

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5605604号
(P5605604)

(45) 発行日 平成26年10月15日(2014.10.15)

(24) 登録日 平成26年9月5日(2014.9.5)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 L 51/46 (2006.01) HO 1 L 31/04 1 5 4 C
 HO 1 L 31/04 1 6 6

請求項の数 11 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2010-14573 (P2010-14573)	(73) 特許権者	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町四丁目1番8号
(22) 出願日	平成22年1月26日(2010.1.26)	(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(65) 公開番号	特開2011-154822 (P2011-154822A)	(74) 代理人	100092783 弁理士 小林 浩
(43) 公開日	平成23年8月11日(2011.8.11)	(74) 代理人	100095360 弁理士 片山 英二
審査請求日	平成25年1月17日(2013.1.17)	(74) 代理人	100114409 弁理士 古橋 伸茂
		(74) 代理人	100104282 弁理士 鈴木 康仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子およびその製造方法

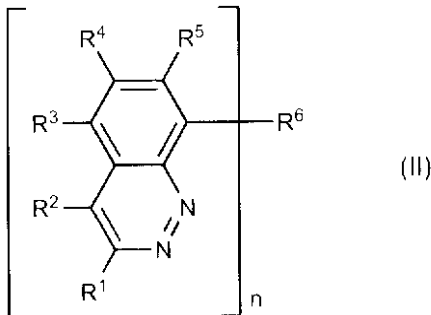
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基板上に少なくとも一方が透明である陰極と陽極とを有し、前記陰極と前記陽極の間に電子供与体と電子受容体とを含む活性層を有する光電変換素子において、

前記活性層と前記陰極との間に、下記式(II)で表わされる化合物を含む陰極バッファ層を有する光電変換素子。

【化1】



(R¹ ~ R⁵はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよいC₁ ~ C₃₀脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいC₁ ~ C₃₀アルコキシ基または置換基を有してもよい芳香族環基であり、R⁶はn個の芳香族環基を示し、nは2 ~ 4の整数を示す。)

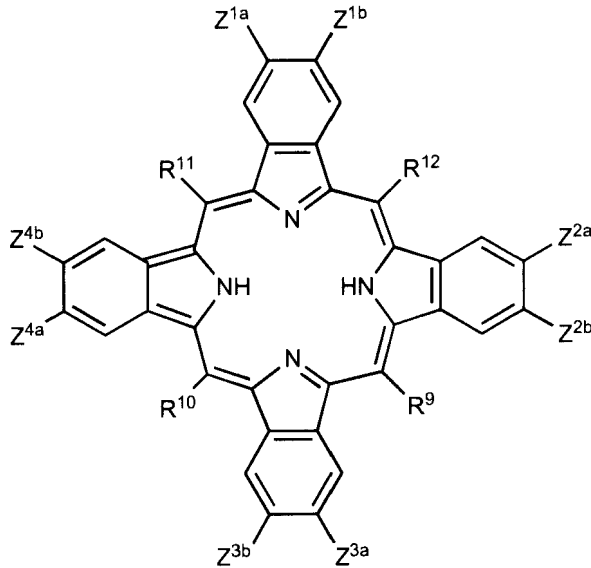
【請求項 2】

前記活性層が、前記電子供与体として共役系高分子化合物を含有する、請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

