

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4270381号
(P4270381)

(45) 発行日 平成21年5月27日 (2009. 5. 27)

(24) 登録日 平成21年3月6日 (2009. 3. 6)

(51) Int. Cl.		F I	
CO8G	61/12	(2006.01)	CO8G 61/12
HO1B	1/12	(2006.01)	HO1B 1/12 F
HO1B	13/00	(2006.01)	HO1B 13/00 Z
HO1L	51/42	(2006.01)	HO1L 31/04 D

請求項の数 9 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2004-55245 (P2004-55245)	(73) 特許権者	504132272 国立大学法人京都大学
(22) 出願日	平成16年2月27日 (2004. 2. 27)		京都府京都市左京区吉田本町36番地1
(65) 公開番号	特開2004-277736 (P2004-277736A)	(73) 特許権者	000004226 日本電信電話株式会社
(43) 公開日	平成16年10月7日 (2004. 10. 7)		東京都千代田区大手町二丁目3番1号
審査請求日	平成19年1月19日 (2007. 1. 19)	(73) 特許権者	000005016 パイオニア株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2003-54336 (P2003-54336)		東京都目黒区目黒1丁目4番1号
(32) 優先日	平成15年2月28日 (2003. 2. 28)	(73) 特許権者	000005108 株式会社日立製作所
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
		(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社
			東京都港区芝4丁目14番1号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性重合体及びその製造方法並びにそれを用いた有機太陽電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

チオフェン環が連結してなる高分子重合体であって、シアノ化フラレン基を側鎖に連結してなることを特徴とする導電性重合体。

【請求項2】

チオフェン環が連結してなる高分子重合体であって、メチル化フラレン基を側鎖に連結してなることを特徴とする導電性重合体。

【請求項3】

前記チオフェン環がチオフェンオリゴマーであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の導電性重合体。

【請求項4】

前記チオフェンオリゴマーの重合度が3であることを特徴とする請求項3に記載の導電性重合体。

【請求項5】

前記導電性重合体がチオフェンオリゴマーの1付加体であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の導電性重合体。

【請求項6】

チオフェン誘導体を2,3,5-トリプロモチオフェンとカップリングさせてプロモーターチオフェン誘導体を合成する工程と、該プロモーターチオフェン誘導体にトリメチルシリルアセチレンをカップリングさせてアセチレン誘導体を合成する工程と、該アセチレン誘導体を

テトラブチルアンモニウムフルオライドとブチルリチウムによりリチオ化する工程と、該リチオ化した誘導体をフラーレンを加えたオルトシクロペンゼン中に溶解させてフラーレンアニオンを形成する工程と、該フラーレンアニオンにトシルシアニドもしくはメチル基を反応させることにより、ターチオフェン フラーレン連結化合物からなる単量体を形成する工程と、該単量体を重合反応させて重合高分子を得る工程とを有することを特徴とする導電性重合体の製造方法。

【請求項 7】

導電性重合体からなる電子供与体層と請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の導電性重合体からなる活性層が接合されてなることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 8】

透明電極とその対向電極との間に導電性重合体からなる電子供与体層と請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の導電性重合体からなる活性層とが積層されてなることを特徴とする有機太陽電池。

【請求項 9】

透明基板上に透明電極を介して導電性重合体からなる電子供与体層と請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の導電性重合体からなる活性層が接合されてなることを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の有機太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電性重合体材料及びその製造方法、並びにそれを用いた有機太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化が懸念されるようになり、従来の化石燃料によるエネルギーに代わって自然エネルギーの重要性が認識されるようになってきた。有力な自然エネルギーの一つとして太陽光発電の研究が盛んに行われている。

従来より、太陽光発電装置として光変換素子を使用した太陽電池が知られている。現在実用化されている太陽電池の例では、シリコンの単結晶体、多結晶体、アモルファス状物質を用いた光電変換素子が用いられている。

しかし、これら従来の光電変換素子においては高純度シリコンを原料としており、その製造工程が複雑でコストが非常に高くなり、また素子の大面積化はその製造法から困難である等の難点が存在する。

【0003】

一方、有機系物質を用いた光電変換素子も提案されているが、有機系物質を用いた光電変換素子は製造が容易で経済性にも優れている反面、シリコン等の無機系物質と異なり、光誘起により生成する電子 - 正孔対の解離確率は低く、キャリア数が低い。また、電気伝導性が低いためにキャリアを効率的に取り出すことが困難である等の難点を持っている。

有機系物質として導電性ポリマーを用いた従来の光電変換素子においては、アクセプターとしてヨウ素 (I) をチオフェン環ポリマーに分散させる等の手法を用いているが、ヨウ素を均一に分散させねばならず、ヨウ素は昇華性があるため、均一に分散させることが困難である。また、ヨウ素に濃度むらなどが生じると導電性が不安定となる等の欠点があった。また、導電性ポリマーとした後でもヨウ素の昇華性のために導電性が変化するという欠点もあった。

【0004】

ところで、最近グラファイトのアーキ放電やカーボンブラックの高周波プラズマ処理等によって閉殻構造を持った炭素クラスター (C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84}) 等のフラーレン類が生成され、これらの特異な構造に由来する物性が明かにされつつある。光変換素子の素材としても、シリコン以外にこれら炭素化合物の一つであるフラーレンが注目されるようになってきた。

10

20

30

40

50

【0005】

フラーレンはダイヤモンドや黒鉛と同様に炭素原子のみからなる一連の炭素化合物のことである。フラーレンは、60個以上の偶数個の炭素原子が球状に結合して分子集合体を構成した球状炭素 C_n ($n = 60, 70, 76, 78, 80, 82 \dots$ など)である。中でも特に代表的なものは、炭素数が60の C_{60} と70の C_{70} である。このうち C_{60} フラーレンは正二十面体の頂点を全て切り落として正五角形を出した切頭二十面体と呼ばれる多面体構造を有し、その60個の頂点が全て炭素原子で占められた言わばサッカーボール型の分子構造を有する。それに対して、 C_{70} はラグビーボール型の分子構造を有する。

【0006】

C_{60} の結晶は C_{60} 分子が面心立方構造に配置され、バンドギャップが約1.6 eVであって半導体とみなせる。純粋な状態では約 $10^{14} / \text{cm}$ の電気抵抗を有する。そして、500で約1 m Torrの蒸気圧があり、昇華によって薄膜を蒸着することができる。 C_{60} に限らずフラーレン分子は真空又は減圧下において容易に気化できることから、蒸着膜を形成し易い素材であると言える。

【0007】

しかしながら、最も量産性に富む C_{60} や C_{70} 等のフラーレン分子は双極子モーメントがゼロであることから、それから得られる蒸着膜は分子間にファン・デル・ワールス力しか働かず、強度的に脆弱である。そのため、この蒸着膜を空気中にさらすとフラーレン分子間の隙間に酸素や水分子等が拡散進入し易く、その結果構造的に劣化するだけでなくその電子物性に悪影響を及ぼすことがある。このようなフラーレン蒸着薄膜の脆弱さは、フラーレンを薄膜電子デバイスの製作に適用するときにはデバイスの安定性の面で問題となる。さらにフラーレン分子間へ拡散進入した酸素分子により常磁性中心が発現するので、その薄膜特性の安定性の面からも問題があった。

【0008】

このような問題点を克服するため、近年フラーレン分子同士を重合させる、いわゆるフラーレン重合体膜の製造方法が提唱されている。その代表例として光誘起によるフラーレン重合体の製膜方法を挙げることができる。この方法はあらかじめ製膜したフラーレン蒸着膜に対し、蒸着後に光照射を行うものであるが、重合時に生じる体積収縮のため膜の表面に無数のヒビがはいり易く、強度の面で問題がある。しかもこの方法では面積の広い均一な薄膜を成膜することは極めて困難である。その外にも、フラーレン分子に圧力や熱を加えるか、あるいはフラーレン分子同士を衝突させることによってフラーレン重合体膜を製膜できることが知られているが、これらの方法では製膜はできても薄膜を得ることは困難である。

【0009】

これら従来法に代わるフラーレン重合法として注目されるのが、プラズマ重合法やマイクロ波重合法である。このような方法で得られるフラーレン重合体の膜は、フラーレン分子が電子励起状態を経て重合してできた薄膜であり、フラーレン蒸着薄膜に比較して強度が格段に増加し、緻密にしてかつ柔軟性に富む。そして真空中でも大気中でもその電子物性がほとんど変化しないことから、その緻密な薄膜構造が酸素分子等による膜内部への拡散進入を効果的に抑制しているのだと考えられる。事実、このような方法で薄膜を構成するフラーレンの多量体が生成されることは、レーザアブレーション法による飛行時間型質量分析によって知ることができる。

