

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/119794

発行日 平成20年4月3日(2008.4.3)

(43) 国際公開日 平成17年12月15日(2005.12.15)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|--------------|-------------|
| H01L 51/42 (2006.01) | H01L 31/04 D | 4C050 |
| C07C 15/20 (2006.01) | C07C 15/20 | 4C204 |
| C07C 15/38 (2006.01) | C07C 15/38 | 4H006 |
| C07C 69/76 (2006.01) | C07C 69/76 A | 5F051 |
| C07C 255/52 (2006.01) | C07C 255/52 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁) 最終頁に続く

| | |
|---|--|
| 出願番号 特願2006-514095 (P2006-514095) | (71) 出願人 503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| (21) 国際出願番号 PCT/JP2005/009933 | |
| (22) 国際出願日 平成17年5月31日(2005.5.31) | |
| (31) 優先権主張番号 特願2004-163714 (P2004-163714) | (71) 出願人 598051211 高橋 保 北海道札幌市中央区南13条西21丁目1番3-404号 |
| (32) 優先日 平成16年6月1日(2004.6.1) | (71) 出願人 000000387 株式会社A D E K A 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 |
| (33) 優先権主張国 日本国(JP) | (74) 代理人 100076532 弁理士 羽鳥 修 |
| | (72) 発明者 高橋 保 北海道札幌市中央区南13条西21丁目1-3-404号 |

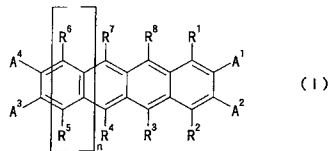
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子用材料及び光電変換素子

(57) 【要約】

下記一般式(Ⅰ)で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料、及び該材料を使用した光電変換素子。この光電変換素子用材料は、加工性・生産性がよく、毒性が低く、フレキシブル化が容易で、光電変換効率が良好なものである。

【化1】



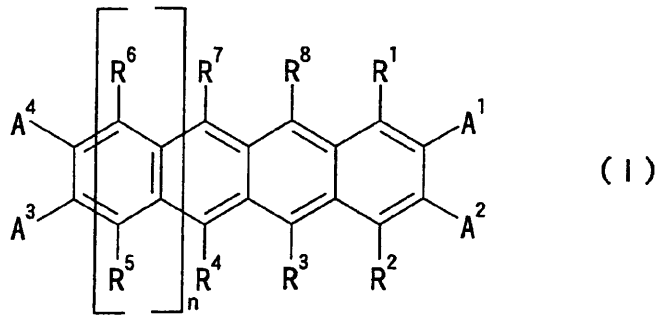
[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、A¹、A²、A³ 及び A⁴ は、それぞれ互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基等であり、n は、1 以上の整数である。]

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料。

【化 1】



10

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 40 のアリールオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基；又は置換基を有していてもよいシリル基であり、

A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 のアルコキシ基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 40 のアリールオキシ基；置換基を有していてもよい炭素原子数 7 ~ 40 のアルキルアリールオキシ基；置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルコシカルボニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 7 ~ 40 のアリールオキシカルボニル基；シアノ基 (- CN)；カルバモイル基 (- C (= O) NH₂)；ハロホルミル基 (- C (= O) - X、式中、X はハロゲン原子を示す。)；ホルミル基 (- C (= O) - H)；イソシアノ基；イソシアナト基、チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、又は、 A^1 及び A^2 、 A^3 及び A^4 は、互いに架橋して、式 - C (= O) - B - C (= O) - で示される環を形成してもよく (式中、B は、酸素原子又は式 - N (B¹) - で示される基であり、B¹ は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基、又は、ハロゲン原子である)、また、 A^3 及び A^4 は、互いに架橋して炭素原子数 4 ~ 40 の飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 - N (R¹¹) - で示される基 (式中、R¹¹ は、水素原子又は炭化水素基である。) で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

20

30

n は、1 以上の整数である。]

【請求項 2】

前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体が、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 の少なくとも一つは水素原子ではないポリアセン誘導体である請求の範囲第 1 項記載の光電変換素子用材料。

40

【請求項 3】

少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有する層を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 4】

少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、有機半導体を含む層を配置してなる光電変換素子であって、有機半導体を含む層に、請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 5】

50

少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、色素を吸着した半導体微粒子含有層と、正孔輸送層として作用する p 型有機半導体を配置して、光電エネルギー変換を行う光電変換素子であって、正孔輸送層が、請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 6】

少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、半導体層を配置してなり、有機半導体 / 金属接合、有機半導体 / 無機半導体接合、有機半導体 / 有機半導体接合によって、光電エネルギー変換を行う光電変換素子であって、有機半導体層が、請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有することを特徴とする光電変換素子。

10

【請求項 7】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体が p 型有機半導体である請求の範囲第 3 ~ 6 項のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 8】

請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体が n 型有機半導体である請求の範囲第 3 ~ 6 項のいずれかに記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光照射により起電力を発生する光電変換素子用材料及び該材料を使用した光電変換素子に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、化石燃料による地球温暖化や人口の増加に伴うエネルギー需要の増大は、人類の存亡に関わる大きな問題と成っている。太陽光は言うまでもなく、太古以来現在まで、地球の環境を育み、人類を含む全ての生物のエネルギー源となってきた。そこで、最近では、無限でかつ有害物質を発生しないクリーンなエネルギー源として太陽光を利用することが検討されている。なかでも、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換素子、所謂太陽電池が有力な技術手段として注目されている。

30

【0003】

太陽電池の起電力材料としては、単結晶、多結晶、アモルファスのシリコンや $CuInSe$ 、 $GaAs$ 、 CdS などの化合物からなる無機半導体を使用されている。これらの無機半導体を用いた太陽電池は 10% から 20% と比較的高いエネルギー変換効率を示すため、遠隔地用の電源や携帯用小型電子機器の補助的な電源として広く用いられている。しかし、冒頭で述べたように、化石燃料の消費を抑えて地球環境の悪化を防止するという目的に照らすと、現時点では無機半導体を用いた太陽電池は十分な効果を上げていたとは言いがたい。即ち、これらの無機半導体を用いた太陽電池は、プラズマ CVD 法や高温結晶成長プロセスにより製造されており、素子の作製に多くのエネルギーを必要とするためである。また、 Cd 、 As 、 Se などの環境に有害な影響を及ぼしかねない成分を含んでおり、素子の廃棄による環境破壊の懸念もある。

40

【0004】

この点を改善しえる光起電力材料として、有機半導体を用いた有機太陽電池が提案されている。有機半導体は、多様性があること、毒性が低いこと、加工性・生産性がよくコストダウンが可能であること、可撓性を有するためフレキシブル化が容易であること、等の優れた特長を有する。これにより、実用化に向けた有機太陽電池の研究が盛んである。

有機太陽電池は半導体型と色素増感型に大別でき、半導体型は、光生成した電荷ペアを解離させる機構の違いによってショットキー型と pn 接合型の 2 種類に分けられる。ショットキー型は、有機半導体と金属との接合面に誘起されるショットキー障壁による内部電界を利用する (非特許文献 1 参照)。かかるショットキー型太陽電池は、比較的大きな開

50

放電圧(Voc)を得られるという特長を有する反面、照射光量が増加すると光電変換効率が低下しやすいという課題を有している。また、一般にショットキー型太陽電池は、薄膜を各種蒸着法により形成する必要があるため、製造が容易であるとはいえない。

【0005】

p n接合型太陽電池は、p型半導体とn型半導体の接合面に発生する内部電界を利用するもので、両半導体に有機物を用いる有機/有機p n接合型と、どちらかの半導体に無機物を用いる有機/無機p n接合型等がある。かかるp n接合型太陽電池は、比較的高い変換効率が得られているが十分ではなく(非特許文献2参照)、ショットキー型太陽電池と同様に、蒸着法により成膜する必要のある場合が多く、製造性向上の妨げとなっている。

【0006】

一方、1991年にスイスのグレーツェル(Gratzel)らが、表面積の大きい多孔質酸化チタン薄膜の表面にルテニウムピリジンカルボン酸色素を吸収させた電極を用いた色素増感型太陽電池を報告し、大きな注目を浴びた(非特許文献3参照)。しかし、電解液及びヨウ素を使用することの問題点が指摘され、実用化はなかなか進んでいない。この電解液部分を固体化できれば、実用化に向けて大きく前進することは明らかである。固体化には種々の方法が試みられているが、電解液を用いる湿式系に比べて低い光電変換効率に止まっている。例えば、導電性高分子であるポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン等について検討がなされているが、いずれも変換効率は低い(非特許文献4参照)。このように、電解液部分を正孔輸送層として作用するp型半導体層で置き換えることにより固体化することは、n型半導体電極が多孔体であること、有機色素層があることを除けば、p n接合型太陽電池に似ている構造と考えられる。

【0007】

更に、太陽電池に有用とされる有機半導体化合物は、結晶形によって異なる特性、例えば光電特性(起電力特性)を有し、特定の結晶形においてのみ優れた光電特性を示すことが知られている。蒸着法による成膜工程で結晶形を選択する方法として、基板温度制御により改善が試みられているが、高い光電特性を有する所望の結晶形からなる半導体層を得るのは難しい。

【0008】

【非特許文献1】R. O. Loutfy et al., J. Chem. Phys. (1979), Vol. 71, p1211

【非特許文献2】C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48(2), 13 January 1986, p183

【非特許文献3】B. Oregan, M. Gratzel, Nature, 737 (1991)

【非特許文献4】K. Murakoshi, R. Kogure, Y. Wada, and S. Yanagida, Chemistry Letters 1997, p471

【発明の開示】

【0009】

本発明の目的は、加工性・生産性がよく、毒性が低く、フレキシブル化が容易で、光電変換効率が良好な光電変換素子用材料、及び該材料を使用した光電変換素子を提供することにある。

【0010】

本発明者らは、光電変換素子に関して鋭意検討を重ねた結果、ポリアセン誘導体を光電変換素子に使用することを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、下記一般式(1)で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料を提供するものである。

【0011】

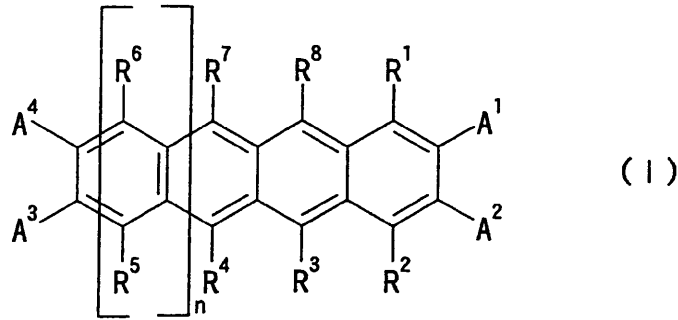
10

20

30

40

【化2】



10

【0012】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 40 のアリアルオキシ基；置換基を有していてもよいアミノ基；水酸基；又は置換基を有していてもよいシリル基であり、