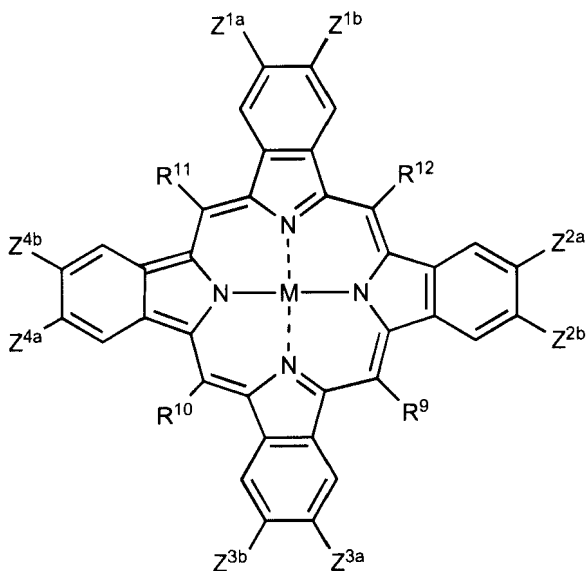
前記活性層が、前記電子供与体として下記式 (III) または (IV) で表わされるベンゾポルフィリン化合物を含有する、請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

【化 2】



10

20



30

40

(式 (III) および (IV) 中、 Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} および Z^{4b} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または 1 価の有機基であり、 Z^{1a} と Z^{1b} 、 Z^{2a} と Z^{2b} 、 Z^{3a} と Z^{3b} または Z^{4a} と Z^{4b} が結合して環を形成していてもよく； $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または 1 価の有機基であり；

M は 2 価の金属原子または 3 価以上の金属と他の原子の結合した原子団である。)

【請求項 4】

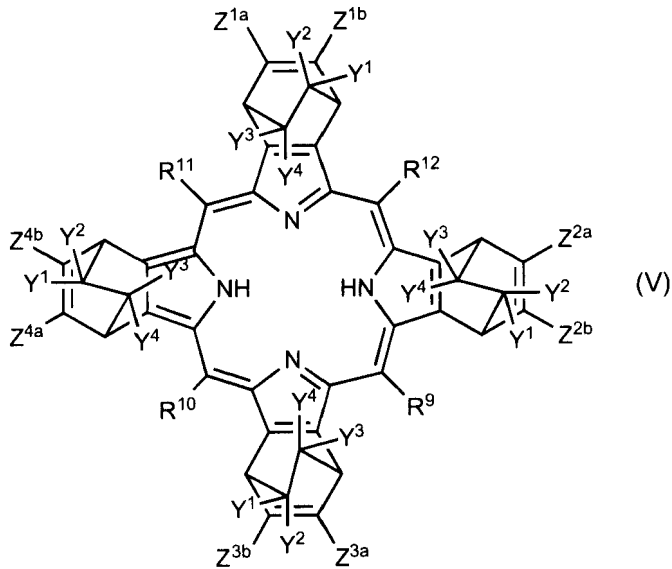
前記ベンゾポルフィリン化合物が溶解性前駆体からの熱転換により合成される、請求項 3 に記載の光電変換素子。

50

【請求項5】

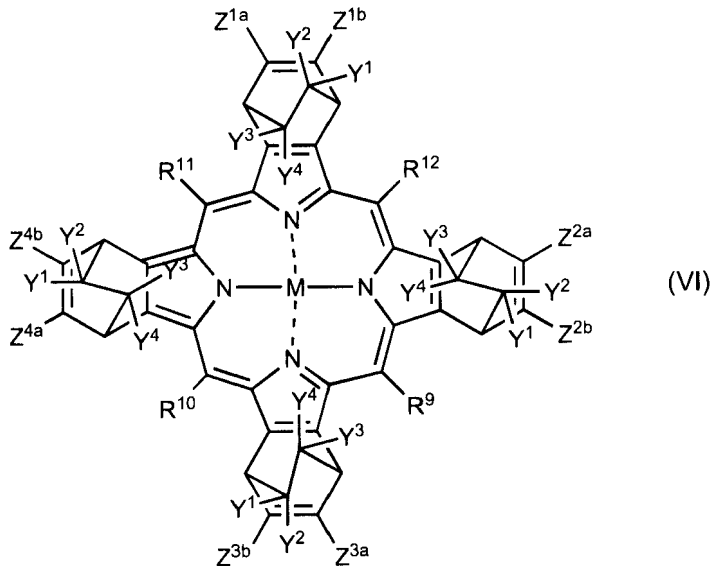
前記溶解性前駆体が下記式(V)または(VI)で表される化合物である、請求項4に記載の光電変換素子。