【0010】

一方、フラーレンの特異な構造に起因する物性も明らかにされつつあり、その物性の一つとして導電性重合体と C_{60} フラーレンの混合物に対し光を照射すると光照射下で導電性重合体から C_{60} へ電子移動が起こることが見い出された。

例えば、MEH-PPV(ポリ[2-メトキシ、5-(2'-エチル-ヘキシロキシ)-パラ-フェニレンビニレン])や、ポリ(3-オクチルチオフェン)と C_{60} の質量比1:1混合物に対する光誘起ESR測定の結果、g値がほぼ2と2よりも小さい2本のE

10

20

30

40

50

SRシグナルが観測されている。g値が2以下のシグナルは C_{60} 一価アニオンのシグナルであることが確認されており、このことから照射下で導電性重合体から C_{60} への電子移動が起きていることが示唆されている（例えば、非特許文献1参照。）。

【0011】

この C_{60} が持つ物性の応用として、光電変換素子の研究が行われている。例えば、ITO膜電極上にMEH-PPVをスピンコート法により厚さ100nmに製膜し、この上に厚さ100nmの C_{60} 層を真空蒸着により積層、さらにAuを真空蒸着により積層して光電変換素子を作成している。照射光源としてアルゴンイオンレーザーを用い、波長514.5nm、照射光強度約1mW/cm²の光をITO膜電極側から照射し順方向バイアスとしてITO膜電極に正電位、 C_{60} 層側に負電位を印加することにより短絡電流2.08μA/cm²、開放電圧0.44V、変換効率0.02%が得られている（例えば、非特許文献2参照。）。

10

【0012】

これらの知見に基づきヘテロ接合型の有機太陽電池が提案されている。一例を挙げれば、電極補強材である透明導電性基材上に有機電子供与体とフラレンを含有する層と、n型半導体層が接合されてなるヘテロ接合型太陽電池がある（例えば、特許文献1参照。）。

この太陽電池においては、有機電子供与体として例えばポリチオフェンにアルキル基置換を施したポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリパラフェニレンビニレンにアルコキシル基置換を施したポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチエニレンビニレンにアルコキシル基置換を施したポリパラチエニレンビニレン誘導体等の、トルエン等の有機溶媒に可溶性物質からなる導電性重合体や、テトラシアフルバレン(TTF)、テトラセレンテトラセン(TST)などの有機共役分子錯体を形成する低分子量の有機電導体等が挙げられる。これら電子供与体とフラレンを溶媒中に混合溶解したものをスピンコートした薄膜が使用されている。

20

また、n型半導体としては、ナトリウム等のドナーをドーブしたポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレンビニレン誘導体及びリン等をドーブしたシリコン等を挙げることができる。

【0013】

また、活性層としてMDMO-PPV(ポリ[2-メチル,5-(3,7ジメチルオクチロキシ)]-パラ-フェニレンビニレン)とPCBM([6,6]-フェニルC61ブチル酸メチルエステル)との1:4(重量比)の混合液をスピンコートした膜を使用し、有機電子供与体としてはPEDOT(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン))-ポリ(スチレンスルフォネート)を使用したヘテロ接合型太陽電池が報告されている（例えば、非特許文献3参照。）。

30

これらの太陽電池では、いずれも有機電子供与体とフラレンを溶媒中に混合溶解させたものを、スピンコートした薄膜を使用している。

フラレンを混合した導電性重合体等の有機電子供与体を電極に用いた場合、電子供与体層で形成されるバンド曲がりによる光誘起電子-ホール対の解離確率の増加に加えて、励起状態でフラレンに電荷移動が起こることにより更にキャリア消失を抑制する、すなわちキャリア生成が増加するとされている。

40

【非特許文献1】L.Smilowitzら著「Physical Review B47」,13385 (1993)

【非特許文献2】N.S.Sariciftciら著「Appl.Phys.Lett.」, Vol.62, No.6, p.585-p.587, 8 Feb.1993

【非特許文献3】S.E.Shaheenら著「Appl.Phys.Lett.」, Vol.78, No.6, p.841-p.843, 5 Feb.2001

【特許文献1】特開平8-222281号公報 (第5頁、図4)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

しかしながら、従来のフラレンを混合した導電性重合体では厚さの制御が難しく、素

50

子として利用するのに十分な機械的強度や耐光性が得られず、また、変換効率等の光電変換特性においても十分な性能のものは得られていない。したがって、光変換素子においても実用性に即したものは得られていない。

本発明の目的は、導電性や電荷分離能を向上させ、機械的強度や耐光性に富んだ導電性重合体を得ることを目的とする。また、このように特性の優れた導電性重合体を使用して電子物性に優れた有機太陽電池を得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記の課題を解決するため、本発明の導電性重合体の一つは、チオフェン環が連結してなる高分子重合体であって、シアノ化フラレン基を側鎖に連結してなる導電性重合体とした。

10

他の一つは、チオフェン環が連結してなる高分子重合体であって、メチル化フラレン基を側鎖に連結してなる導電性重合体とした。

本発明の導電性重合体においては、主鎖には電子供与性が高い共役性のチオフェン環を使用し、側鎖には電子受容性が高いシアノ化フラレン基もしくはメチル化フラレン基を使用している。従って、分子内の所定の位置にシアノ化フラレン基もしくはメチル化フラレン基が共有結合しており、その高い電子受容性のために主鎖のチオフェン環の電子はシアノ化フラレンもしくはメチル化フラレンの方へいつも引っ張られていることとなる。従って主鎖のチオフェン環は電子供与性がさらに強くなり、その結果、高い導電性を有する高分子単量体となるとともに、光による電荷分離が起き易くなる。

20

【0016】

本発明の導電性重合体は、前記チオフェン環がチオフェンオリゴマーであっても良い。その場合、チオフェンオリゴマーの重合度は2から5であることが好ましく、例えば重合度3のオリゴマーが好んで用いられる。

また、本発明の導電性重合体は、チオフェンオリゴマーの1付加体であってもあるいはチオフェンオリゴマーの2付加体であっても良い。

これらの分子構造を有する導電性重合体はいずれも高い導電性を有し、光による電荷分離が起き易い性質を具備した導電性重合体となる。

【0017】

さらに具体例を示せば、本発明の導電性重合体は、重合度が3のチオフェンオリゴマーの側鎖に、シアノ化フラレン基もしくはメチル化フラレン基が3重結合してなる単量体の重合体からなる導電性重合体を挙げることができる。

30

このような構造の重合体とすることにより、高い導電性を有し、光による電荷分離が起き易い性質を具備した導電性重合体とすることができる。

【0018】

本発明の導電性重合体の製造方法は、チオフェン誘導体を2,3,5-トリプロモチオフェンとカップリングさせてプロモタ-チオフェン誘導体を合成する工程と、該プロモタ-チオフェン誘導体にトリメチルシリルアセチレンをカップリングさせてアセチレン誘導体を合成する工程と、該アセチレン誘導体をテトラブチルアンモニウムフルオリドにより脱保護の後にリチオ化する工程と、該リチオ化した誘導体をフラレンを加えたオルトシクロベンゼン中に溶解させてフラレンアニオンを形成させる工程と、該フラレンアニオンにトシルシアニドもしくはメチル基を反応させることによりターチオフェン-フラレン連結化合物からなる単量体を形成する工程と、該単量体を重合反応させて高分子重合体を得る工程とを有する製造方法を採用した。

40

この方法によれば、高い導電性を有し電荷分離が起き易い導電性重合体を任意の厚さ、任意の面積で容易に得ることができる。

【0019】

本発明の有機太陽電池は、導電性重合体からなる電子供与体層と、前記本発明の導電性重合体からなる活性層が接合されている有機太陽電池とした。

本発明の有機太陽電池では、透明電極とその対向電極との間に、導電性重合体からなる

50

電子供与体層と前記本発明の導電性重合体からなる活性層を積層した構造とすることができる。

また、本発明の有機太陽電池では、透明基板上に透明電極を介して導電性重合体からなる電子供与体層と、前記本発明の導電性重合体からなる活性層を接合した構造とすることもできる。