A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、水素原子；ハロゲン原子；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基；置換基を有していてもよい炭素原子数 1 ~ 40 のアルコキシ基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 40 のアリアルオキシ基；置換基を有していてもよい炭素原子数 7 ~ 40 のアルキルアリアルオキシ基；置換基を有していてもよい炭素原子数 2 ~ 40 のアルコキシカルボニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 7 ~ 40 のアリアルオキシカルボニル基；シアノ基（ $-CN$ ）；カルバモイル基（ $-C(=O)NH_2$ ）；ハロホルミル基（ $-C(=O)-X$ 、式中、 X はハロゲン原子を示す。）；ホルミル基（ $-C(=O)-H$ ）；イソシアノ基；イソシアナト基、チオシアナト基又はチオイソシアナト基であり、又は、 A^1 及び A^2 、 A^3 及び A^4 は、互いに架橋して、式 $-C(=O)-B-C(=O)-$ で示される環を形成してもよく（式中、 B は、酸素原子又は式 $-N(B^1)-$ で示される基であり、 B^1 は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基、又は、ハロゲン原子である）、また、 A^3 及び A^4 は、互いに架橋して炭素原子数 4 ~ 40 の飽和又は不飽和環を形成してもよく、前記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 $-N(R^{11})-$ で示される基（式中、 R^{11} は、水素原子又は炭化水素基である。）で中断されていてもよく、かつ、置換基を有していてもよく；

20

30

n は、1 以上の整数である。]

【0013】

また本発明は、特に好ましい光電変換素子用材料として、前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体が、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 の少なくとも一つは水素原子ではないポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料を提供するものである。

【0014】

また本発明は、少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有する層を有することを特徴とする光電変換素子を提供するものである。

40

【0015】

また本発明は、少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、有機半導体を含む層を配置してなる光電変換素子であって、有機半導体を含む層に、前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有することを特徴とする光電変換素子を提供するものである。

【0016】

また本発明は、少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、色素を吸着した半導体

50

微粒子含有層と、正孔輸送層として作用する p 型有機半導体を配置して、光電エネルギー変換を行う光電変換素子であって、正孔輸送層が、前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有することを特徴とする光電変換素子を提供するものである。

【0017】

また本発明は、少なくとも一方が透光性である 2 個の電極間に、半導体層を配置してなり、有機半導体 / 金属接合、有機半導体 / 無機半導体接合、有機半導体 / 有機半導体接合によって、光電エネルギー変換を行う光電変換素子であって、有機半導体層が、前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体からなる光電変換素子用材料の一種以上を含有することを特徴とする光電変換素子を提供するものである。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の光電変換素子用材料及び光電変換素子に関して詳細に説明する。

本発明の光電変換素子用材料は、前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体である。

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示されるハロゲン原子の例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0019】

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される炭素原子数 1 ~ 40 の炭化水素基 (以下、 C_1 ~ C_{40} 炭化水素基と表記する。他の基についても同様に表記する。) は、飽和若しくは不飽和の非環式であってもよく、飽和若しくは不飽和の環式であってもよい。上記 C_1 ~ C_{40} 炭化水素基が非環式の場合には、線状でもよく、枝分かれでもよい。上記 C_1 ~ C_{40} 炭化水素基には、 C_1 ~ C_{40} アルキル基、 C_2 ~ C_{40} アルケニル基、 C_2 ~ C_{40} アルキニル基、 C_3 ~ C_{40} アリル基、 C_4 ~ C_{40} アルキルジエニル基、 C_4 ~ C_{40} ポリエニル基、 C_6 ~ C_{18} アリール基、 C_6 ~ C_{40} アルキルアリール基、 C_6 ~ C_{40} アリールアルキル基、 C_4 ~ C_{40} シクロアルキル基、 C_4 ~ C_{40} シクロアルケニル基等が含まれる。

20

【0020】

上記の C_1 ~ C_{40} アルキル基、 C_2 ~ C_{40} アルケニル基、 C_2 ~ C_{40} アルキニル基、 C_3 ~ C_{40} アリル基、 C_4 ~ C_{40} アルキルジエニル基、及び、 C_4 ~ C_{40} ポリエニル基は、それぞれ、 C_1 ~ C_{20} アルキル基、 C_2 ~ C_{20} アルケニル基、 C_2 ~ C_{20} アルキニル基、 C_3 ~ C_{20} アリル基、 C_4 ~ C_{20} アルキルジエニル基、及び、 C_4 ~ C_{20} ポリエニル基であることが好ましく、 C_1 ~ C_{10} アルキル基、 C_2 ~ C_{10} アルケニル基、 C_2 ~ C_{10} アルキニル基、 C_3 ~ C_{10} アリル基、 C_4 ~ C_{10} アルキルジエニル基、及び、 C_4 ~ C_{10} ポリエニル基であることがさらに好ましい。

30

上記 C_1 ~ C_{40} 炭化水素基は、置換基を有していてもよい。

【0021】

上記の置換基を有していてもよい C_1 ~ C_{40} 炭化水素基の好ましい例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ドデカニル、トリフルオロメチル、ペルフルオロ-n-ブチル、2,2,2-トリフルオロエチル、ベンジル、2-フェノキシエチル、フェニル、2-トリル、3-トリル、4-トリル、ナフチル、ピフェニル、4-フェノキシフェニル、4-フルオロフェニル、3-カルボメトキシフェニル、4-カルボメトキシフェニル等がある。

40

【0022】

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される置換基を有していてもよい C_1 ~ C_{40} アルコキシ基の好ましい例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、t-ブトキシ等がある。

【0023】

前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される

50

置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アリアルオキシ基の好ましい例としては、制限するわけではないが、フェノキシ、ナフトキシ、フェニルフェノキシ、4-メチルフェノキシ等がある。

【0024】

前記一般式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される置換基を有していてもよいアミノ基の好ましい例としては、制限するわけではないが、アミノ、ジメチルアミノ、メチルアミノ、メチルフェニルアミノ、フェニルアミノ等がある。

【0025】

前記一般式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される置換基を有していてもよいシリル基としては、式-Si(R^{12})(R^{13})(R^{14})で示される基[式中、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子で置換されていてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アリアルアルキル基；ハロゲン原子で置換されていてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシ基；ハロゲン原子で置換されていてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アリアルアルキルオキシ基である。]を挙げることができる。

上記の置換基を有していてもよいシリル基の好ましい例としては、制限されるわけではないが、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリメトキシシリル、トリエトキシシリル、ジフェニルメチルシリル、トリフェニルシリル、トリフェノキシシリル、ジメチルメトキシシリル、ジメチルフェノキシシリル、メチルメトキシフェニル等がある。

【0026】

上記の $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{40}$ アリアルオキシ基、アミノ基及びシリル基に導入されていてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アミノ基等が挙げられる。

該置換基のハロゲン原子には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が含まれる。上記の $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基、 $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシ基、 $C_6 \sim C_{40}$ アリアルオキシ基等の水素原子が、フッ素原子で置換されている場合には、ポリアセン誘導体の溶解度が增大するので好ましい。

【0027】

前記一般式(I)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 で示される「ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アリアルオキシ基」としては、前記した R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 で示される「ハロゲン原子；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ 炭化水素基；置換基を有していてもよい $C_1 \sim C_{40}$ アルコキシ基；置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アリアルオキシ基」と同様のものが挙げられる。

【0028】

前記一般式(I)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 で示される置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{40}$ アルキルアリアルオキシ基の好ましい例としては、制限されるわけではないが、4-メチルフェノキシ、4-オクチルフェノキシ、4-ドデシルフェノキシ、4-オクタデシルフェノキシ等がある。

【0029】

前記一般式(I)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 で示される置換基を有していてもよい $C_2 \sim C_{40}$ アルコキシカルボニル基の好ましい例としては、制限されるわけではないが、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル等がある。

【0030】

前記一般式(I)中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 で示される置換基を有していてもよい $C_7 \sim C_{40}$ アリアルオキシカルボニル基の好ましい例としては、制限されるわけではないが、フェノキシカルボニル、4-メチルフェノキシカルボニル等がある。

【0031】

10

20

30

40

50

前記一般式 (I) 中、 A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 で示されるシアノ基 (- CN) ; カルバモイル基 (- C (= O) NH₂) ; ハロホルミル基 (- C (= O) - X、式中、X はハロゲン原子を示す。) ; ホルミル基 (- C (= O) - H)、イソシアノ基、イソシアナト基、チオシアナト基又はチオイソシアナト基は、例えば、アルコキシカルボニル基から通常の有機化学の手法により変換することができる。また、カルバモイル基 (- C (= O) NH₂)、ハロホルミル基 (- C (= O) - X、式中、X はハロゲン原子を示す。)、ホルミル基 (- C (= O) - H) 等は、通常の有機化学の手法によりシアノ基、アルコキシカルボニル基と互いに変換することができる。

【 0 0 3 2 】

前記一般式 (I) 中の A^1 及び A^2 、 A^3 及び A^4 は、互いに架橋して、式 - C (= O) - B - C (= O) - で示される環を形成してもよい (式中、B は、酸素原子又は式 - N (B¹) - で示される基であり、B¹ は、水素原子、C₁ ~ C₄₀炭化水素基、又は、ハロゲン原子である)。

例えば、前記一般式 (I) 中の A^1 、 A^2 、 A^3 及び A^4 が、アルコキシカルボニル基である場合には、通常の有機化学の手法により、カルボキシル基に変換することができる。そして、隣接するカルボキシル基は、脱水することにより、無水カルボン酸、即ち、式 - C (= O) - O - C (= O) - で示される環に変換することができる。同様にして、無水カルボン酸は、通常の有機化学の手法により、イミド、式 - C (= O) - N (B¹) - C (= O) - で示される環 (B¹ は上記の意味を有する。) に変換することができる。

【 0 0 3 3 】

また、前記一般式 (I) 中の A^3 及び A^4 は、互いに架橋して、C₄ ~ C₄₀飽和又は不飽和環を形成してもよい。不飽和環は、ベンゼン環等の芳香族環であってもよい。 A^3 及び A^4 が互いに架橋して形成する環は、4 ~ 16員環であることが好ましく、4 ~ 12員環であることが更に好ましい。この環は、芳香族環あってもよく、脂肪族環あってもよい。この環には、C₁ ~ C₂₀炭化水素基、C₁ ~ C₂₀アルコキシ基、C₆ ~ C₂₀アリールオキシ基、アミノ基、水酸基又はシリル基等の置換基が導入されていてもよい。