【化3】



10

20



30

(式(V)および(VI)中、 Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} および Z^{4b} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または1価の有機基であり、 Z^{1a} と Z^{1b} 、 Z^{2a} と Z^{2b} 、 Z^{3a} と Z^{3b} または Z^{4a} と Z^{4b} が結合して環を形成していてもよく； $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または1価の有機基であり；

40

Mは2価の金属原子または3価以上の金属と他の原子の結合した原子団であり；

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、1価の原子または原子団である。)

【請求項6】

前記活性層が、電子受容体としてフラーレンまたはフラーレン誘導体含有することを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

【請求項7】

50

前記透明基板上に、前記陽極、陽極バッファ層、前記活性層、前記陰極バッファ層および前記陰極が順に積層された構造を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記活性層が活性層 (p-層) と活性層 (n-層) と活性層 (i-層) からなる、または、活性層 (p-層) と活性層 (n-層) とからなる請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

【請求項 9】

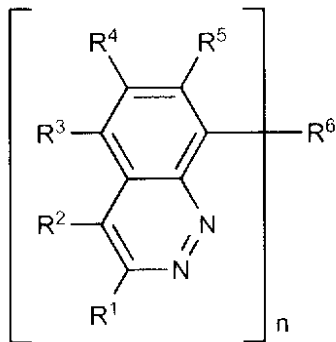
請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の光電変換素子を含む太陽電池。

【請求項 10】

透明基板上に透明陽極を設ける工程、前記透明陽極上に陽極バッファ層を設ける工程、前記陽極バッファ層上に活性層を設ける工程、前記活性層上に陰極バッファ層を設ける工程および前記陰極バッファ層上に陰極を設ける工程を含み、

前記陰極バッファ層が下記式 (II) で表わされるシリノリン骨格を有する化合物を含む光電変換素子の製造方法。

【化 4】



(II)

(R¹ ~ R⁵ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい C₁ ~ C₃₀ 脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい C₁ ~ C₃₀ アルコキシまたは置換基を有してもよい芳香族環基であり、R⁶ は n 個の芳香族環基を示し、n は 2 ~ 4 の整数を示す。)

【請求項 11】

前記活性層上に前記陰極バッファ層を設ける工程以降に、前記透明基板を 50 ~ 250 の温度範囲で、アニール処理する工程を含む、請求項 10 に記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子およびその製造方法に関し、具体的には、シリノリン骨格を有する化合物を含む陰極バッファ層を有する光電変換素子およびその製造方法に関する。さらに、本発明は、当該光電変換素子を用いた太陽電池、および、光電変換素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、多結晶シリコンを用いた太陽電池が開発され実用化されている。このような太陽電池の製造には高純度シリコンが必要であり、その製造工程は高温プロセスを要する。したがって、多結晶シリコンを用いた太陽電池を製造に要するエネルギーを考慮すると、必ずしも、省エネルギー技術への貢献度は十分に高いものとは言えない。

また、一般的な屋外の発電用途以外の太陽電池 (たとえば、可搬型の太陽電池) に要求されるプラスチック基板上への素子作製にも課題がある。

【0003】

10

20

30

40

50

さらに、光センサとしては、ファクシミリや複写機におけるイメージセンサ等において、シリコン結晶を用いた一次元センサによるスキャナーによる画像読み取り装置が実用化されているが、スキャン不要で大面積の二次元センサは実用化されていない。

【0004】

近年、上記問題点の改良のため、省エネルギーで製造が可能であり、大面積化が比較的容易な塗布プロセスが適用可能な有機材料を用いた光電変換素子を含む太陽電池の開発が行われるようになってきた。