これら本発明の有機太陽電池は、活性層として導電性が高く電荷分離が起き易く、しかも機械的強度や耐光性に優れた導電性重合体を使用しているため、変換効率が高く、寿命の長い有機太陽電池を得ることができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、主鎖には電子供与性が高い共役性のチオフェン環を使用し、側鎖には高電子受容性が高いシアノ化フラレンを使用しているため、分子内の所定の位置にシアノ化フラレンが共有結合しており、その高い電子受容性のために主鎖のチオフェン環の電子はシアノ化フラレンの方へいつも引っ張られていることとなる。従って主鎖のチオフェン環は電子供与性がさらに強くなり、その結果、高い導電性を有する高分子となるとともに、光による電荷分離が起き易くなる。

また、本発明の導電性共重合高分子においては、3次元的に架橋するので機械的強度や耐光性に優れた導電性重合体となるものがある。

これらの本発明の導電性重合体を使用して有機太陽電池とすれば、機械的強度や耐光性に優れ、しかも光変換効率の高い有機太陽電池を提供することが可能となる。

【発明を実施するための最良の形態】

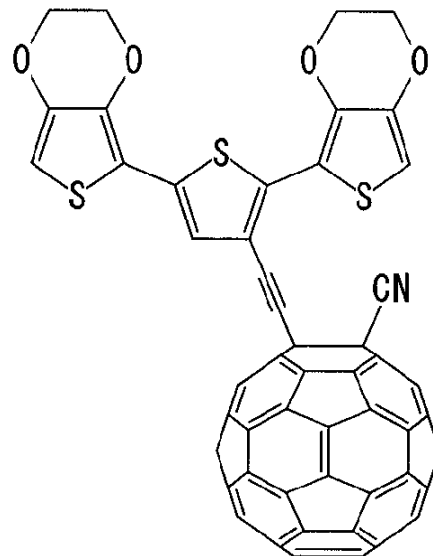
【0021】

(第1の実施形態)

本発明の第1の実施形態として、主鎖が重合度(繰返し数)3のチオフェンオリゴマーの側鎖に、シアノ化フラレン基が3重結合してなる単量体の重合体からなる導電性重合体をあげる。この導電性重合体の基となる単量体の構造式を化1に示す。

【0022】

【化1】



【0023】

化1に示すように、この導電性重合体は主鎖が電子供与性が高い共役性のチオフェン環であり、側鎖には高電子受容性が高いシアノ化フラレン基を使用している。

この導電性重合体では、分子内の所定の位置にシアノ化フラレンが共有結合しており、その高い電子受容性のために主鎖のチオフェン環の電子はシアノ化フラレンの方へいつも引っ張られていることとなる。従って主鎖のチオフェン環は電子供与性がさらに強くなり、その結果、高い導電性を有する高分子となるとともに、光による電荷分離が起き易

10

20

30

40

50

くなる。

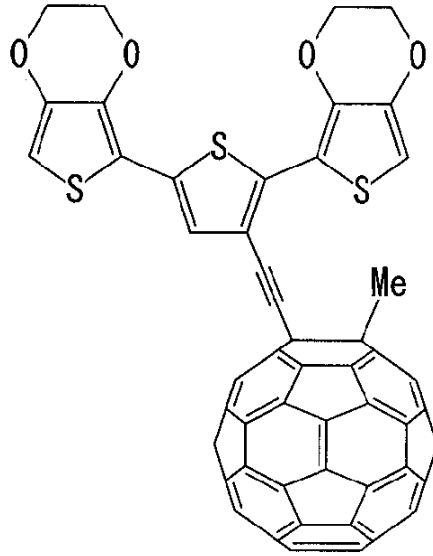
【0024】

(第2の実施形態)

本発明の第2の実施形態として、主鎖が重合度(繰返し数)3のチオフェンオリゴマーの側鎖に、メチル化フラレン基が3重結合してなる単量体の重合体からなる導電性重合体をあげる。この導電性重合体の基となる単量体の構造式を化2に示す。

【0025】

【化2】



10

20

【0026】

この導電性重合体では、分子内の所定の位置にメチル化フラレンが共有結合しており、その高い電子受容性のために主鎖のチオフェン環の電子はメチル化フラレンの方へいつも引っ張られていることとなる。従って主鎖のチオフェン環は電子供与性がさらに強くなり、その結果、高い導電性を有する重合体となるとともに、光による電荷分離が起き易くなる。

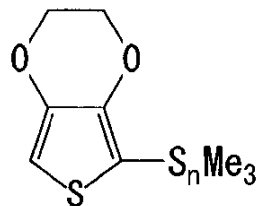
【0027】

次に、この第1の実施形態および第2の実施形態に係わる導電性重合体の製造方法について説明する。

まず、化3に示すチオフェン誘導体をパラジウム触媒存在下で2,3,5-トリプロモチオフェンとカップリングさせることにより、化4に示すプロモターチオフェン誘導体を合成する。

【0028】

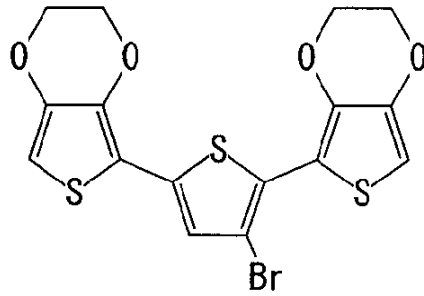
【化3】



40

【0029】

【化4】



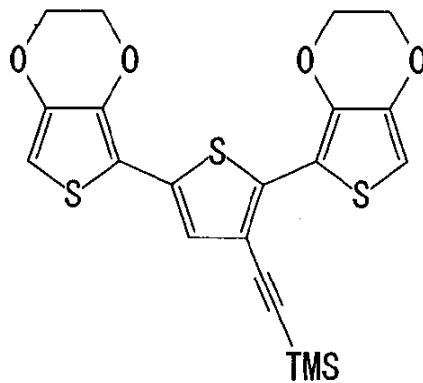
10

【0030】

次に、得られたプロモターチオフェン誘導体にトリメチルシリアルアセチレンをパラジウムと銅の触媒下でカップリングさせ、化5に示すアセチレン誘導体を合成する。

【0031】

【化5】



20

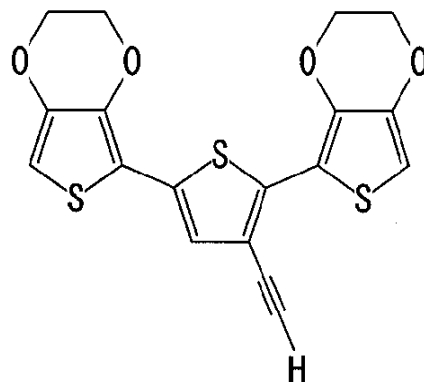
【0032】

次に、得られたアセチレン誘導体にテトラブチルアンモニウムフルオライドを作用させることによって脱トリメチルシリル化を行い、化6に示すエチニルターチオフェンを合成する。

30

【0033】

【化6】



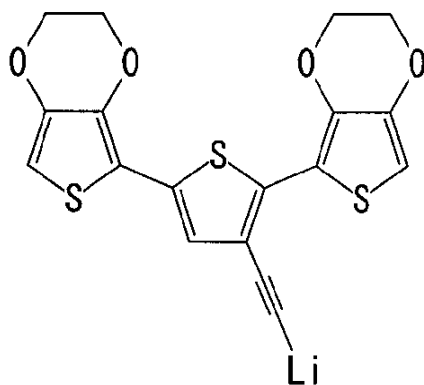
40

【0034】

次に、得られたエチニルターチオフェンをn-ブチルリチウムによってリチオ化して、化7に示すリチウムアセチリドとする。

【0035】

【化 7】



10

【0036】

さらに、オルトジクロロベンゼン中に C_{60} を溶解させた溶液中に、化 6 に示すエチルターチオフェンから発生させた化 7 に示すリチウムアセチドを求核付加させて、化 8 に示す黒緑色のフラーレンアニオンを形成した後、求電子剤としてトシルシアニドを作用させることにより、化 9 に示すターチオフェン - C_{60} 連結化合物を合成する。