上記飽和又は不飽和環は、酸素原子、硫黄原子、又は式 - N (R¹¹) - で示される基 (式中、R¹¹ は水素原子又は炭化水素基である。) で中断されていてもよい。R¹¹ は、水素原子又はC₁ ~ C₆アルキル基であることが好ましく、水素原子又はC₁ ~ C₄アルキル基であることが更に好ましい。

【 0 0 3 4 】

前記一般式 (I) 中の n は、1 以上の整数であり、特に化合物の安定性と光電変換素子の寿命の点から、1 又は 2 が好ましい。n が 1 及び 2 の場合には、それぞれ、4 環式及び 5 環式、即ちナフタセン誘導体及びペンタセン誘導体となる。

また従来、縮合多環芳香族化合物は、該化合物中の芳香族環の数が増大するにつれて、溶解度が減少する傾向にあった。しかし、後述する製造方法によれば、縮合多環芳香族化合物中の芳香族環の数が増大しても、適切な様々な置換基を導入することにより、溶解度を維持することができる。従って、n は 1 ~ 2 に限られることなく、3 以上の整数であってもよく、4 以上の整数であってもよく、5 以上の整数であってもよい。例えば、ベンゼン環が 7 つ縮合したポリアセン誘導体 (n が 4 に相当する。) を容易に得ることができる。

【 0 0 3 5 】

現在、無置換ペンタセンは、有機化合物の中でキャリア移動度が最も高いことが知られており、盛んに研究がなされているが、溶媒には不溶のため、薄膜作製は真空蒸着法が一般的で、スピコート等の湿式法は不可能である。本発明の前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体のうち「R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、A¹、A²、A³ 及び A⁴ の少なくとも一つは水素原子でないもの」は、溶媒に可溶な分子設計が容易であり、スピコート等による薄膜作製が可能のため、真空蒸着法に比べて加工性・生産性が格段に向上する。また、薄膜中の結晶性は、化合物自身や分子間の相互作用、溶媒の種類等を選択することにより、自己組織化的に、制御することも可能となる。

10

20

30

40

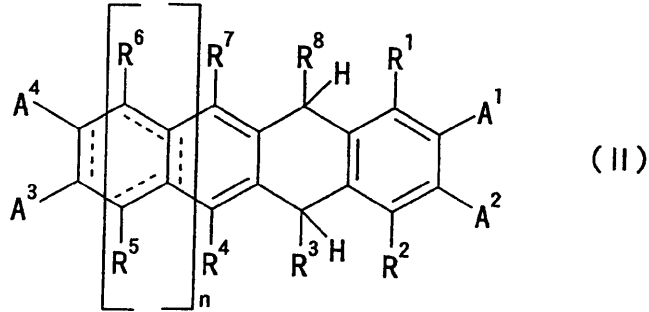
50

【0036】

本発明の光電変換素子材料である前記一般式(I)で示されるポリアセン誘導体の製造方法としては、例えば、下記式(II)で示される炭化水素縮合環が脱水素試薬の存在下、芳香族化することにより、前記一般式(I)で示されるポリアセン誘導体を得る方法を挙げることができる。

【0037】

【化3】



10

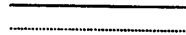
【0038】

[式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、A¹、A²、A³、A⁴及びnは上記の意味を有する。下記式に示される結合は、単結合又は2重結合を示す。]

20

【0039】

【化4】

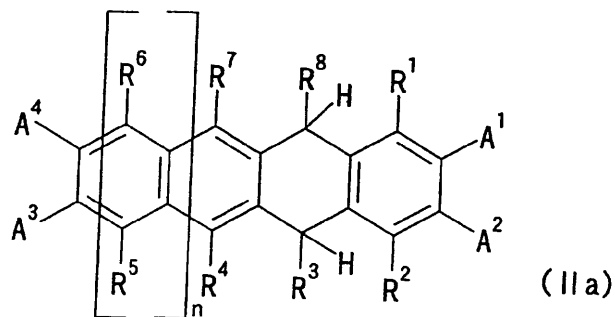


【0040】

上記式(II)で示される炭化水素縮合環には、例えば、結合の種類によって、下記式(IIa)、(IIb)及び(IIc)で示される炭化水素縮合環が含まれる。

【0041】

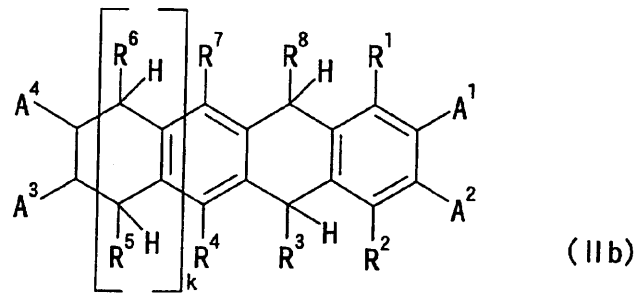
【化5】



40

【0042】

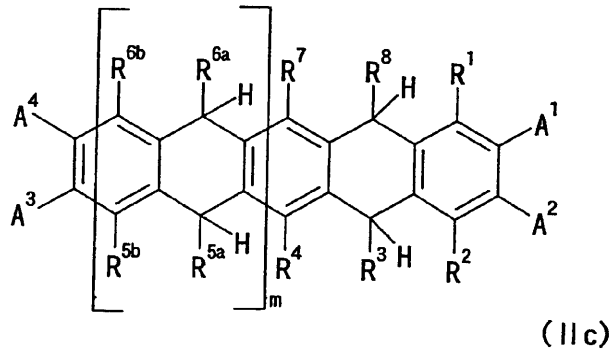
【化6】



10

【0043】

【化7】



20

【0044】

[上記式 (IIa)、(IIb) 及び (IIc) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び n は上記の意味を有する。 R^{5a} 及び R^{5b} はそれぞれ R^5 と同じ意味を有し、 R^{6a} 及び R^{6b} はそれぞれ R^6 と同じ意味を有する。]

上記式 (II) で示される炭化水素縮合環が、 n が奇数であり、上記式 (IIb) で示される炭化水素縮合環である場合、上記式 (IIb) 中の k は、 $(n+1)/2$ で示される整数である。上記式 (II) で示される炭化水素縮合環が、 n が偶数であり、上記式 (IIc) で示される炭化水素縮合環である場合、上記式 (IIc) 中の m は、 $n/2$ で示される整数である。

30

【0045】

上記式 (IIa) で示される炭化水素縮合環の場合には、一つの環が芳香族化されることになる。一方、上記式 (IIb) 及び上記式 (IIc) で示される炭化水素縮合環の場合には、2以上の環が芳香族化されることになる。

もっとも、上記式 (II) で示される炭化水素縮合環には、繰り返し単位中の環が、芳香族環である場合と、芳香族環でない場合がランダムに繰り返される場合も含まれる。

【0046】

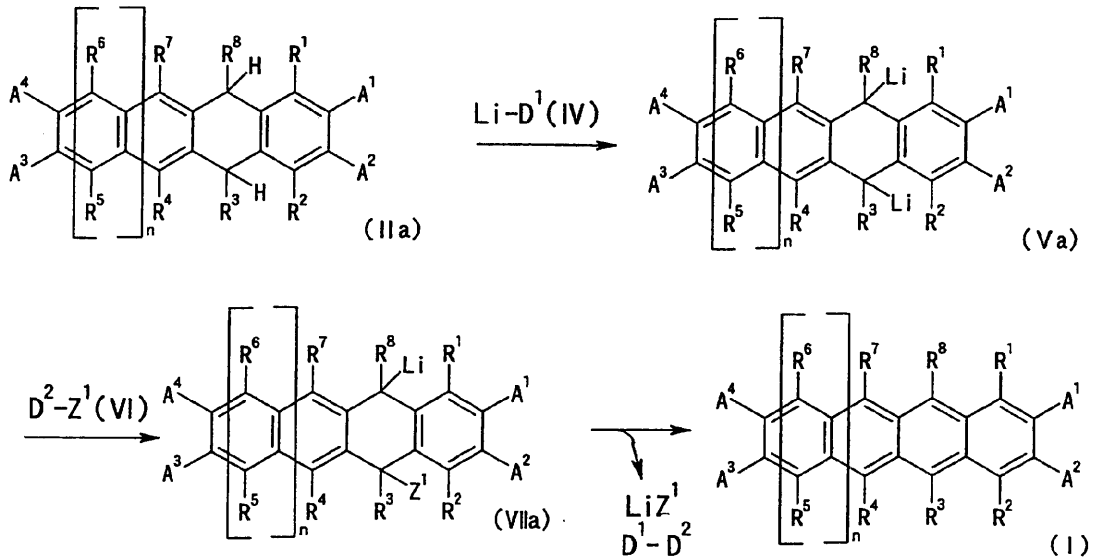
前記一般式 (I) で示されるポリアセン誘導体の製造方法において、脱水素試薬がリチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せであり、まず、前記炭化水素縮合環にリチウム化剤を添加し、次いで、脱リチウム試薬を添加することが好ましい。

