内	0.71	0.61	5.3	800
実施例10-2	化合物110	大気下	0.72	0.61	5.3	300
実施例10-3		GB内	0.74	0.62	5.7	850
実施例11-2	化合物111	大気下	0.74	0.61	5.5	310
実施例11-3		GB内	0.75	0.64	5.6	890

【 0 3 9 4 】

10

20

30

40

【表 2 - 2】

	p型 有機半導体	正孔輸送層の 形成	Voc	FF	光電変換 効率	LT80
		塗布環境			[%]	[h]
実施例12-2	化合物112	大気下	0.74	0.61	5.4	300
実施例12-3		GB内	0.75	0.65	5.6	900
実施例13-2	化合物113	大気下	0.75	0.61	5.5	290
実施例13-3		GB内	0.77	0.65	5.7	910
実施例14-2	化合物114	大気下	0.77	0.61	5.5	330
実施例14-3		GB内	0.78	0.63	5.6	960
実施例15-2	化合物115	大気下	0.75	0.61	5.9	400
実施例15-3		GB内	0.78	0.63	6.1	1200
実施例16-2	化合物116	大気下	0.8	0.6	5.3	300
実施例16-3		GB内	0.8	0.58	5.7	500
実施例17-2	化合物117	大気下	0.71	0.56	5.9	400
実施例17-3		GB内	0.72	0.54	6.1	600
実施例18-2	化合物118	大気下	0.76	0.55	6.1	350
実施例18-3		GB内	0.76	0.53	6.3	550
比較例1-2	比較化合物 1	大気下	0.5	0.51	3.1	80
比較例1-3		GB内	0.51	0.55	3.3	100
比較例2-2	比較化合物 2	大気下	0.51	0.49	2.7	85
比較例2-3		GB内	0.54	0.52	3.3	95

【0395】

表2の結果より、本発明の共役系高分子化合物を用いた実施例は、比較例と比べて高い光電変換効率が得られることが示された。また、Voc（開放電圧）、FF（曲線因子）についても、実施例では、比較例よりも高い値が得られた。

【0396】

また、素子の耐久性評価については、正孔輸送層を大気下で形成した場合およびグローブボックス内で形成した場合のいずれの実施例も、比較例よりも著しく耐久性が向上（LT80が大気下：2.4～5倍、GB内：6.2～12.6倍増大）した。この逆層型の素子における耐久性の向上幅は、後述の順層型の素子における耐久性の向上幅よりも大きかった。

【0397】

さらに、酸素および水分が少ないグローブボックス内で正孔輸送層を形成した例は、大気下で正孔輸送層を形成した例と比較して、光電変換効率、FF（曲線因子）、素子の耐久性がより一層向上することが示された。

【0398】

< 順層型の有機光電変換素子の作製 >

[実施例7-4]

(透明電極 (陽極) の形成)

実施例 1 - 2 の「(透明電極(陰極)の形成)」と同様の方法で、陽極として機能する透明電極を形成した。

【0399】

(正孔輸送層の形成)

上記透明電極上に、導電性高分子である Baytron (登録商標) P4083 (スタルクヴィテック社製) を 30 nm の膜厚となるようにスピコートした後、140 °C の大気中で 10 分間加熱乾燥した。そして、これをグローブボックス内に持ち込み、再度 140 °C の窒素雰囲気下で 10 分間加熱処理することにより、正孔輸送層を形成した。

【0400】

なお、これ以降の作業についても、グローブボックス中、窒素雰囲気下で行った。

10

【0401】

(光電変換層の形成)

クロロベンゼンに、p 型有機半導体として合成例 7 - 1 で合成した化合物 107 を 0.6 質量%、および n 型有機半導体として PCBM 0.9 質量% を溶解させた混合溶液を調製した。この混合溶液を 0.45 μm のフィルタを用いて濾過しながら、上記正孔輸送層上に乾燥後膜厚 160 nm となるようにスピコート (700 rpm で 60 秒間、次いで 2200 rpm で 1 秒間) した。その後これを室温 (25 °C) で 30 分間乾燥することにより、光電変換層を形成した。

【0402】

[電子輸送層化合物 T の合成]