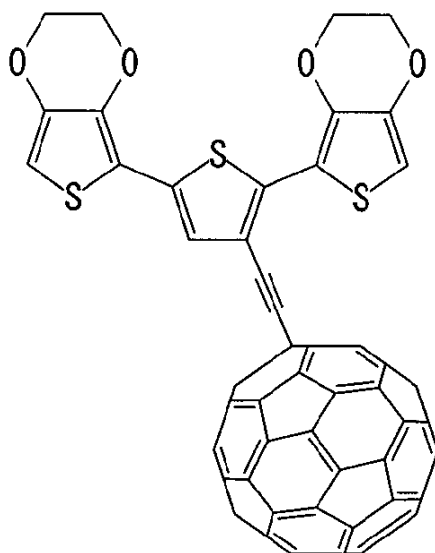
ここでトシルシアニドに替えて求電子剤としてヨウ化メチルを作用させると、化 10 に示すターチオフェン - C_{60} 連結化合物が得られる。

このような C_{60} 連結化合物の構造は、 1H 及び ^{13}C NMR (核磁気共鳴)、UV - vis (紫外 - 可視吸収スペクトル)、MS (質量分析) 等の各種スペクトルを解析することにより決定することができる。

20

【0037】

【化 8】

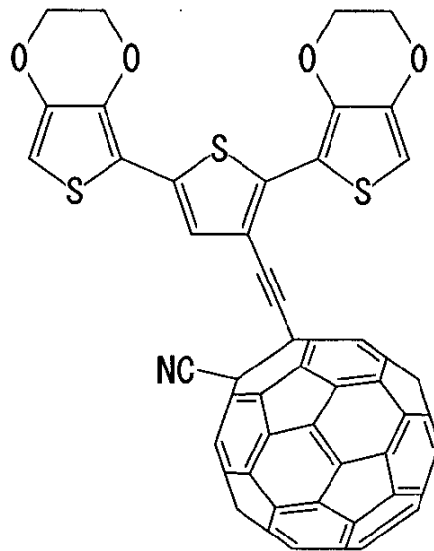


30

【0038】

40

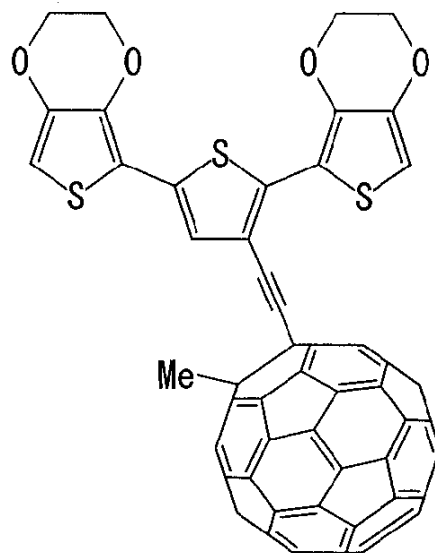
【化 9】



10

【0039】

【化 10】



20

30

【0040】

このようにして得られたチオフェン-C₆₀連結化合物からなる単量体を重合反応させて、目的とする導電性重合体とする。重合方法としては、単量体に各種の方法でエネルギーを付与して重合反応を促進する方法が利用できる。具体的には電気化学的プロセスを利用した電解重合法、光照射を行う光重合法の他、プラズマ重合法やマイクロ波重合法

40

【0041】

次に、上記のようにして得られた導電性重合体を活性層として使用する有機太陽電池について説明する。

本発明の有機太陽電池は、本発明により得られたチオフェン環とシアノ化フラレン基もしくはメチル化フラレン基からなる導電性重合体を活性層として使用し、電子供与体層とヘテロ接合させたものを基本とする。本発明の有機太陽電池 8 の断面構造の一例を図 1 に示す。

透明基板 1 は石英やガラス等の透明体でできたものが利用できる。透明基板 1 の上に ITO (Indium Tin Oxide: インジウム酸化物にスズをドーピングしたもの) など光透過性の透

50

明電極 2 と、電子供与体層 3 となるポリチオフェンなどの導電性膜と、この導電性膜とヘテロ接合を形成する本発明の導電性重合体からなる活性層 4 と、LiF 層 5 と Al 電極 6 などからなる対向電極とが、この順に積層されていることが望ましい。

透明電極 2 は有機太陽電池全体を支持する透明基板 1 と共に、光を電子供与体層 3 まで透過させるためのものであり、透明でかつ発生した電流を外部に取り出すための導電体をなすものである。透明電極 2 としては、前記 ITO の他に金属酸化物の薄膜又は金、銀、白金、ニッケルなどの金属の薄膜からなってもよい。透明電極の形成工程では、それを基板上に形成するのが一般的であり、前述した ITO などの電極材料を基板上に蒸着やスパッタリング等の手法を用いて製膜する。

【0042】

電子供与体層 3 は電子供与性を有しており、さらには共役電子系を含む P 型の導電性重合体から形成されていることが望ましい。その好ましい具体例を幾つか挙げると、先のポリチオフェンの他に、ポリビニルカルバゾール、ポリ(p-フェニレン)-ビニレン、ポリアニリン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリフルオレン、ポリパラフェニレン、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ〔2-メトキシ-5-(2'-エチルヘクソキシ)-p-フェニレン〕-ビニレン、ポリ〔2-メトキシ-5-(2'-エチルヘクソキシ)-1,4-パラフェニレンビニレン〕、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ジヘプチロキシ-1,4-フェニレン)、ポリフェニレン、ポリ(p-フェニレン)、ポリエチレンオキシド、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(ビニルアルコール)などから選ばれた少なくとも1種、或いはこれらの少なくとも1種の構成単量体の誘導体からなるポリマーがある。なお、この導電性重合体には、その導電性を制御するために硫酸根等をはじめ公知のドーパントが添加されていてもよい。

【0043】

活性層 4 には本発明になる主鎖に電子供与性が高い共役性のチオフェン環を配し、側鎖には電子受容性が高い高電子受容性のシアノ化フラーレン基もしくはメチル化フラーレン基を使用した単量体の重合体からなる導電性重合体を使用する。重合体に含まれるフラーレン類としては、C₆₀、C₇₀、C₈₄等いずれでもかまわない。

電子供与体層 3 及び活性層 4 の厚さはいずれも 1 ~ 50 nm、好ましくは 5 ~ 20 nm あればよい。

【0044】

本発明の有機太陽電池 8 では、電子供与体層 3 と活性層 4 とがヘテロ接合したものを、透明電極 2 と対向電極とで挟んだ構造とする。対向電極は導電性重合体と完全なオーミック接合を得るための LiF 層 5 と外部リードの接続が容易な Al 電極 6 とから構成するのが好ましい。

この対向電極は、LiF/Al の他に、たとえば ITO などの酸化物やマグネシウム、インジウムなどの金属、またはこれらの2種以上の金属からなる合金で構成され、蒸着やスパッタリング、電子銃、電解メッキなどの手法を用いて前記活性層 4 上に薄膜として形成することができる。

【0045】

なお、活性層として使用できる導電性重合体として、チオフェン環が主鎖として連結しシアノ化フラーレン基を側鎖に連結した重合体と、チオフェン環が主鎖として連結しメチル化フラーレン基を側鎖に連結した重合体を示したが、その他にも化 11 から化 14 に示す構造式の単量体の重合体、あるいはこれら化 11 から化 14 の単量体に化 1 および化 2 の単量体を含む単量体の共重合体も使用することもできる。