40

このスキームについて、上記式 (IIa)、(IIb) 及び (IIc) で示される炭化水素縮合環の場合を以下に例示する。

【0047】

【化 8】



10

20

30

40

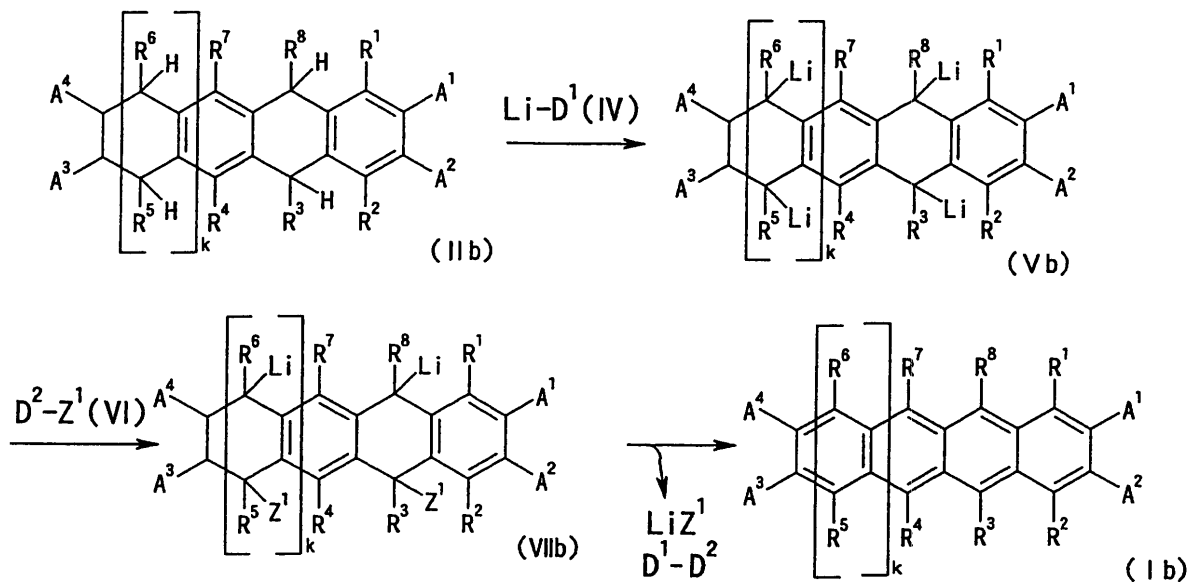
【 0 0 4 8 】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び n は上記の意味を有する。 D^1 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基等の求核基を意味する。 D^2 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基等の $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基を意味する。 Z^1 はハロゲン原子等の脱離基を意味する。]

この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、上記式 (II a) 中の R^3 及び R^8 は、水素原子であることが好ましい。

【 0 0 4 9 】

【化 9】



【 0 0 5 0 】

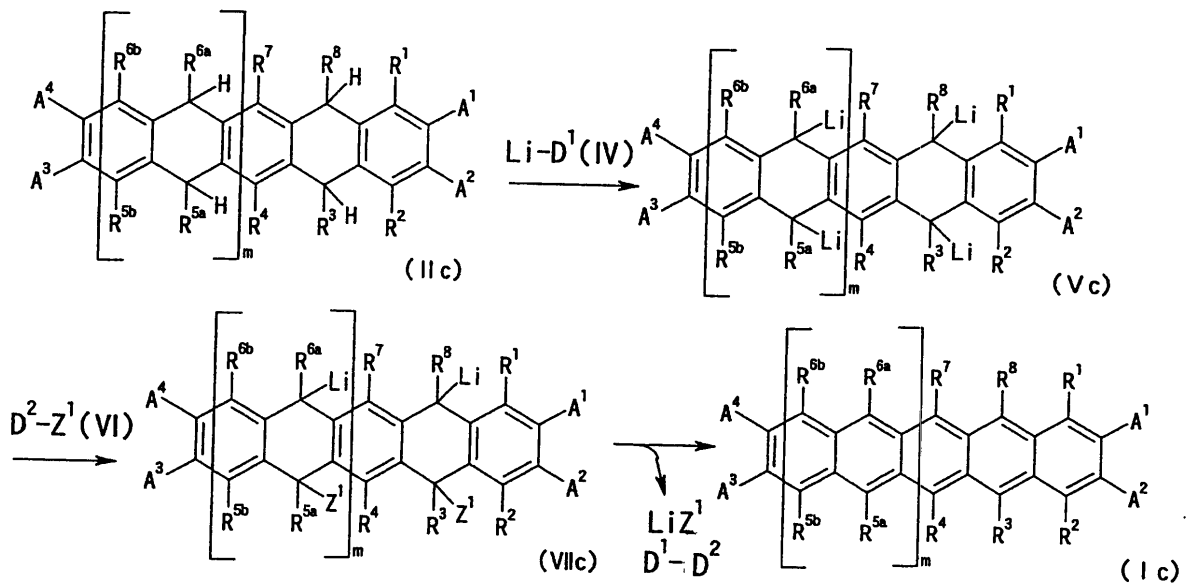
[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び k は上記の意味を有する。 D^1 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基等の求核基を意味する。 D^2 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基等の $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基を意味する。 Z^1 はハロゲン原子等の脱離基を意味する。]

この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、上記式 (II b) 中の R^3 、 R^5 、 R^6 及び R^8 は、水素原子であることが好ましい。

50

【 0 0 5 1 】

【 化 1 0 】



10

【 0 0 5 2 】

20

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^{5a} 、 R^{5b} 、 R^{6a} 、 R^{6b} 、 R^7 、 R^8 、 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 及び m は上記の意味を有する。 D^1 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基等の求核基を意味する。 D^2 は $C_1 \sim C_6$ アルキル基等の $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素基を意味する。 Z^1 はハロゲン原子等の脱離基を意味する。]

この際、ポリアセン誘導体の合成が容易になる観点から、上記式 (IIc) 中の R^3 、 R^{5a} 、 R^{6a} 及び R^8 は、水素原子であることが好ましい。

【 0 0 5 3 】

上記スキームでは、 $Li-D^1$ で示されるリチウム化剤 (IV) が作用する炭素原子を明確にするという説明の便宜上、式 (IIa)、式 (IIb) 又は式 (IIc) で示される炭化水素縮合環が用いられている。脱水素試薬としてリチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せが、上記式 (II) で示される炭化水素縮合環に広く適用することができることはいうまでもない。

30

【 0 0 5 4 】

上記の式 (IIa)、式 (IIb) 及び式 (IIc) で示される炭化水素縮合環にリチウム化剤 (IV) を反応させ、それぞれ、式 (Va)、(Vb) 及び (Vc) で示されるリチウム化された炭化水素縮合環が得られる。リチウム化剤 (IV) としては、アルキルリチウム、アリールリチウムのような $C_1 \sim C_{20}$ 炭化水素リチウムが好ましい。例えば、ブチルリチウム等の $C_1 \sim C_6$ アルキルリチウム、フェニルリチウムのような $C_6 \sim C_{20}$ アリールリチウムが好適に用いられる。

【 0 0 5 5 】

40

リチウム化剤 (IV) とともに、リチウム化剤の活性化剤を共存させることが好ましい。活性化剤としては、3級アミンが好ましく、例えば、 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA) のような N, N, N', N' -テトラアルキルアルキレンジアミンが用いられる。アルキルリチウムは、溶液中では、四量体のようなオリゴマーとして存在していると思われる。そして、3級アミンが共存するときには、アミンの窒素原子がアルキルリチウムのリチウム原子に配位し、オリゴマー構造を壊すと思われる。これにより、アルキルリチウムのリチウム原子が溶液中に晒され、反応性が向上すると思われる。

【 0 0 5 6 】

溶媒としては、有機溶媒が好ましく、特に、無極性有機溶媒が好ましく用いられる。例

50

えば、ヘキサン等のアルカン、ベンゼン等の芳香族化合物が好ましい。

反応温度としては、0～200 が好ましく、20～100 がより好ましく、30～80 が更に好ましい。

【0057】

次いで、得られた上記の式(Va)、(Vb)及び(Vc)で示される炭化水素縮合環に脱リチウム試薬(VI)を反応させ、これにより、それぞれ、式(VIIa)、(VIIb)及び(VIIc)で示される中間体が生成すると推定され、これらの中間体が分解し、それぞれ、式(I)、(Ib)又は(Ic)で示されるポリアセン誘導体が得られる。

脱リチウム試薬(VI)としては、例えば、ハロゲン化アルキルを好適に用いることができる。ハロゲン化アルキルとしては、例えば、ヨウ化メチル、臭化エチル等の炭素原子が6個以下のハロゲン化アルキルが好ましい。

10

【0058】

この反応では、リチウム化剤(IV)及び脱リチウム試薬(VI)として、炭素原子数の少ないものを用いた場合には、例えば、リチウム化剤(IV)及び脱リチウム試薬(VI)として、ブチルリチウム及びヨウ化メチルを用いた場合には、ヨウ化リチウム及びヘキサンが脱離することになる。ヘキサンは溶媒を除去するとき同時に除去できる。ヨウ化リチウムについては、得られた反応混合物を水で洗浄することにより、除去できる。従って、リチウム化剤と脱リチウム試薬との組合せは、反応混合物の精製がきわめて容易であり、好ましい。

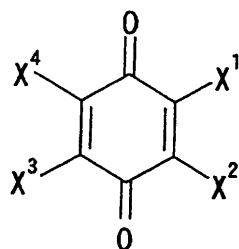
20

【0059】

また、前記一般式(I)で示されるポリアセン誘導体の製造方法において、前記脱水素試薬が、下記式(III)で示される化合物であることが好ましい。

【0060】

【化11】



(III)

30

【0061】

[式中、X¹、X²、X³及びX⁴は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子又はシアノ基である。]

上記式(III)で示される化合物は、上記式(II)で示される炭化水素縮合環と反応して、1,4-ジヒドロキシ-シクロヘキサン誘導体に変換する。

上記式(III)中のX¹、X²、X³及びX⁴で示されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が好ましく、塩素原子又は臭素原子がより好ましく、塩素原子が更に好ましい。

40

例えば、X¹、X²、X³及びX⁴は全て塩素原子であってもよい。即ち、クロラニルであってもよい。あるいは、X¹及びX²がシアノ基であり、X³及びX⁴が塩素原子であってもよい。即ち、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノキノンであってもよい。X¹、X²、X³及びX⁴が全てシアノ基であってもよい。即ち、2,3,5,6-テトラシアノキノンであってもよい。

【0062】

上記式(III)で示される化合物を用いた場合には、上記式(III)で示される化合物が更に生成物のポリアセン誘導体とDiels-Alder反応をして、副生成物を生じる場合

50

がある。該副生成物は、所望により、カラムクロマトグラフィー等により除去する。

上記式(III)で示される化合物は、このような副生成物の生成を防止するために、上記式(II)で示される化合物の0.9~1.2当量用いることが好ましく、0.9~1.15当量用いることがより好ましく、0.95~1.05当量用いることが更に好ましい。

【0063】

溶媒としては、有機溶媒が好ましく、特に、ベンゼン等の芳香族化合物が好ましい。

反応温度としては、-80~200が好ましく、0~100がより好ましく、10~80が更に好ましい。所望により、光を遮断して反応を進行させてもよい。

【0064】

また、前記一般式(I)で示されるポリアセン誘導体の製造方法において、前記脱水素試薬が、パラジウムを含むことが好ましい。例えば、活性炭のような炭素に担持されたパラジウム、いわゆるパラジウムカーボン(Pd/C)として市販されているものを好適に用いることができる。Pd/Cは、脱水素化に広く用いられている触媒であり、本発明においても従来と同様に用いることができる。Pd/Cを用いる場合の反応温度は、例えば、200~500である。もっとも、該反応温度は、出発物質等の様々な条件に依存して、適宜、設定すればよい。