【0005】

有機材料を用いた光電変換素子を含む太陽電池としては、色素増感型太陽電池や有機薄膜型太陽電池等がある。

色素増感型太陽電池は電解質溶液を用いた系であるため、液漏れや液中のヨウ素抜け等の問題がある。このように色素増感型太陽電池は耐久性に問題があった。

【0006】

全固体型の有機材料を用いた有機薄膜型太陽電池は、活性層の設計により、「ヘテロ接合型」と「バルクヘテロ接合型」に分類される。

【0007】

ヘテロ接合型太陽電池は、電子供与体からなる層と電子受容体からなる層を積層して、接合界面における光誘起による電荷移動を利用するものである。

C.W. Tang: Appl. Phys. Lett., 48巻, 183-185頁, 1986年(非特許文献1)では、電子供与体として銅フタロシアニンを、電子受容体としてペリレン誘導体を用いて、変換効率1%が報告されている。この他にも、電子供与体としてペンタセンやテトラセン等の縮合多環芳香族化合物が検討されており、電子受容体としては C_{60} のようなフラレーン誘導体を使用されている。

【0008】

バルクヘテロ接合型太陽電池は、電子供与体と電子受容体を適当な比率で混合して活性層とするものである。したがって、活性層が混合されているバルクヘテロ接合型太陽電池は、活性層が2層構造を形成するヘテロ接合型太陽電池とは構造が異なっている。

バルクヘテロ接合型太陽電池では、電子供与体と電子受容体の接合が混合活性層のバルク中に一様に存在し、太陽光を有効に活用することができる。このバルクヘテロ接合型素子を作製する方法として、真空蒸着により電子供与体と電子受容体を共蒸着して活性層を形成するものと、両者の混合溶液からスピコートや印刷法により塗布して形成するものがある。真空蒸着法では銅フタロシアニンと C_{60} からなる活性層が報告されており(S. Uchidaら: Appl. Phys. Lett., 84巻, 4218-4220頁, 2004年(非特許文献2))、湿式塗布法では、共役系高分子であるポリチオフェンとフラレーンの可溶性誘導体である[6,6]-フェニル C_{60} -ブチリックアシッドメチルエステル(略称: PCBM)を混合した系が代表的なものとしてあげられる(S.E. Shaheenら: Appl. Phys. Lett., 78巻, 841-843頁, 2001年(非特許文献3))。

【0009】

バルクヘテロ接合型太陽電池において、効率をさらに高めるために、活性層を、電子供与体層(活性層(p-層))、電子供与体と電子受容体の混合層(活性層(i-層))、電子受容体層(活性層(n-層))とp-i-n型の3層構造にすることも行われている(M. Hiramotoら: Appl. Phys. Lett., 58巻, 1062-1064頁, 1991年(非特許文献4))

【0010】

上記のいずれの素子構造においても、光吸収により生成した光キャリア(正孔と電子)を、電極まで効率良く輸送して高い変換効率を得るために、電極と活性層との間にバッファ層が設けられることがある。陽極との間には導電性高分子が使われることが多く、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホン酸)(略称, PEDOT:PSS)などが挙げられる(非特許文献3)。また、陰極と活性層との間には、フッ化リチウムのような無機物や(非特許文献3)、バソクプロイン(略称, BCP)(非特許文献2)が用いられている。

10

20

30

40

50

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】C.W. Tang : Appl. Phys. Lett., 48巻, 183-185頁, 1986年

【非特許文献2】S. Uchidaら : Appl. Phys. Lett., 84巻, 4218-4220頁, 2004年

【非特許文献3】S.E. Shaheenら : Appl. Phys. Lett., 78巻, 841-843頁, 2001年

【非特許文献4】M. Hiramotoら : Appl. Phys. Lett., 58巻, 1062-1064頁, 1991年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