【0046】

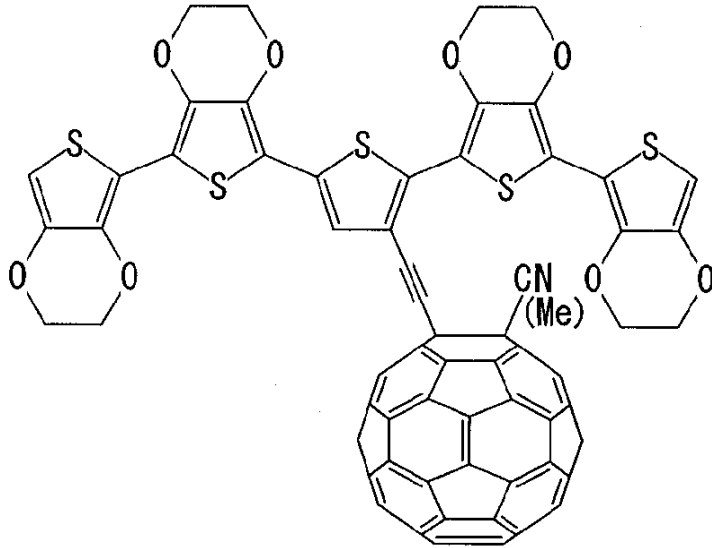
10

20

30

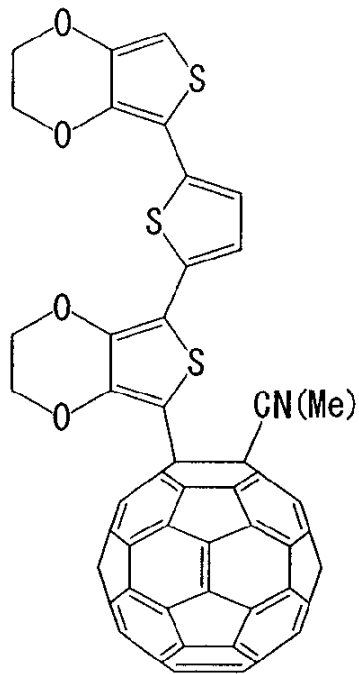
40

【化 1 1】



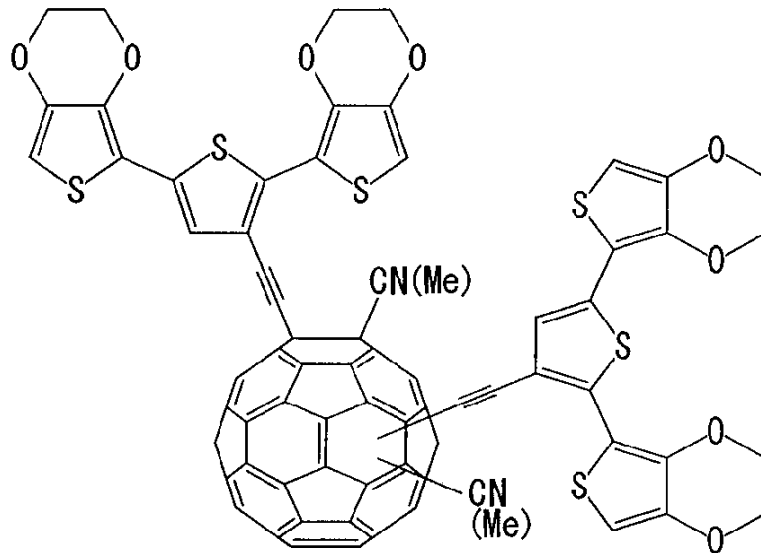
【 0 0 4 7】

【化 1 2】



【 0 0 4 8】

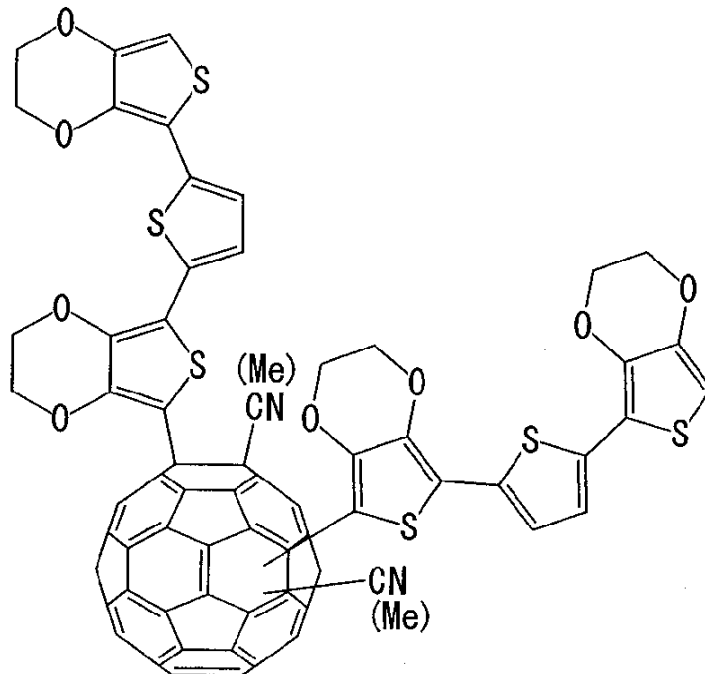
【化13】



10

【0049】

【化14】



20

30

【0050】

化11に示す単量体は、主鎖が重合度（繰返し数）5のチオフェンオリゴマーの側鎖に、シアノ化フラレン基が3重結合してなる単量体の重合体である。この単量体を重合して導電性重合体とする。

40

なお、シアノ基に替えてメチル基を付加したものであっても良い。

【0051】

次に化12に示す単量体は、主鎖が重合度（繰返し数）3のチオフェンオリゴマーの側鎖に、シアノ化フラレン基が単重結合してなる単量体である。この単量体を重合して導電性重合体とする。シアノ基に替えてメチル基を付加したものであっても良い。

【0052】

化13に示す単量体は、主鎖が重合度（繰返し数）3のチオフェンオリゴマー2個の側鎖に、2個のシアノ基もしくはメチル基を有するシアノ化フラレン基もしくはメチル化

50

フラーレン基 1 個が 3 重結合してなる単量体である。この単量体を重合して導電性重合体とする。

この導電性重合体においては、主鎖が 2 本あるので 3 次元的に架橋できる利点があり、機械的強度の向上や光照射に耐えうるほどの耐候性の向上等の効果を発揮するものとなる。

【 0 0 5 3 】

化 1 4 に示す単量体は、主鎖が重合度（繰返し数）3 のチオフェンオリゴマー 2 個の側鎖に、2 個のシアノ基もしくはメチル基を有するシアノ化フラーレン基もしくはメチル化フラーレン基 1 個が単重結合してなる単量体である。この単量体を重合して導電性重合体とする。

10

この導電性重合体においても、主鎖が 2 本あるので 3 次元的に架橋できる利点があり、機械的強度の向上や光照射に耐えうるほどの耐候性の向上等の効果を発揮するものとなる。

【 0 0 5 4 】

本発明の有機太陽電池においては、先に掲げた化 1、化 2、および化 1 1 から化 1 4 の 6 種類の単量体のうち、少なくとも 2 種類の単量体を共重合して得られる共重合体も利用することができる。これらの共重合体も主鎖に電子供与性が高いパイ共役性のチオフェン環を配し、側鎖には電子受容性が高い高電子受容性のシアノ化フラーレン基もしくはメチル化フラーレン基を使用している。その結果、高い導電性を有する重合体となるとともに、光による電荷分離が起き易くなる。

20

例えば、化 1 に示す主鎖が重合度（繰返し数）3 のチオフェンオリゴマーで、その側鎖にシアノ化フラーレン基が 3 重結合してなる単量体と、化 1 3 に示す主鎖が重合度（繰返し数）3 のチオフェンオリゴマー 2 個で、その側鎖にシアノ基 2 個を有するシアノ化フラーレン基 1 個が 3 重結合してなる単量体を共重合させて得た導電性共重合体を挙げることができる。

特に、1 付加体の単量体を主原料とし、これに 2 付加体の単量体を加えて共重合させた導電性共重合体は、主鎖が 3 次元的に架橋するため機械的強度が一段と向上する利点を有する。

【 0 0 5 5 】

本発明の導電性重合体は、その高性能な導電性や電荷分離能等の特性を生かして、有機太陽電池の他に、有機トランジスタ（TR）、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子や有機固体電解コンデンサ等に利用することができる。

30

次に、本発明の導電性重合体を有機トランジスタの活性層に利用した例を示す。

図 2 は有機トランジスタ 1 0 - 1 の構造を示す断面図の一例である。ITO（Indium Tin Oxide）等の電極 1 2 を形成したガラス基板 1 1 上にシリコン酸化膜やアルミニウム酸化膜等の絶縁膜 1 3 を熱酸化法や CVD 又はスパッタ法を用いて形成する。次いで金や白金等のソース電極 1 4 とドレイン電極 1 5 を形成し、次いで本発明の導電性重合体である、例えばシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体 1 6 を、スピンコート及び電解重合法を利用して形成する。

また、逆にシリコンやガラスの基板上に先のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体を形成し、金や白金のソース電極とドレイン電極を形成し、次いでシリコン酸化膜やシリコン窒化膜又は酸化アルミニウム等のゲート絶縁膜を形成し、次いでゲート電極を形成して有機トランジスタとすることもできる。

40

これらの有機トランジスタは、その高い導電性から大きな電子移動度を得ることができ、トランジスタとしての動作スピードを向上させることができる。

【 0 0 5 6 】

図 3 から図 5 に有機トランジスタの他の構造例を断面図で示す。

図 3 に示す有機トランジスタ 1 0 - 2 は本発明の導電性重合体を活性層に使用した有機トランジスタの他の構造例を示す断面図であって、本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体 1 6 とチオフェン重合体 1 7 とのヘテロ接