10

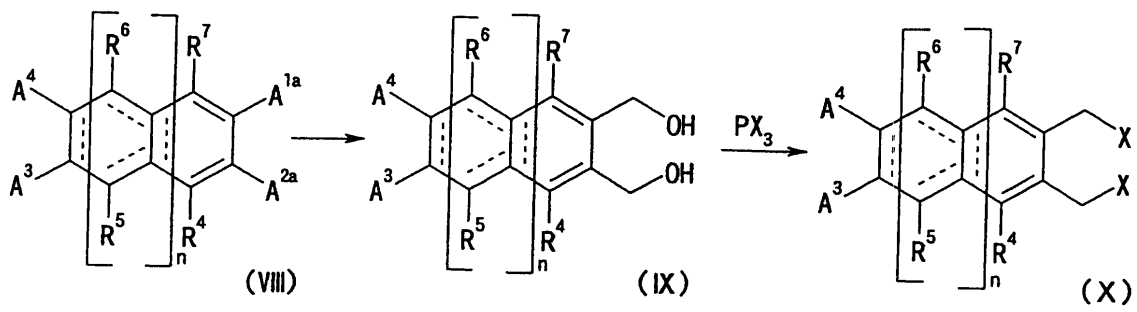
【0065】

上記式(II)で示される炭化水素縮合環は、例えば、下記のようなスキームで得ることができる。

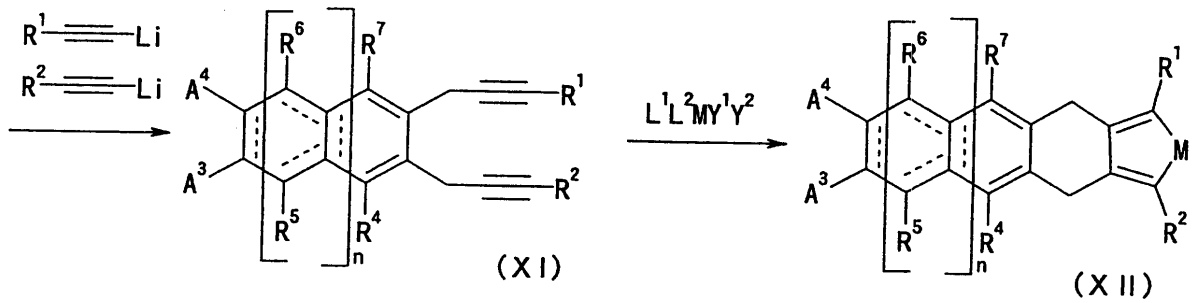
20

【0066】

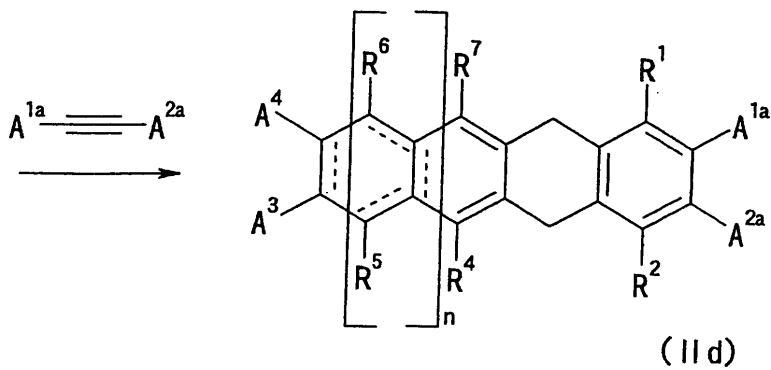
【化 1 2】



10



20



30

【 0 0 6 7 】

[式中、 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 A^3 、 A^4 及び n は、上記の意味を有する。 A^{1a} 及び A^{2a} は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、ハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アルコキシカルボニル基又はハロゲン原子を含む置換基を有していてもよい $C_6 \sim C_{40}$ アリールオキシカルボニル基である。 X はハロゲン原子等の脱離基である。下記式に示される結合は、単結合又は 2 重結合を示す。

40

【 0 0 6 8 】

【化 1 3】



【 0 0 6 9 】

50

Mは、周期表の第3～5族又はランタニド系列の金属を示し；

L^1 及び L^2 は、互いに独立し、同一又は異なって、アニオン性配位子を示し、ただし、 L^1 及び L^2 は、架橋されていてもよく；

Y^1 及び Y^2 は、それぞれ、互いに独立し、同一又は異なって、脱離基である。]

【0070】

次に、本発明の光電変換素子について説明する。本発明の光電変換素子の構成としては、特に限定するものではなく、例えば、pn接合型では、支持体、電極A、光電変換層、電極B、被覆層とが順次積層された構造を有する。本実施形態においては、仕事関数の大きい電極として電極A、仕事関数の小さい電極として電極Bをそれぞれ使用する。また、光電変換素子は電極A又はBの少なくとも一方から光電変換層へ光を到達させる必要があり、支持体及び電極Aから光電変換層へ照射光を到達させるためには、支持体及び電極Aは光透過性の材料で形成する。同様に、被覆層及び電極Bから光電変換層へ照射光を到達させるためには、被覆層及び電極Bは光透過性の材料で形成する。更に、両側から光電変換層へ光を到達させるためには、支持体、電極A、電極B及び被覆層は光透過性の材料で形成する。

10

【0071】

支持体は電極Aを表面に安定して保持することが可能であれば、材質や厚みには制限されない。そのため、支持体の形状は板状でもフィルム状でもよい。支持体としては、例えば、アルミニウム、ステンレス等の金属や合金類、ポリカーボネート、ポリエステル等のプラスチック、木材、紙、布等が使用される。照射光を支持体側から入射させる場合は、支持体は光透過性の物質（材料）から構成される必要があり、透明性を有するガラス、透明プラスチック等が使用できる。ここで、透明性とは、光電変換素子において使用される所定波長領域、例えば可視光領域の光を高率で透過させる性質をいう。尚、本発明の光電変換素子は、支持体の表面に形成されることが望ましいが、電極A自体にある程度硬度があり、自立性を有する場合は、電極Aが支持体を兼ねる構成としてもよく、この場合、支持体は省略されてもよい。

20

【0072】

仕事関数の大きい電極Aは、光電変換層に含まれる有機p型半導体化合物とオーミックに近い接合を形成可能にするために、仕事関数が4.5V以上であることが好ましく、4.8V以上であることがより好ましい。これに対して、仕事関数の小さい電極Bは、n型半導体化合物とオーミックに近い接合を可能にするため、仕事関数が4.5V以下であることが好ましい。尚、本発明において、対向配置される一对の電極の仕事関数は、相互に相対的に大小関係を有する（即ち互いに仕事関数の異なる）ものとすればよい。従って、本実施形態においても電極Aの仕事関数が電極Bよりも相対的に大きければよい。この場合、両電極間の仕事関数の差は0.5V以上であることが好ましい。

30

【0073】

電極Aとしては、金、白金等の金属類、及び酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化錫(NESA)、錫ドープ酸化インジウム(ITO)、フッ素ドープ酸化錫(FTO)等の金属酸化物を用いることができる。一方、電極Bに使用する電極物質としては、例えば、リチウム、リチウム-インジウム合金、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、カルシウム、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、インジウム、ルテニウム、チタニウム、マンガン、イットリウム、アルミニウム、アルミニウム-リチウム合金、アルミニウム-カルシウム合金、アルミニウム-マグネシウム合金、グラファイト薄膜、錫ドープ酸化インジウム(ITO)等を挙げることができる。これらの電極物質は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。これらの電極物質を用い、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオン化蒸着法、イオンプレーティング法、クラスターイオンビーム法、等の方法により、電極を形成することができる。ゾルゲル法等により焼成して形成してもよい。また、陰極は一層構造であってもよく、あるいは多層構造であってもよい。電極の厚みは、使用する電極物質の材料にもよるが、一般に、5～1000nm程度、より好ましくは、10～500nm程度に設定する。尚、少なくとも一方の電極が透明ないし半透

40

50

明であることが必要であり、透過率が70%以上となるように電極の材料、厚みを設定することがより好ましい。

【0074】

光電変換層は、例えばpn接合型が挙げられ、電極界面ではn型半導体層は仕事関数のより小さい方の電極Bとオーミクスに近い接合を形成し、一方、p型有機半導体層ではより仕事関数の大きい電極Aとオーミクスに近い接合を形成する。よって、pn接合で生成した電子は電極Bに注入され、pn接合で生成した正孔は電極Aに注入されることにより、電極A、B間には電位差が発生し、外部に電流が取り出されるものと考えられる。

【0075】

本発明の光電変換素子において、本発明の前記一般式(I)で示されるポリアセン誘導体は、その構造によってp型有機半導体化合物又はn型有機半導体化合物として作用することができる。一般に、n型有機半導体化合物はポリアセン骨格構造に置換基として電子吸引性の官能基を結合させることにより得られ、p型有機半導体化合物はそれ以外の官能基を結合させることにより得られる。また、公知の物質をドーピングすることによっても得られる。

電子吸引性の官能基としては、カルボニル基、シアノ基、ニトロ基、スルホニル基、ホスホニル基、ハロゲン基等の公知の電子吸引基、もしくはこれらの電子吸引基が結合した官能基が挙げられ、特にn型有機半導体化合物として使用する場合は、前記一般式(I)中のA¹、A²、A³、A⁴のいずれかに電子吸引基を有することが好ましい。

【0076】

また、本発明の前記一般式(I)で示されるポリアセン誘導体は、色素増感型の光電変換素子の電荷移動層や正孔輸送層に、電荷移動材料、正孔輸送材料として使用することも好ましい。

【0077】

本発明の光電変換素子においては、本発明のポリアセン誘導体を光電変換層の少なくとも一層に使用することが必須であり、他の層には公知の半導体化合物を使用してもよい。また、本発明のポリアセン誘導体を使用した有機半導体層においては、本発明のポリアセン誘導体を単独で使用してもよく、あるいは複数併用しても、公知の半導体化合物と併用してもよい。