20

Adv. Mater. 2007, 19, 2010 を参考として、化合物 S を合成した。化合物 S の重量平均分子量は 4400 であった。

【0403】

この化合物 S 1.0 g と、アルドリッチ社製 3,3'-イミノビス(N,N-ジメチルプロピルアミン) 9.0 g とをテトラヒドロフラン 100 ml および N,N-ジメチルホルムアミド 100 ml に溶解し、室温で 48 時間攪拌を行った。反応終了後、溶媒を減圧留去し、さらに水に再沈殿を行うことで、化合物 T を 1.3 g 得た (収率 90%)。得られた化合物について、¹H-NMR によって構造を特定した。結果を下記に示す。

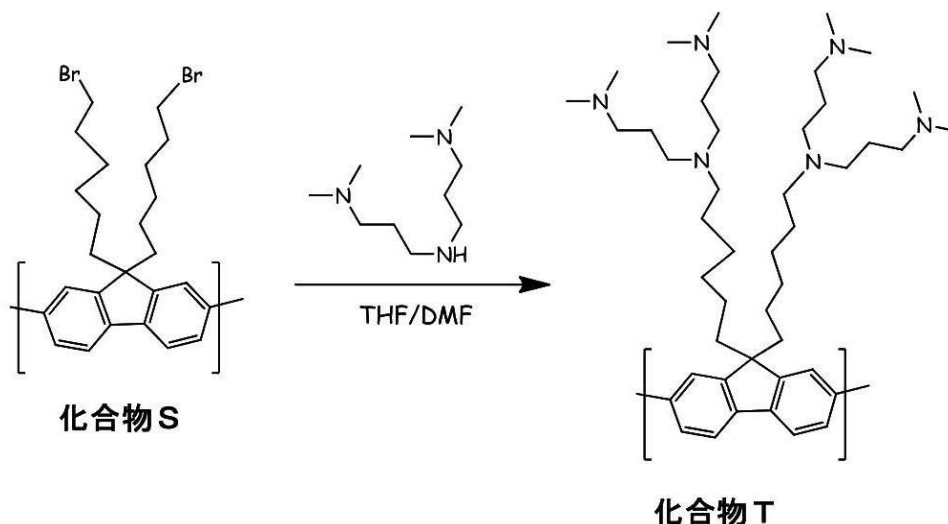
【0404】

7.6 ~ 8.0 ppm (br), 2.88 ppm (br), 2.18 ppm (m), 2.08 ppm (s), 1.50 ppm (m), 1.05 ppm (br).

30

【0405】

【化 7 2】



40

【0406】

(電子輸送層の形成)

続いて、上記化合物 T を 0.02 質量% になるようにヘキサフルオロイソプロパノール

50

に溶解して溶液を調整し、乾燥膜厚が約 5 nm になるようにブレードコーターを用いて光電変換層上に塗布乾燥した。その後、100 の温風で 2 分間加熱処理し電子輸送層を製膜した。

【0407】

(対電極(陰極)の形成ならびに封止)

得られた積層体を大気に晒すことなく真空蒸着装置内に設置した。2 mm 幅のシャドウマスクが透明電極と直交するように積層体をセットし、 10^{-3} Pa 以下に真空蒸着装置内を減圧した後、対電極として銀を 100 nm 蒸着した。なお蒸着速度は 2 nm / 秒で、2 mm 角のサイズとした。最後に 120 で 30 分間の加熱を行うことにより、電子輸送層および対電極を形成した。

10

【0408】

得られた積層体を、窒素雰囲気下で UV 硬化樹脂 (UV RESIN XNR5570 - B1、ナガセケムテックス社製) を用いて透明バリアフィルム GX (水蒸気透過率 $0.05 \text{ g/m}^2/\text{d}$ 、凸版印刷社製) と貼り合わせて封止することにより、有機光電変換素子を完成させ、大気下に取り出した。

【0409】

[実施例 11 - 4、14 - 4、15 - 4]

光電変換層の形成において、p 型有機半導体として合成例 11 - 1、14 - 1、15 - 1 で合成した化合物 111、114、115 をそれぞれ用いたことを除いては、上記実施例 7 - 4 と同様の方法で、順層型の有機光電変換素子を作製した。

20

【0410】

[比較例 1 - 4 ~ 2 - 4]

光電変換層の形成において、p 型有機半導体として比較化合物 1 ~ 2 をそれぞれ用いたことを除いては、上記実施例 7 - 4 と同様の方法で、順層型の有機光電変換素子を作製した。

【0411】

< 順層型の有機光電変換素子の評価 >

(開放電圧、曲線因子、および光電変換効率の評価)

上記 < 逆層型の有機光電変換素子の評価 > と同様の方法で、開放電圧、曲線因子、光電変換効率について評価を行った。結果を表 3 に示す。

30

【0412】

(耐久性評価)