10

有機薄膜型太陽電池では、たとえば、バソクプロインを含む陰極バッファ層が用いられていたが、当該陰極バッファ層は耐熱性に十分に高くないため、得られる太陽電池素子の安定性が低い。

また、たとえば、従来のフッ化リチウムの有機薄膜型太陽電池においては陰極バッファ層の厚さを極めて薄くすることが求められるが、このような極めて薄い薄膜を均一な厚さで成膜することは困難である。

さらに、従来の有機薄膜型太陽電池に用いられる光電変換素子の変換効率は十分に高くないものであった。

【課題を解決するための手段】

【0013】

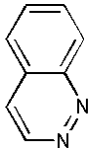
20

[1]

透明基板上に少なくとも一方が透明である陰極と陽極とを有し、陰極と陽極の間に電子供与体と電子受容体とを含む活性層を有する光電変換素子において、

活性層と陰極との間に、下記式(Ⅰ)で表わされるシンノリン骨格を有する化合物を含む陰極バッファ層を有する光電変換素子。

【化1】



(Ⅰ)

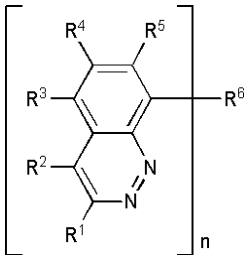
30

[2]

透明基板上に少なくとも一方が透明である陰極と陽極とを有し、陰極と陽極の間に電子供与体と電子受容体とを含む活性層を有する光電変換素子において、

活性層と陰極との間に、下記式(Ⅱ)で表わされる化合物を含む陰極バッファ層を有する光電変換素子。

【化2】



(Ⅱ)

40

(R¹ ~ R⁵はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよいC₁ ~ C₃₀脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよいC₁ ~ C₃₀アルコキシ基または置換基を有してもよい芳香族環基であり、R⁶はn個の芳香族環基を示し、nは2 ~ 4の整数を示す。)

[3]

活性層が、電子供与体として共役系高分子化合物を含有する、[1]または[2]に記

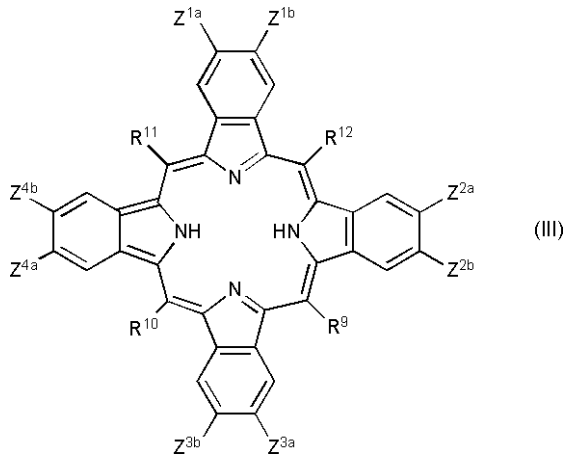
50

載の光電変換素子。

[4]

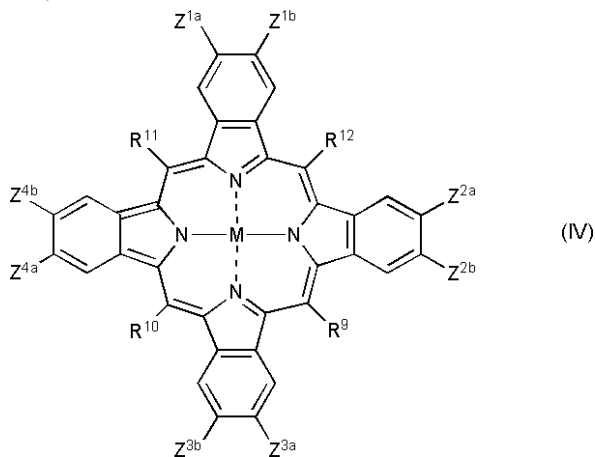
活性層が、電子供与体として下記式 (III) または (IV) で表わされるベンゾポルフィリン化合物を含有する、[1] または [2] に記載の光電変換素子。