50

合構造としたものである。

【 0 0 5 7 】

図 4 に示す有機トランジスタ 1 0 - 3 は本発明の導電性重合体を活性層に使用した有機トランジスタの他の構造例を示す断面図であって、ガラス基板 1 1 上にシリコン酸化膜やアルミニウム酸化膜等の絶縁膜 1 3 を形成し、該絶縁膜 1 3 上に本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体 1 6 を積層し、その上にソース電極 1 4 とドレイン電極 1 5 を形成したものである。

さらに、図 5 に示す有機トランジスタ 1 0 - 4 は本発明の導電性重合体を活性層に使用した有機トランジスタの別の構造例を示す断面図であって、図 4 において絶縁膜 1 3 上に直接本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体 1 6 を載置したのに替えて、絶縁膜 1 3 上に本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体 1 6 とチオフェン重合体 1 7 とのヘテロ接合構造を載置した構造としたものである。

10

【 0 0 5 8 】

次に、本発明の導電性重合体を利用した有機エレクトロルミネッセンス (E L) 素子の構造例を示す。

図 6 は本発明の導電性重合体をホール注入層に利用した有機 E L 素子の一例を示す断面図である。ITO などの透明電極 2 2 を形成したガラス基板 2 1 の上に、ホール注入層 2 6 として本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体を電解重合法等により形成し、次いで電子輸送層 2 7 としてアルミキノリノール錯体 (A l q) を積層した後、仕事関数の低い M g A g 合金層 2 4 や L i F 層を形成し、接続用の A l 等の金属からなる対向電極 2 5 を形成して有機 E L 素子 2 0 - 1 としたものである。

20

【 0 0 5 9 】

図 7 は、本発明の導電性重合体を利用した有機 E L 素子の他の構造例を示す断面図である。図 7 に示す有機 E L 素子 2 0 - 2 の例では、図 6 において絶縁膜 1 3 上に直接ホール注入層 2 6 を形成するのに替えて、絶縁膜 1 3 上にチオフェン重合体 2 8 を介してホール注入層 2 6 を形成し、チオフェン重合体と本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体とのヘテロ接合構造としたものである。

【 0 0 6 0 】

次に、本発明の導電性重合体を利用した有機固体電解コンデンサの構造例を示す。

図 8 は、陰極導電層として本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体を利用した有機固体電解コンデンサの構造例を示す断面図である。

30

陽極としてはタンタル (T a) の多孔質焼結体 3 1 を使用し、T a の多孔質焼結体 3 1 を酸化処理して表面に誘電体層となるタンタル酸化膜 (T a ₂ O ₅) 3 2 を形成する。T a の多孔質焼結体 3 1 中に陽極リードを埋設し、陰極導電層 3 3 として本発明のシアノ化フラーレンもしくはメチル化フラーレンを含むチオフェン環重合体を充填した後、カーボン層 3 4 及び銀ペーストを使用した A g 電極 3 5 を形成し、陰極リードを取り付けて有機固体電解コンデンサ 3 0 とする。

40

なお、陽極金属としてタンタル (T a) の代わりにニオブ (N b) を用いても良い。

【実施例】

【 0 0 6 1 】

(実施例 1)

まず、化 3 に示すチオフェン誘導体をパラジウム触媒存在下で 2,3,5-トリプロモチオフェンとカップリングさせることにより、プロモターチオフェン誘導体を合成した。

【 0 0 6 2 】

次に、得られたプロモターチオフェン誘導体にトリメチルシリアルアセチレンをパラジウムと銅の触媒下でカップリングさせ、アセチレン誘導体を合成した。

次に、得られたアセチレン誘導体にテトラブチルアンモニウムフルオリドを作用させ

50

ることによって脱トリメチルシリル化を行い、エチニルタ - チオフェンを合成した。

【0063】

次に、得られたエチニルタ - チオフェンを *n* - ブチルリチウムによってリチオ化して、リチウムアセチリドとした。

さらに、オルトジクロロベンゼン中に C_{60} を溶解させた溶液中に、前記エチニルタ - チオフェンから発生させたりチウムアセチリドを求核付加させて、フラーレンアニオンを形成した後、求電子剤としてトシルシアニドを作用させることにより、ターチオフェン - C_{60} 連結化合物を合成した。

このようにして得られた C_{60} 連結化合物につき、 1H -NMR、MS、IR及びUV-visを測定した。 1H -NMRのスペクトル図を図9に、MSのスペクトル図を図10に、IRのスペクトル図を図11に、さらにUV-visの吸収スペクトル図を図12に示す。

10

図9と図13においてピークの同定は類似化合物との比較、化学シフト、ピークの相対的な高さを参考にして同定した。

図9において、3.98, 4.10 (/ ppm) のピークは、エチレンジオキシ基の CH_2 によるピークである。6.05, 6.06 (/ ppm) のピークは、エチレンジオキシチオフェンの - 位のプロトンによるピークである。また、7.49 (/ ppm) のピークは、真ん中のチオフェンの - 位のプロトンによるピークである。

図10においては、1133 (m/z) に $C_{79}H_{11}NO_4S_3$ のピークが認められる。

20

図11において、2219 (cm^{-1}) のピークは、シアノ基による吸収である。

図12において、10倍に拡大した曲線を見ると697 (nm) の位置にピークが認められる。

これらの結果から、得られた C_{60} 連結化合物は重合度が3のチオフェンオリゴマーの側鎖に1個のシアノ基を付加したシアノ化フラーレンが3重結合した構造の単量体であると同定することができた。

さらに、このようにして得られたターチオフェン - C_{60} 連結化合物単量体を電解重合して導電性重合体を得た。

【0064】

(実施例2)

30

実施例1において求電子剤としてトシルシアニドを作用させる代わりに、ヨウ化メチルを作用させてターチオフェン - C_{60} 連結化合物の単量体を合成した。

このようにして得られた C_{60} 連結化合物の単量体につき、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、MS、IR、UV-vis及びサイクリックボルタンメトリーを測定した。サイクリックボルタンメトリーは、オルトジクロロベンゼン中でサイクリックボルタンメトリーにより酸化還元電位 (CV) を測定した。

この化合物の 1H -NMRのスペクトル図を図13に、 ^{13}C -NMRのスペクトル図を図14に、MSのスペクトル図を図15に、IRのスペクトル図を図16に、UV-visの吸収スペクトル図を図17に、さらにサイクリックボルタンメトリーのチャートを図18に示す。

40

図14においてもピークの同定は類似化合物との比較、化学シフト、ピークの相対的な高さを参考にして同定した。

図13において、3.34 (/ ppm) のピークはメチル基のピークである。3.92, 4.03 (/ ppm) のピークはエチレンジオキシ基の CH_2 によるピークである。また、6.03, 6.13 (/ ppm) のピークは、エチレンジオキシチオフェンの - 位のプロトンによるピークである。また、7.35 (/ ppm) のピークは、真ん中のチオフェンの - 位のプロトンによるピークである。

図14において、炭素の三重結合を示す93.22と82.83 (/ ppm) のピークが認められる。

図15においては、1122 (m/z) に $C_{79}H_{14}O_4S_3$ のピークが認められる

50

。 図 16 において、 $2328 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ のピークは、アセチレン結合による吸収である。

。 図 17 において、10 倍に拡大した曲線を見ると 704 (nm) の位置にピークが認められる。

図 18 において、 -1.14 , -1.53 , -2.08 V に可逆的な還元波と、 $+0.49 \text{ V}$ に非可逆的な酸化波を示している。

これらの結果から、得られた C_{60} 連結化合物は重合度が 3 のチオフェンオリゴマーの側鎖に 1 個のメチル基を付加したメチル化フラレンが 3 重結合によって結ばれた構造の単量体であると同定することができた。

10

【0065】

さらに上記ターチオフェン- C_{60} 連結化合物単量体を電解重合法を用いて重合した。この重合体についてもサイクリックボルタンメトリーを測定した。結果を図 19 及び図 20 に示す。図 19 に示すように -0.98 , -1.44 , -1.94 V に可逆な還元波と、 $+0.20 \text{ V}$ に非可逆な酸化波を示した。掃引測定を繰り返したところ、図 20 に示すように酸化側及び C_{60} 部分の還元波ともに電流量が増加した。これは電極上で電解重合が起こっていることを示している。

【0066】

(実施例 3)