上記 < 逆層型の有機光電変換素子の評価 > と同様の方法で、耐久性について評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0413】

【表 3】

【表 3】

	p 型有機半導体	V o c	F F	光電変換効率 [%]	L T 8 0 [h]
実施例 7-4	化合物 1 0 7	0.68	0.59	5.3	100
実施例 1 1-4	化合物 1 1 1	0.71	0.59	5.9	120
実施例 1 4-4	化合物 1 1 4	0.72	0.6	6.1	130
実施例 1 5-4	化合物 1 1 5	0.77	0.6	6.1	200
比較例 1-4	比較化合物 1	0.56	0.55	3.8	20
比較例 2-4	比較化合物 2	0.56	0.55	3.8	20

【0 4 1 4】

表 3 の結果より、本形態の共役系高分子化合物を用いた実施例の順層型の有機光電変換素子は、比較例よりも、高い光電変換効率を得られることが示された。また、V o c (開放電圧)、F F (曲線因子) についても、実施例の順層型の有機光電変換素子では比較例よりも高い値が得られた。さらに、実施例の順層型の有機光電変換素子は、比較例よりも

10

20

30

40

50

素子の耐久性が向上（LT80が5～10倍増大）することが示された。

【0415】

本出願は、2011年11月15日に出願された日本特許出願番号2011-250144号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

【符号の説明】

【0416】

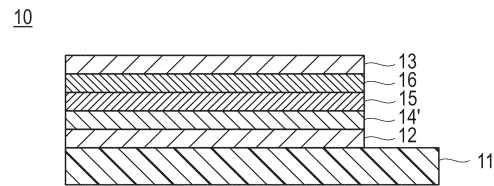
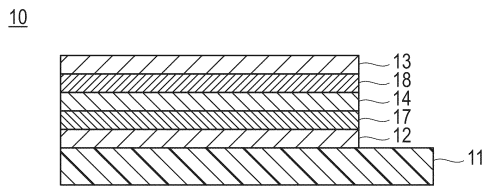
- 10 有機光電変換素子、
- 11 基板、
- 12 透明電極、
- 13 対極、
- 14 光電変換層、
- 14' 第1の光電変換層、
- 15 電荷再結合層、
- 16 第2の光電変換層、
- 17 正孔輸送層、
- 18 電子輸送層、
- 20 光センサアレイ、
- 21 基板、
- 22 陽極、
- 23 陰極、
- 24 光電変換部、
- 24 a バッファ層、
- 24 b 光電変換層。

10

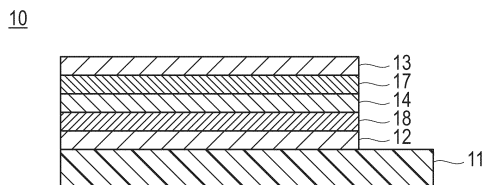
20

【図1】

【図3】

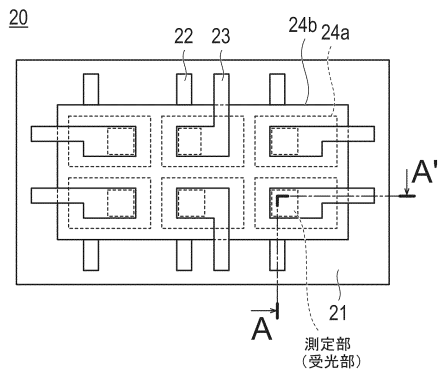


【図2】

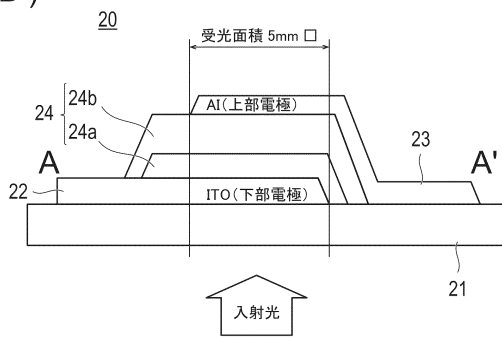


【図4】

(A)



(B)



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-282024(JP,A)
特表2011-502363(JP,A)
国際公開第2010/114116(WO,A1)
国際公開第2007/116750(WO,A1)
国際公開第2012/133793(WO,A1)
国際公開第2012/111811(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42 - 51/48
C08G 61/12
H01L 31/02 - 31/078
CAplus/REGISTRY(STN)