【化 3】



10

【化 4】



20

(式 (III) および (IV) 中、 Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} および Z^{4b} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または 1 価の有機基であり、 Z^{1a} と Z^{1b} 、 Z^{2a} と Z^{2b} 、 Z^{3a} と Z^{3b} または Z^{4a} と Z^{4b} が結合して環を形成していてもよく； $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または 1 価の有機基であり；

M は 2 価の金属原子または 3 価以上の金属と他の原子の結合した原子団である。)

[5]

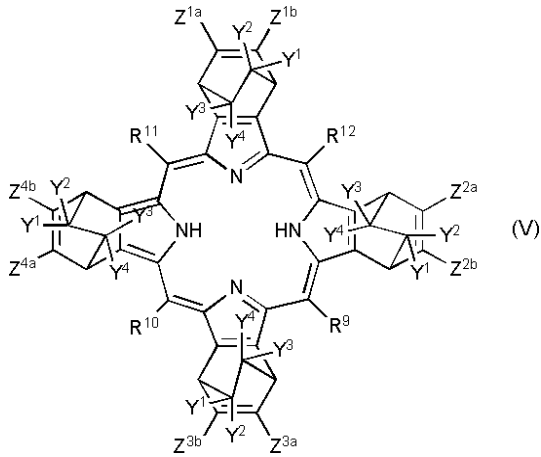
ベンゾポルフィリン化合物が溶解性前駆体からの熱転換により合成される、[4] に記載の光電変換素子。

[6]

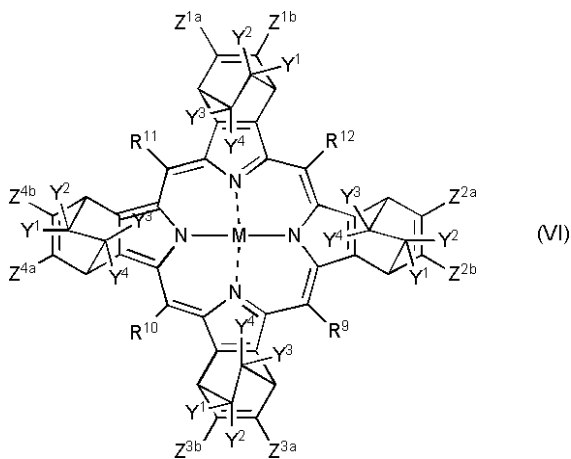
溶解性前駆体が下記式 (V) または (VI) で表される化合物である、[5] に記載の光電変換素子。

40

【化5】



10



20

(式(V)および(VI)中、 Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} および Z^{4b} はそれぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または1価の有機基であり、 Z^{1a} と Z^{1b} 、 Z^{2a} と Z^{2b} 、 Z^{3a} と Z^{3b} または Z^{4a} と Z^{4b} が結合して環を形成していてもよく； $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または1価の有機基であり；

30

M は2価の金属原子または3価以上の金属と他の原子の結合した原子団であり；

$Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立して、1価の原子または原子団である。))

[7]

活性層が、電子受容体としてフラーレンまたはフラーレン誘導体を含むことを特徴とする [1] ~ [6] のいずれかに記載の光電変換素子。

[8]

前記光電変換素子が透明基板上に、陽極、陽極バッファ層、活性層、陰極バッファ層および陰極が順に積層された構造を有する [1] ~ [7] のいずれかに記載の光電変換素子。

40

[9]

活性層が活性層(p-層)と活性層(n-層)と活性層(i-層)からなる、または、活性層(p-層)と活性層(n-層)とからなる [1] ~ [8] のいずれかに記載の光電変換素子。

[10]

[1] ~ [9] のいずれかに記載の光電変換素子を含む太陽電池。

[11]