【0078】

本発明において使用可能な他のp型半導体化合物としては、フタロシアニン系顔料、インジゴ又はチオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられる。本発明において用いられる他の正孔注入輸送機能を有する化合物としては、トリアリールメタン誘導体、トリアリールアミン誘導体、オキサゾール誘導体、ヒドラゾン誘導体、スチルベン誘導体、ピラゾリン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリチオフェン及びその誘導体、ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体等が挙げられる。トリアリールアミン誘導体としては、例えば、4,4-ビス[N-フェニル-N-(4"-メチルフェニル)アミノ]ピフェニル、4,4-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ピフェニル、4,4-ビス[N-フェニル-N-(3"-メトキシフェニル)アミノ]ピフェニル、4,4-ビス[N-フェニル-N-(1"-ナフチル)アミノ]ピフェニル、3,3-ジメチル-4,4-ビス[N-フェニル-N-(3"-メチルフェニル)アミノ]ピフェニル、1,1-ビス[4-[N,N-ジ(4"-メチルフェニル)アミノ]フェニル]シクロヘキサン、9,10-ビス[N-(4-メチルフェニル)-N-(4"-n-ブチルフェニル)アミノ]フェナントレン、3,8-ビス(N,N-ジフェニルアミノ)-6-フェニルフェナントリジン、4-メチル-N,N-ビス[4",4'''-ビス[N,N-ジ(4-メチルフェニル)アミノ]ピフェニル-4-イル]アニリン、N,N-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N,N-ジフェニル-1,3-ジアミノベンゼン、N,N-ビス[4-(ジフェニルアミノ)フェニル]-N,N-ジフェニル-1,4-ジアミノベンゼン、5,5"-ビス[4-(ビス[4-メチルフェニル]アミノ)フェニル]-2,2:5,2"-ターチオフェン、1,3,5-トリス

10

20

30

40

50

(ジフェニルアミノ)ベンゼン、4,4,4"-トリス(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン、4,4,4"-トリス[N-(3'''-メチルフェニル)-N-フェニルアミノ]トリフェニルアミン、4,4,4"-トリス[N,N-ビス(4'''-tert-ブチルピフェニル-4''''-イル)アミノ]トリフェニルアミン、1,3,5-トリス[N-(4-ジフェニルアミノフェニル)-N-フェニルアミノ]ベンゼン等が挙げられる。尚、正孔注入輸送機能を有する化合物は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0079】

本発明において使用可能な他のn型半導体化合物としては、有機物ではペリレン系顔料、ペリノン系顔料、多環キノ系顔料、アゾ系顔料、C₆₀やC₇₀フラーレン等が、無機物では酸化亜鉛、酸化チタン、硫化カドミウム等を用いることができる。また、有機金属錯体〔例えば、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム、ビス(10-ベンゾ[h]キノリノラート)ベリリウム、5-ヒドロキシフラボンのベリリウム塩、5-ヒドロキシフラボンのアルミニウム塩〕、オキサジアゾール誘導体〔例えば、1,3-ビス[5-(p-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール-2-イル]ベンゼン〕、トリアゾール誘導体〔例えば、3-(4-tert-ブチルフェニル)-4-フェニル-5-(4"-ピフェニル)-1,2,4-トリアゾール〕、トリアジン誘導体、キノリン誘導体、キノキサリン誘導体、ジフェニルキノ系誘導体、ニトロ置換フルオレノン誘導体、チオピランジオキサイド誘導体等を用いることができる。

【0080】

光電変換層の形成方法に関しては、特に限定するものではなく、例えば、真空蒸着法、イオン化蒸着法、溶液塗布法(例えば、スピンコート法、キャスト法、ディップコート法、パーコート法、ロールコート法、ラングミュア・プロゼット法、インクジェット法等)により薄膜を形成することにより作製することができる。真空蒸着法により各層を形成する場合、真空蒸着の条件は特に限定するものではないが、10⁻⁵ Torr程度以下の真空下で、50~600程度のポート温度(蒸着源温度)、-50~300程度の基板温度で、0.005~50nm/sec程度の蒸着速度で実施することが好ましい。この場合、真空下で、連続して形成することにより、諸特性に一層優れた光電変換素子を製造することができる。真空蒸着法により各層を、複数の化合物を用いて形成する場合、化合物を入れた各ポートを個別に温度制御して、共蒸着することが好ましい。

【0081】

溶液塗布法により各層を形成する場合、各層を形成する成分あるいはその成分とバインダー樹脂等を、適当な有機溶媒及び/又は水に溶解又は分散させて塗布液とする。使用しうるバインダー樹脂としては、例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリシロキサン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリエチレンエーテル、ポリプロピレンエーテル、ポリフェニレンオキサイド、ポリエーテルスルホン、ポリアニン及びその誘導体、ポリチオフエン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリフルオレン及びその誘導体、ポリチエニレンビニレン及びその誘導体等の高分子化合物が挙げられる。バインダー樹脂は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。

【0082】

上記溶液塗布法で用いられる適当な有機溶媒としては、例えば、ヘキサン、オクタン、デカン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1-メチルナフタレン等の炭化水素系溶媒、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、テトラクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロトルエン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル等のエステル系溶媒、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチ

10

20

30

40

50

ルセロソルブ、エチレングリコール等のアルコール系溶媒、例えば、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサソ、アニソール等のエーテル系溶媒、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルフォキサイド等の極性溶媒等が挙げられる。塗布液は、各種の塗布法によって薄膜を形成することができる。

尚、分散する方法としては、特に限定するものではないが、例えば、ボールミル、サンドミル、ペイントシェーカー、アトライター、ホモジナイザー等を用いて微粒子状に分散することができる。塗布液の濃度に関しては、特に限定するものではなく、実施する塗布法により、所望の厚みを作製するに適した濃度範囲に設定することができ、一般には、0.1~50質量%程度、好ましくは、1~30質量%程度の溶液濃度である。尚、バインダー樹脂を使用する場合、その使用量に関しては、特に限定するものではないが、一般には、各層を形成する成分に対して（一層型の素子を形成する場合には、各成分の総量に対して）、5~99.9質量%程度、好ましくは、10~99質量%程度、より好ましくは、15~90質量%程度に設定する。

【0083】

本発明のポリアセン誘導体は、溶媒に可溶性分子設計が容易であり、スピンコート等の上記溶液塗布法による薄膜作製を好ましく行うことが可能であり、加工性・生産性が格段に向上する。

【0084】

光電変換層の厚み（膜厚）に関しては、特に限定するものではないが、一般に、5nm~5μm程度に設定することが好ましい。尚、作製した素子に対し、酸素や水分等との接触を防止する目的で、保護層（封止層）を設けたり、また素子を、例えば、パラフィン、流動パラフィン、シリコンオイル、フルオロカーボン油、ゼオライト含有フルオロカーボン油等の不活性物質中に封入して保護することができる。

【0085】

上記保護層に使用する材料としては、例えば、有機高分子材料（例えば、フッ素化樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、エポキシシリコーン樹脂、ポリスチレン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリパラキシレン、ポリエチレン、ポリフェニレンオキサイド）、無機材料（例えば、ダイヤモンド薄膜、アモルファスシリカ、電気絶縁性ガラス、金属酸化物、金属窒化物、金属炭素化物、金属硫化物）、さらには光硬化性樹脂等を挙げることができ、保護層に使用する材料は、単独で使用してもよく、あるいは複数併用してもよい。保護層は、一層構造であってもよく、また多層構造であってもよい。

【0086】

また、電極に保護膜として、例えば、金属酸化膜（例えば、酸化アルミニウム膜）、金属フッ化膜を設けることもできる。また、電極の表面に、例えば、有機リン化合物、ポリシラン、芳香族アミン誘導体、フタロシアン誘導体（例えば、銅フタロシアン）、カーボンから成る界面層（中間層）を設けることもできる。さらに、電極はその表面を、例えば、酸、アンモニア/過酸化水素、あるいはプラズマで処理して使用することもできる。

【0087】

本発明の光電変換素子用材料及びそれを使用した光電変換素子は、太陽電池に好ましく用いられる。

【実施例】

【0088】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、勿論、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0089】

合成例1〔本発明の化合物1の合成〕

下記式で示される本発明の化合物1を次のようにして合成した。

10

20

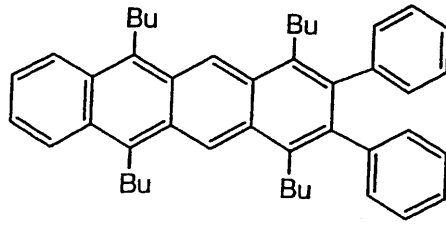
30

40

50

【 0 0 9 0 】

【 化 1 4 】



(化合物 1)

10

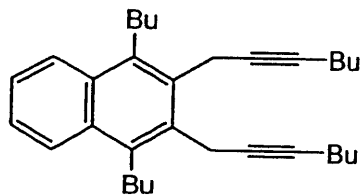
【 0 0 9 1 】

THF中に溶解したジルコノセンジクロリドに - 78 で n - ブチルリチウムを 2 当量加え 1 時間攪拌した。この液に下記化合物ジイン 1 を 1 当量加え室温で攪拌すると、下記化合物ジルコナシクロペンタジエン 1 が生成した。これに $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 錯体を 2 当量加え、ジフェニルアセチレンを 1 当量加えて 50 で 3 時間攪拌すると、化合物 1 のジヒドロ体が得られた。この化合物を 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン (DDQ) 1 当量と反応させると、化合物 1 が赤色結晶として得られた。ここで得られた化合物 1 を昇華精製して、下記光電変換素子の評価を行なった。

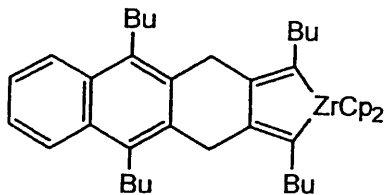
【 0 0 9 2 】

【 化 1 5 】

20



(ジイン 1)



(ジルコナシクロペンタジエン 1)

30

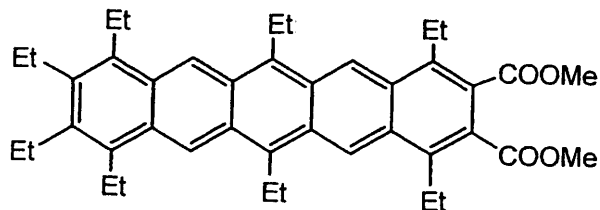
【 0 0 9 3 】

合成例 2 (本発明の化合物 2 の合成)

下記式で示される本発明の化合物 2 を次のようにして合成した。

【 0 0 9 4 】

【 化 1 6 】



(化合物 2)