実施例 1 で得られた本発明の導電性重合体を使用した有機太陽電池を作成した。

20

まず、ITO からなる透明電極 2 を形成したガラス製の透明基板 1 上に電子供与体層 3 として PEDOT (ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)-ポリ(スチレンスルフォネート)) をスピンコートした。次いで、化 1 に示す単量体をアセトニトリルに溶解し、該溶液中に上記 PEDOT 膜を形成した基板と白金対向電極及び飽和カロメル参考電極を浸漬した。各電極及び基板をポテンシオスタットに接続し、1 V の電位を 10 秒間印加することにより透明基板の ITO 透明電極表面の PEDOT 膜上で電解重合を起こさせて、シアノ化フラレン基を含むチオフェン環重合体からなる導電性重合体の薄膜を形成して活性層 4 とし、その上に LiF 層 5 と Al 電極 6 からなる対向電極を形成して、図 1 に示す断面構造を有する素子を形成した。

透明電極側から光を照射すると、Al 電極と透明電極との間に電流が高効率で流れ、有機太陽電池が構成されていることが判った。

30

【0067】

本発明では、シアノ化フラレン基もしくはメチル化フラレン基を含むチオフェン環誘導体を用いるが、これら二つの誘導体を比較すると、電子受容性の強さからシアノ化フラレン基を側鎖に有するチオフェン環誘導体を用いる方が、メチル化フラレン基を側鎖に有するチオフェン環誘導体よりも電荷分離性が高く、高い導電性を有する重合体となるとともに、光による電荷分離能も高い値を示す。

【0068】

(実施例 4)

実施例 1 で得られた C_{60} フラレンが結合したターチオフェン- C_{60} 連結化合物を使用して図 21 に示す構造の有機太陽電池を作成した。

40

まず、実施例 1 で得られたターチオフェン- C_{60} 連結化合物を、テトラブチルアンモニウムパークロレートが 0.1 M の濃度で溶解しているオルトジクロロベンゼンに、濃度が 0.1 mM となるように溶解させた。次いで当該溶液を電気化学セルに注ぎ、ガラス基板 41 上に ITO 膜 42 を成膜して得た ITO 電極を作用電極とし、白金線を対向電極とし、銀/塩化銀電極を参照電極として、電位 1 V で 1 時間、ターチオフェン誘導体を電解重合して、ITO 膜上に重合体の薄膜 43 を得た。この ITO 膜 42 と重合体の薄膜 43 とからなる電極を ITO 電極と呼ぶ。

当該 ITO 電極に O (オー) リング 47 を介して表面に白金 45 をスパッタしたガラス基板 (以降、単に白金電極と呼ぶ) を載せ、ITO 電極と白金電極との間に濃度 1 M の K

50

C1溶液46を満たし、図21に示す構造の有機太陽電池を形成した。ITO電極と白金電極を電流計(ケイスレー製;リモートソースメーター6430)48に接続し、光源(ホヤショット製;HLS100UM)によりITO電極を通して光を照射したところ、100nAの電流が観測された。光の照射をやめると電流は流れなくなった。この電流測定結果を図22に示す。

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】本発明の有機太陽電池の断面構造の一例を示す図である。

【図2】有機トランジスタの構造の一例を示す断面図である。

【図3】有機トランジスタの他の構造の例を示す断面図である。

10

【図4】有機トランジスタの別の構造の例を示す断面図である。

【図5】有機トランジスタのさらに別の構造の例を示す断面図である。

【図6】有機エレクトロルミネッセンスの構造の一例を示す断面図である。

【図7】有機エレクトロルミネッセンスの他の構造の例を示す断面図である。

【図8】有機電解固体コンデンサの構造の一例を示す断面図である。

【図9】第1の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体の ^1H -NMRのスペクトル図である。

【図10】第1の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のMSスペクトル図である。

【図11】第1の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のIRスペクトル図である。

20

【図12】第1の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のUV-visスペクトル図である。

【図13】第2の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体の ^1H -NMRのスペクトル図である。

【図14】第2の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体の ^{13}C -NMRのスペクトル図である。

【図15】第2の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のMSスペクトル図である。

【図16】第2の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のIRスペクトル図である。

30

【図17】第2の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のUV-visスペクトル図である。

【図18】第2の実施形態に係わる導電性重合体を構成する単量体のサイクリックボルタンメトリーを示す図である。

【図19】第2の実施形態に係わる導電性重合体のサイクリックボルタンメトリーを示す別の図である。

【図20】第2の実施形態に係わる導電性重合体のサイクリックボルタンメトリーを示す別の図である。

【図21】第4の実施例に係わる有機太陽電池の断面構造を示す図である。

40

【図22】第4の実施例に係わる有機太陽電池の電流測定結果を示す図である。

【符号の説明】

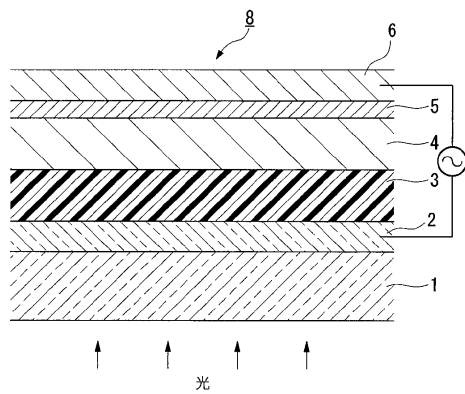
【0070】

1・・・透明基板、2・・・透明電極、3・・・電子供与体層、4・・・活性層、5・・・LiF層、6・・・Al電極、8・・・有機太陽電池、10-1,10-2,10-3,10-4・・・有機トランジスタ、13・・・絶縁膜、16・・・チオフェン環重合体、17・・・チオフェン重合体、20-1,20-2・・・有機エレクトロルミネッセンス素子、22・・・透明電極、26・・・ホール注入層、27・・・電子輸送層、28・・・チオフェン重合体、30・・・有機固体電解コンデンサ、3