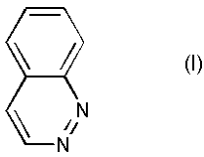
透明基板上に透明陽極を設ける工程、透明陽極上に陽極バッファ層を設ける工程、陽極

50

バッファ層上に活性層を設ける工程、活性層上に陰極バッファ層を設ける工程および陰極バッファ層上に陰極を設ける工程を含み、

陰極バッファ層が下記式(1)で表わされるシンノリン骨格を有する化合物を含む光電変換素子の製造方法。

【化6】



10

[1 2]

活性層上に陰極バッファ層を設ける工程以降に、基板を50～250の温度範囲で、アニール処理する工程を含む、[1 1]に記載の光電変換素子の製造方法。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基」とは飽和または不飽であってもよく、また、線状でもよいし、分岐状でもよい。「 $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基」としては、たとえば、 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基、 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基、 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基などが挙げられる。

【 0 0 1 5 】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基」としては、たとえば、 $C_1 \sim C_{10}$ アルコキシ基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基であることが更に好ましい。アルコキシ基の例としては、制限するわけではないが、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ等がある。

20

【 0 0 1 6 】

本明細書において、「芳香族環基」としては、たとえば、芳香族縮合環基等の芳香族炭化水素環基、芳香族縮合環基、芳香族複素環基、芳香族縮合複素環基などが挙げられる。

本明細書において、「芳香族炭化水素環基」は「芳香族縮合環基」を含む基であり、「芳香族炭化水素環基」としては、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族炭化水素環基であることが好ましく、例えば、フェニル、2-ピフェニル、3-ピフェニル、4-ピフェニル、ナフチル、シクロオクタテトラエニルなどの $C_6 \sim C_{10}$ アリール基が挙げられる。

30

本明細書において、「芳香族縮合環基」としては、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳香族縮合環基であることが好ましく、たとえば、ナフチル(例、1-ナフチル、2-ナフチル)、アンズリル(例、2-アンズリル、9-アンズリル)、フルオレニル基などの $C_8 \sim C_{20}$ 芳香族縮合環基が挙げられる。

本明細書において、「芳香族複素環基」としては、 $C_6 \sim C_{20}$ 芳香族複素環基であることが好ましく、例えば、炭素原子以外に窒素原子、硫黄原子および酸素原子から選ばれる1または2種、1～4個のヘテロ原子を含む5～14員、好ましくは5～10員、より好ましくは5または6員の芳香族複素環基が用いられる。具体的には、例えば、チエニル(例、2-チエニル、3-チエニル)、フリル(例、2-フリル、3-フリル)、ピリジル(例、2-ピリジル、3-ピリジル、4-ピリジル)、チアゾリル(例、2-チアゾリル、4-チアゾリル、5-チアゾリル)、オキサゾリル(例、2-オキサゾリル、4-オキサゾリル)、ピラジニル、ピリミジニル(例、2-ピリミジニル、4-ピリミジニル)、ピロリル(例、1-ピロリル、2-ピロリル、3-ピロリル)、イミダゾリル(例、1-イミダゾリル、2-イミダゾリル、4-イミダゾリル)、ピラゾリル(例、1-ピラゾリル、3-ピラゾリル、4-ピラゾリル)、ピリダジニル(例、3-ピリダジニル、4-ピリダジニル)、イソチアゾリル(例、3-イソチアゾリル)、イソオキサゾリル(例、3-イソオキサゾリル)、イミダゾリル基などが挙げられる。

40

本明細書において、「芳香族縮合複素環基」としては、 $C_7 \sim C_{20}$ 芳香族縮合複素環基であることが好ましく、たとえば、3～11個の炭素原子以外に窒素原子、硫黄原子および酸素原子から選ばれる1または2種、1～4個のヘテロ原子を含む5～14員(好ま