40

【 0 0 9 5 】

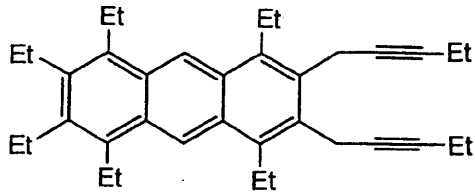
THF中に溶解したジルコノセンジクロリドに - 78 で n - ブチルリチウムを 2 当量加え 1 時間攪拌した。この液に下記化合物ジイン 2 を 1 当量加え室温で攪拌すると、下記化合物ジルコナシクロペンタジエン 2 が生成した。これに CuCl を 2 当量、N, N - ジメチルプロピレンウレア (DMPU) を 3 当量、ジメチルアセチレンジカルボキシレート (D

50

MAD) を 1 当量加えて 50 で 3 時間攪拌すると、化合物 2 のジヒドロ体が得られた。この化合物を 2, 3 - ジクロロ - 5, 6 - ジシアノベンゾキノン (DDQ) 1 当量と反応させると、化合物 2 が得られた。ここで得られた化合物 2 を昇華精製して、下記光電変換素子の評価を行なった。

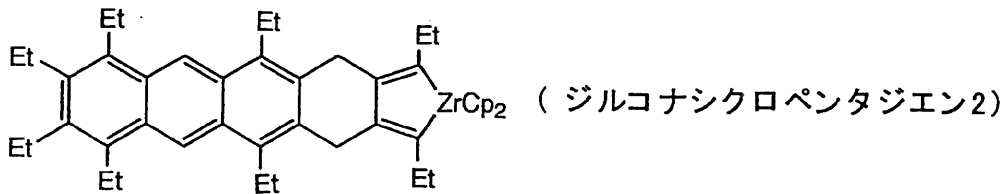
【 0 0 9 6 】

【 化 1 7 】



(ジイン 2)

10



(ジルコナシクロペンタジエン 2)

【 0 0 9 7 】

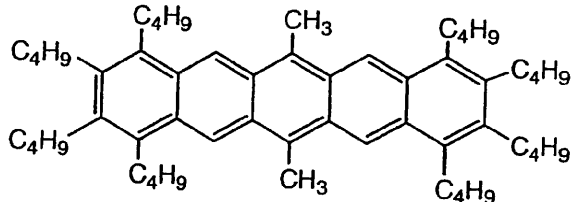
20

合成例 3 [本発明の化合物 3 の合成]

下記式で示される本発明の化合物 3 を次のようにして合成した。

【 0 0 9 8 】

【 化 1 8 】



(化合物 3)

30

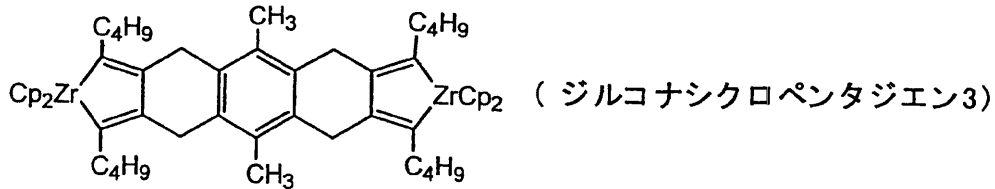
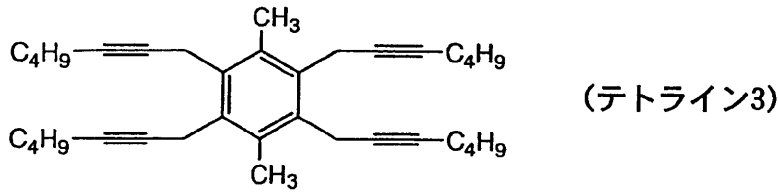
【 0 0 9 9 】

THF 中に溶解したジルコノセンジクロリドに - 7 8 で n - ブチルリチウムを 2 当量加え 1 時間攪拌した。この液に下記化合物テトライン 3 を 1 / 2 当量加え室温で攪拌すると、下記化合物ジルコナシクロペンタジエン 3 が生成した。これに NiCl₂(PPh₃)₂ 錯体を 4 当量加え、5 - デシンを 2 当量加えて 50 で 3 時間攪拌すると、化合物 3 のテトラヒドロ体得られた。この化合物をクロラニル 2 当量と反応させると、化合物 3 が得られた。ここで得られた化合物 3 を昇華精製して、下記光電変換素子の評価を行なった。

【 0 1 0 0 】

40

【化19】



10

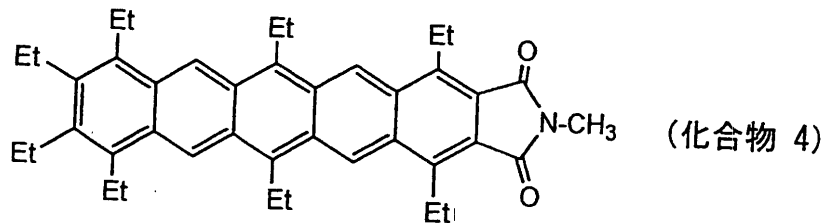
【0101】

合成例4〔本発明の化合物4の合成〕

下記式で示される本発明の化合物4を次のようにして合成した。

【0102】

【化20】



20

【0103】

合成例2で得られた化合物2をメタノール中KOHを加えて100℃で6時間反応させた。生成物を塩酸処理し、ジカルボン酸を得た。この化合物に無水酢酸を加えて、還流下3時間反応させ酸無水物とし、これにメチルアミンを加え反応させると、化合物4が得られた。ここで得られた化合物4を昇華精製して、下記光電変換素子の評価を行なった。

30

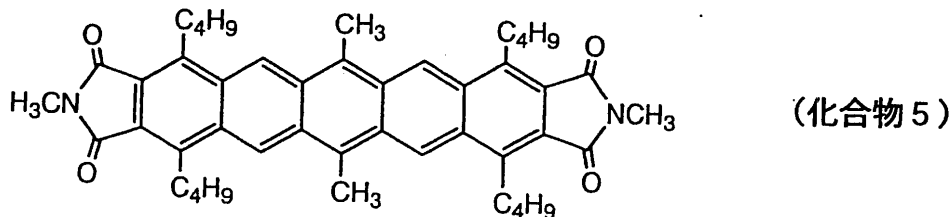
【0104】

合成例5〔本発明の化合物5の合成〕

下記式で示される本発明の化合物5を次のようにして合成した。

【0105】

【化21】



40

【0106】

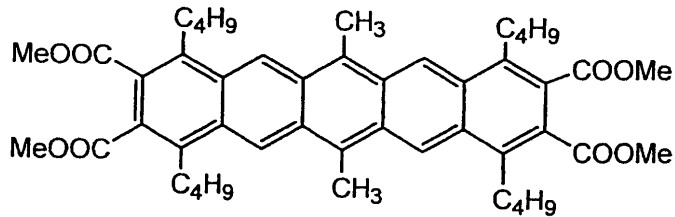
ジルコナシクロペンタジエン3から得られる下記式に示すテトラエステルをメタノール中KOHを加えて100℃で6時間反応させた。生成物を塩酸処理し、テトラカルボン酸を得た。この化合物に無水酢酸を加えて、還流下3時間反応させ酸無水物とし、これにメチルアミンを加え反応させると、化合物5が得られた。ここで得られた化合物5を昇華精

50

製して、下記光電変換素子の評価を行なった。

【0107】

【化22】



(テトラエステル)

10

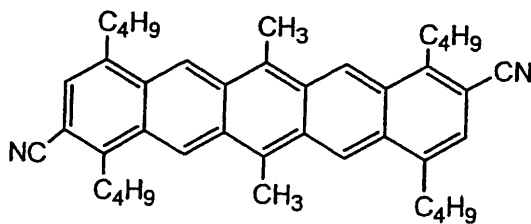
【0108】

合成例6〔本発明の化合物6の合成〕

下記式で示される本発明の化合物6を次のようにして合成した。

【0109】

【化23】



(化合物6)

20

【0110】

ジルコナシクロペンタジエン3に塩化銅2当量及びN,N-ジメチルプロピレンウレア(DMPU)3当量存在下、ジシアノエチレンを2当量反応させると、化合物6のテトラヒドロ体が得られた。これを2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノベンゾキノン(DDQ)2当量と反応させると、化合物6が得られた。ここで得られた化合物6を昇華精製して、下記光電変換素子の評価を行なった。

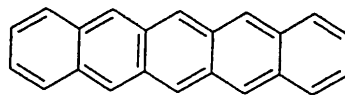
30

【0111】

また、下記式で示される化合物を本発明の化合物7として用いた。

【0112】

【化24】



(化合物7)

40

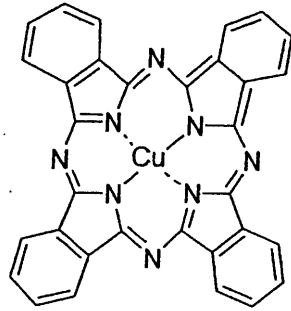
【0113】

〔比較化合物〕

また、以下の化合物をそれぞれ東京化成工業(株)から購入し、それぞれ昇華精製して、比較化合物として用いた。

【0114】

【化25】

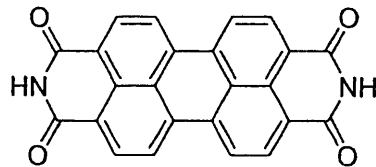


(比較化合物1)

10

【0115】

【化26】

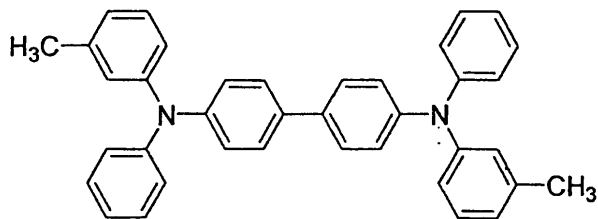


(比較化合物2)

【0116】

20

【化27】



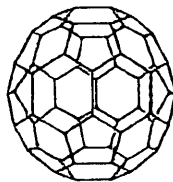
(比較化合物3)

30

【0117】

【化28】

Fullerene C60



(比較化合物4)

40

【0118】

実施例1 (ショットキー接合型光電変換素子の評価)

厚さ130nmのITO透明電極を有するガラス基板を、アセトン、基板洗浄剤、蒸留水、イソプロピルアルコールの順に超音波洗浄した。更に、UV/オゾン洗浄した後、真空蒸着装置のホルダーに固定した。蒸着槽は 10^{-6} Torr程度に減圧し、ITO透明電極上に、下記表1に示したp型有機半導体化合物を膜厚約500nm蒸着した。次いで、パターンニングしたマスク(受光面積は $2\text{mm} \times 2\text{mm}$)を設置し、電極としてアルミニウムを膜厚約150nmに蒸着し、ショットキー接合型光電変換素子を作製した。この光電変換素子を、分光計器(株)製光電変換素子評価装置を用い、白色光強度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ にて評価した。その結果を下記表1に示す。