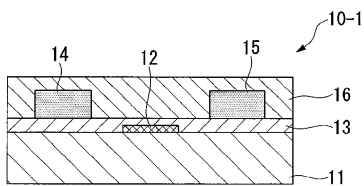
50

1 タンタル多孔質焼結体、 3 2 タンタル酸化膜、 3 3
・ 陰極導電層

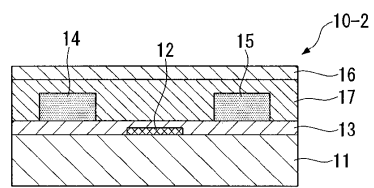
【図 1】



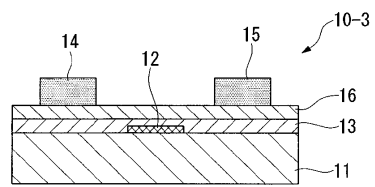
【図 2】



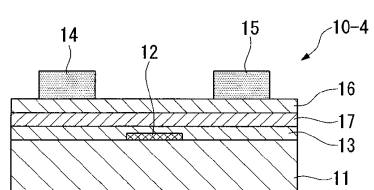
【図 3】



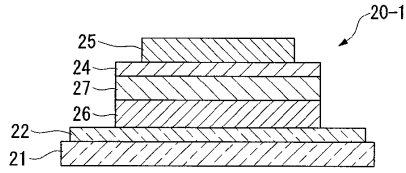
【図 4】



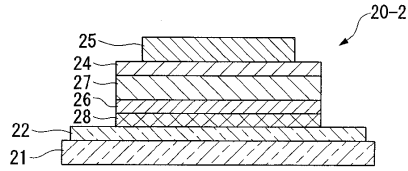
【図 5】



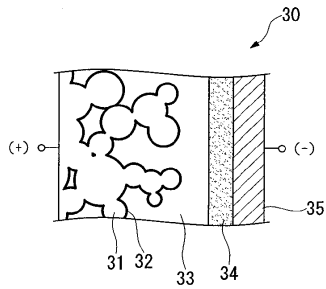
【 図 6 】



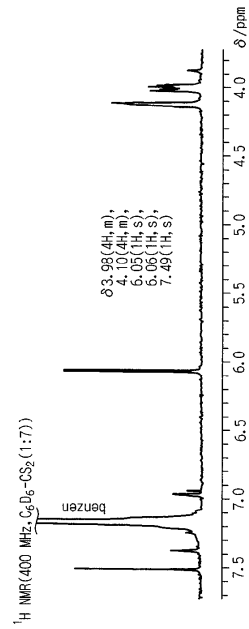
【 図 7 】



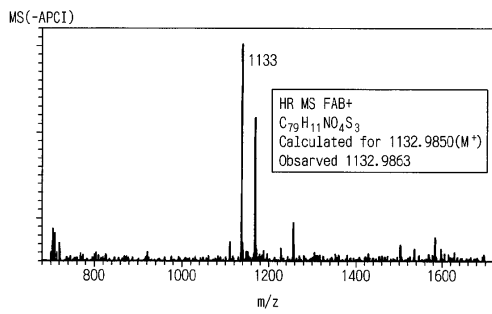
【 図 8 】



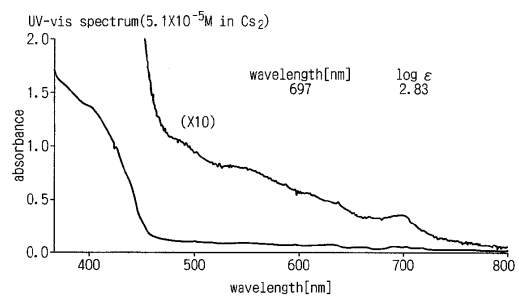
【 図 9 】



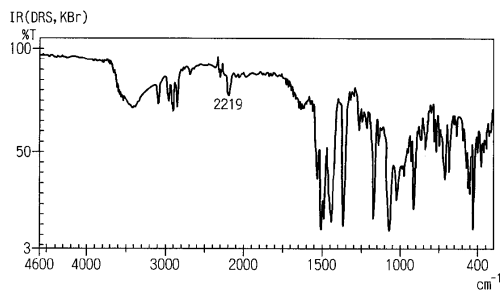
【 図 10 】



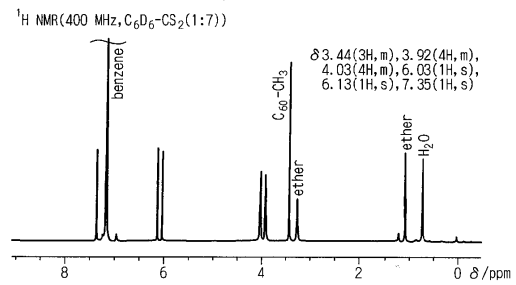
【 図 12 】



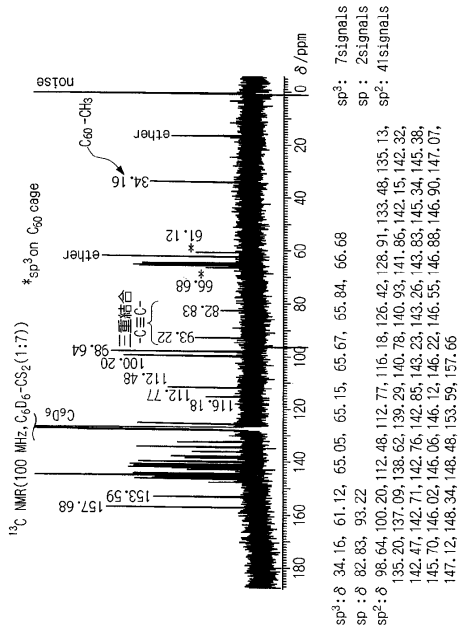
【 図 11 】



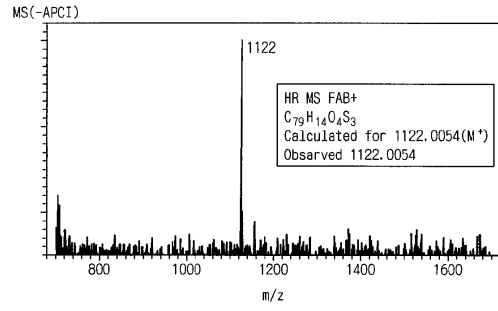
【 図 13 】



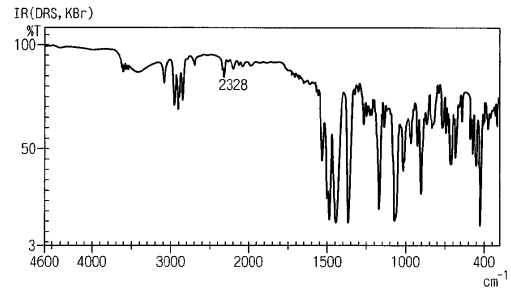
【 14 】



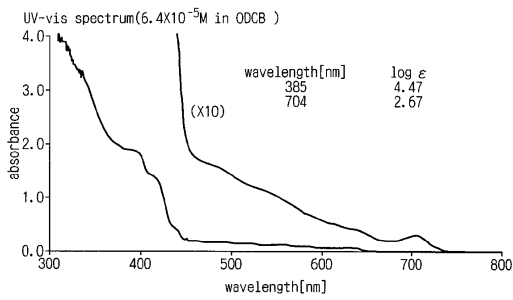
【 15 】



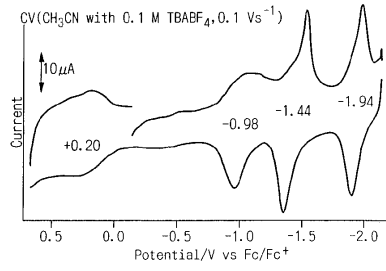
【 16 】



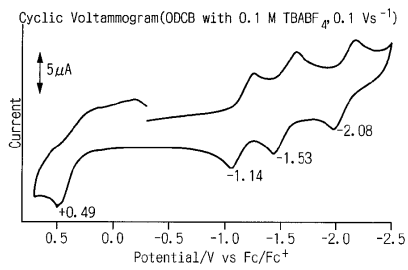
【 17 】



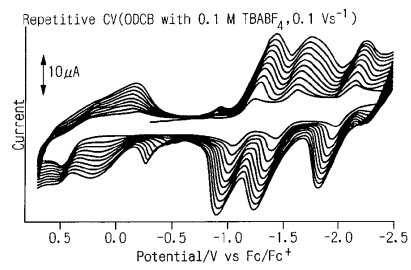
【 19 】



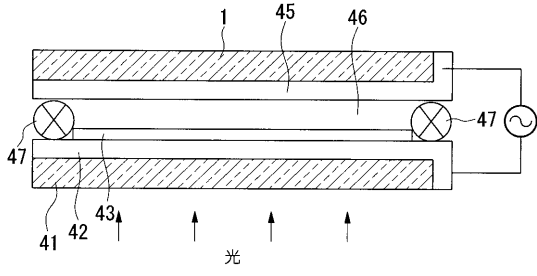
【 18 】



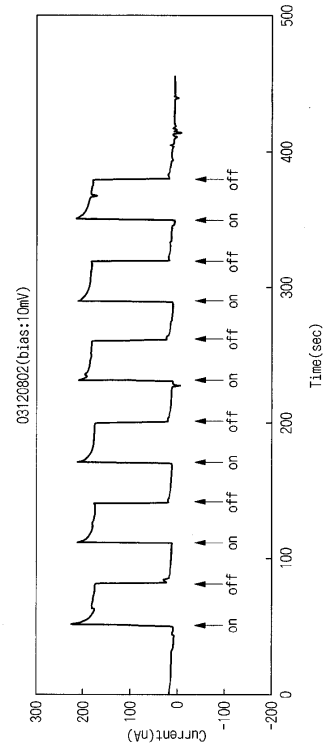
【 20 】



【 2 1 】



【 2 2 】



フロントページの続き

- (73)特許権者 000116024
ローム株式会社
京都府京都市右京区西院溝崎町2 1 番地
- (74)代理人 100064908
弁理士 志賀 正武
- (74)代理人 100108453
弁理士 村山 靖彦
- (72)発明者 村田 靖次郎
京都府京都市左京区吉田本町3 6 の1 番地 京都大学内
- (72)発明者 小松 紘一
京都府京都市左京区吉田本町3 6 の1 番地 京都大学内
- (72)発明者 山崎 鉄也
京都府京都市左京区吉田本町3 6 の1 番地 京都大学内
- (72)発明者 藤田 静雄
京都府京都市左京区吉田本町3 6 の1 番地 京都大学内

審査官 阪野 誠司

- (56)参考文献 特開平0 8 - 2 2 2 2 8 1 (J P , A)
特開平0 9 - 0 7 4 2 1 6 (J P , A)
特開平0 9 - 1 8 8 7 2 6 (J P , A)
特開平0 9 - 2 4 6 5 8 0 (J P , A)
特開2 0 0 4 - 2 3 1 9 5 8 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)
C 0 8 G 6 1 / 0 0