50

【 0 1 1 9 】

【 表 1 】

| | 素子構造 | 評 価 結 果 | | | |
|---------|------------|-------------|-------------------------------|------|-------------|
| | p型有機半導体化合物 | 開放電圧 (V) | 短絡電流 (mA/cm ²) | 曲線因子 | 変換効率 (%) |
| 実施例 1-1 | 化合物 1 | 0.61 | 0.08 | 0.40 | 0.02 |
| 実施例 1-2 | 化合物 2 | 0.63 | 0.06 | 0.44 | 0.02 |
| 実施例 1-3 | 化合物 7 | 0.60 | 0.05 | 0.38 | 0.01 |
| 比較例 1-1 | 比較化合物 1 | 光起電力発生なし | | | |
| 比較例 1-2 | 比較化合物 2 | 光起電力発生なし | | | |

10

【 0 1 2 0 】

実施例 2 (pn 接合型光電変換素子の評価)

実施例 1 と同様に、ITO 透明電極を洗浄後、ITO 基板の上に、下記表 2 に示した p 型有機半導体化合物を膜厚約 50 nm 蒸着した後、下記表 2 に示した n 型有機半導体化合物を膜厚約 50 nm 蒸着した。次いで、フッ化リチウムを膜厚約 1 nm、電極としてアルミニウムを膜厚約 150 nm に蒸着し、pn 接合型光電変換素子を作製した。この光電変換素子を、実施例 1 と同様に評価した。その結果を下記表 2 に示す。

20

【 0 1 2 1 】

【表 2】

| | 素子構造 | | 評価結果 | | | |
|---------|------------|------------|----------|----------------------------|------|----------|
| | n型有機半導体化合物 | p型有機半導体化合物 | 開放電圧 (V) | 短絡電流 (mA/cm ²) | 曲線因子 | 変換効率 (%) |
| 実施例 2-1 | 比較化合物 2 | 化合物 1 | 0.61 | 0.85 | 0.38 | 0.20 |
| 実施例 2-2 | 同上 | 化合物 2 | 0.65 | 0.65 | 0.42 | 0.17 |
| 実施例 2-3 | 同上 | 化合物 3 | 0.63 | 0.90 | 0.38 | 0.22 |
| 実施例 2-4 | 化合物 4 | 比較化合物 1 | 0.60 | 0.53 | 0.40 | 0.13 |
| 実施例 2-5 | 化合物 5 | 同上 | 0.58 | 1.1 | 0.45 | 0.30 |
| 実施例 2-6 | 化合物 6 | 同上 | 0.55 | 1.2 | 0.40 | 0.28 |
| 実施例 2-7 | 化合物 5 | 化合物 2 | 0.64 | 1.1 | 0.47 | 0.35 |
| 実施例 2-8 | 比較化合物 4 | 化合物 7 | 0.58 | 0.52 | 0.43 | 0.13 |
| 比較例 2-1 | 比較化合物 2 | 比較化合物 1 | 0.43 | 0.63 | 0.39 | 0.11 |

10

20

【0122】

実施例 3 (pn 接合型光電変換素子の評価)

実施例 1 と同様に、ITO 透明電極を洗浄後、ITO 基板の上に、下記表 3 に示した p 型有機半導体化合物を 1, 2 - ジクロロエタンに溶解して塗布、乾燥し膜厚 100 nm の薄膜を作製した。次いで、蒸着装置の基板ホルダーに固定し、以下実施例 1 と同様に、比較化合物 2 を膜厚約 50 nm に蒸着した。次いで、フッ化リチウムを膜厚約 1 nm、電極としてアルミニウムを膜厚約 150 nm に蒸着し、pn 接合型光電変換素子を作製した。この光電変換素子を、実施例 1 と同様に評価した。その結果を下記表 3 に示す。

30

【0123】

【表 3】

| | 素子構造 | 評 価 結 果 | | | |
|---------|-------------|----------------|----------------------------|------|----------|
| | p 型有機半導体化合物 | 開放電圧 (V) | 短絡電流 (mA/cm ²) | 曲線因子 | 変換効率 (%) |
| 実施例 3-1 | 化合物 1 | 0.60 | 0.40 | 0.25 | 0.06 |
| 実施例 3-2 | 化合物 2 | 0.63 | 0.35 | 0.27 | 0.06 |
| 実施例 3-3 | 化合物 7 | 溶媒に不溶のため薄膜作成不可 | | | |
| 比較例 3-1 | 比較化合物 1 | 溶媒に不溶のため薄膜作成不可 | | | |

10

【0124】

実施例 4 (色素増感型光電変換素子の評価)

チタンテトライソプロポキシド 62.5 ml を、2-プロパノール 10 ml とイオン交換水 380 ml と 70% 硝酸 3 ml との混合物に溶解し、80℃において 8 時間加水分解させた後、蒸発濃縮し、安定な酸化チタンコロイド溶液を調製した。このコロイド溶液中の酸化チタンの粒径は約 8 nm であった。厚さ 0.5 μm の ITO の基板の表面に、前記のコロイド溶液 10 g と TiO₂ 微粉末 (日本エアロジル社製、商品名「P-25」) 2 g とポリエチレングリコール 2 g との混合物をスピコートし、500℃で 1 時間焼成することにより、厚さ 10 μm の多孔質酸化チタン膜を形成させた。次に、増感色素 [シス-ジ- (チオシアネート) - N, N - ビス (2, 2 - ビフィリジル - 4, 4 - ジカルボン酸) - ルテニウム (II)] のエタノール溶液に浸漬し、1 時間還流を行って色素を吸着させた。次いで、下記表 4 に示した化合物を膜厚 500 nm に蒸着し薄膜を作製した。この後、電極として白金を膜厚約 100 nm に蒸着し、色素増感型光電変換素子を作製した。この光電変換素子を、実施例 1 と同様に評価した。その結果を下記表 4 に示す。

20

30

【0125】

【表 4】

| | 素子構造 | 評 価 結 果 | | | |
|---------|---------|----------|----------------------------|------|----------|
| | 正孔輸送層 | 開放電圧 (V) | 短絡電流 (mA/cm ²) | 曲線因子 | 変換効率 (%) |
| 実施例 4-1 | 化合物 1 | 0.54 | 1.3 | 0.35 | 0.25 |
| 実施例 4-2 | 化合物 2 | 0.52 | 1.1 | 0.37 | 0.21 |
| 比較例 4-1 | 比較化合物 3 | 0.42 | 0.07 | 0.30 | 0.01 |

40

【産業上の利用可能性】

【0126】

本発明によれば、加工性・生産性がよく、毒性が低く、フレキシブル化が容易で、光電

50

変換効率が良好な光電変換素子用材料、及び該材料を使用した光電変換素子を提供することができる。

【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2005/009933 |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01L31/04, C07C15/20, 25/22, 69/76, 255/52, H01M14/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01L31/04, C07C15/20, 25/22, 69/76, 255/52, H01M14/00 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 2003/016599 A1 (Asahi Kasei Corp.), 27 February, 2003 (27.02.03), Full text; all drawings & EP 1416069 A1 & CN 1541288 A | 1-8 |
| A | R.O.Loutfy, et al., "Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines.I.A1/H2Pc Schottky barrier solar cells", Journal of Chemical Physics, 1979, Vol.71, No.3, pages 1211 to 1217 | 1-8 |
| A | C.W.Tang, "Two-layer organic photovoltaic cell", Applied Physics Letters, 1986, Vol.48, No.2, pages 183 to 185 | 1-8 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 30 June, 2005 (30.06.05) | | Date of mailing of the international search report 19 July, 2005 (19.07.05) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/009933

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | B.O'Regen, et al., "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO ₂ films", Nature, 1991, Vol.353, pages 737 to 740 | 1-8 |
| A | K.MURAKOSHI, et al., "Solid State Dye-sensitized TiO ₂ Solar Cell with Polypyrrole as Hole Transport Layer", Chemistry Letters, 1997, Vol.26, No.5, pages 471 to 472 | 1-8 |

| | | |
|--|--|---|
| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/J P 2005/009933 |
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 H01L31/04, C07C15/20, 25/22, 69/76, 255/52, H01M14/00 | | |
| B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl.7 H01L31/04, C07C15/20, 25/22, 69/76, 255/52, H01M14/00 | | |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2005年 日本国実用新案登録公報 1996-2005年 日本国登録実用新案公報 1994-2005年 | | |
| 国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) | | |
| C. 関連すると認められる文献 | | |
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| X | WO 2003/016599 A1 (旭化成株式会社)2003.02.27, 全文, 全図 & EP 1416069 A1 & CN 1541288 A | 1-8 |
| A | R.O.Loutfy, Et.Al. 「Photovoltaic properties of metal-free phthalocyanines.IAl/H2Pc Schottky barrier solar cells」 Journal of Chemical Physics,1979,Vol.71,No.3, p.1211-1217 | 1-8 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。 | | |
| * 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献 | | |
| 国際調査を完了した日 30.06.2005 | | 国際調査報告の発送日 19.7.2005 |
| 国際調査機関の名称及びびあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | | 特許庁審査官 (権限のある職員) 道祖土 新吾 電話番号 03-3581-1101 内線 3255 |
| | | 2K 9814 |

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/009933

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | C.W.Tang 「Two-layer organic photovoltaic cell」 Applied Physics Letters, 1986, Vol.48, No.2, p.183-185 | 1-8 |
| A | B.O'Regen, Et. Al. 「A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO ₂ films」 Nature, 1991, Vol.353, p.737-740 | 1-8 |
| A | K.Murakoshi, Et. Al. 「Solid State Dye-sensitized TiO ₂ Solar Cell with Polypyrrole as Hole Transport Layer」 Chemistry Letters, 1997, Vol.26, No.5, p.471-472 | 1-8 |

フロントページの続き

| | | | | |
|-----------------------|------------------|----------------|-------|------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) |
| C 0 7 D 209/58 | (2006.01) | C 0 7 D 209/58 | | |
| C 0 7 D 487/04 | (2006.01) | C 0 7 D 487/04 | 1 3 7 | |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 武捨 清

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

株式会社A D E K A内

Fターム(参考) 4C050 AA01 AA08 BB04 CC04 EE02 FF02 GG03
 4C204 BB05 CB15 DB16 EB03 FB03 GB03
 4H006 AA03 AB78 AB90 AB91 BJ50
 5F051 AA11

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。