50

しくは5～10員)の2環または3環式の芳香族複素環基、または炭素原子以外に窒素原子、硫黄原子および酸素原子から選ばれる1または2種、1～4個のヘテロ原子を含む5～14員(好ましくは5～10員)の7～10員芳香族複素架橋環から任意の1個の水素原子を除いてできる1価の基が用いられる。具体的には、例えば、キノリル(例、2-キノリル、3-キノリル、4-キノリル、5-キノリル、8-キノリル)、イソキノリル(例、1-イソキノリル、3-イソキノリル、4-イソキノリル、5-イソキノリル)、インドリル(例、1-インドリル、2-インドリル、3-インドリル)、2-ベンゾチアゾリル、ベンゾ[b]チエニル、(例、2-ベンゾ[b]チエニル、3-ベンゾ[b]チエニル)、ベンゾ[b]フラニル(例、2-ベンゾ[b]フラニル、3-ベンゾ[b]フラニル)などが挙げられる。

10

【0017】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基」は、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基であることが好ましく、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げるができる。

【0018】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルケニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルケニル基であることが更に好ましい。アルケニル基の例としては、制限するわけではないが、ビニル、アリル、プロペニル、イソプロペニル、2-メチル-1-プロペニル、2-メチルアリル、2-ブテニル等を挙げるができる。

20

【0019】

本明細書において、「 $C_2 \sim C_{30}$ アルキニル基」は、 $C_2 \sim C_{10}$ アルキニル基であることが好ましく、 $C_2 \sim C_6$ アルキニル基であることが更に好ましい。アルキニル基の例としては、制限するわけではないが、エチニル、プロピニル、ブチニル等を挙げるができる。

【0020】

本明細書において、「 $C_4 \sim C_{30}$ アルキルジエニル基」は、 $C_4 \sim C_{10}$ アルキルジエニル基であることが好ましく、 $C_4 \sim C_6$ アルキルジエニル基であることが更に好ましい。アルキルジエニル基の例としては、制限するわけではないが、1,3-ブタジエニル等を挙げるができる。

30

【0021】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_6$ のアルコキシカルボニル基」は、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基であることが好ましい。

【0022】

本明細書において、「ジアルキルアミノ基」は、メフェノキシ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基であることが好ましい。

【0023】

本明細書において、「ジアラルキルアミノ基」は、ジベンジルアミノ基、ジフェネチルアミノ基であることが好ましい。

40

【0024】

本明細書において、「 $C_1 \sim C_6$ -ハロアルキル基」は、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

【0025】

本明細書において、「 $C_6 \sim C_{30}$ アリーロキシ基」は、 $C_6 \sim C_{10}$ アリーロキシ基であることが好ましい。アリーロキシ基の例としては、制限するわけではないが、フェニロキシ、ナフチロキシ、ビフェニロキシ等を挙げるができる。

【0026】

本明細書において、「アルキルチオ基($-SY^1$ 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい

50

C₁ ~ C₃₀ アルキル基を示す。)」及び「アルキルスルホニル基(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよいC₁ ~ C₃₀アルキル基を示す。)」において、Y¹及びY³は、C₁ ~ C₁₀アルキル基であることが好ましく、C₁ ~ C₆アルキル基であることが更に好ましい。アルキル基の例としては、制限するわけではないが、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ドデカニル等を挙げることができる。

【0027】

本明細書において、「アリールチオ基(-SY²、式中、Y²は置換基を有してもよいC₆ ~ C₁₈アリール基を示す。)」及び「アリールスルホニル基(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよいC₆ ~ C₁₈アリール基を示す。)」において、Y²及びY⁴は、C₆ ~ C₁₀アリール基であることが好ましい。アリール基の例としては、制限するわけではないが、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、インデニル、ビフェニル、アントリル、フェナントリル等を挙げることができる。

10

【0028】

本明細書において、「置換基」としては、例えば、オキソ、フッ素原子等のハロゲン原子；メチル基、エチル基等のC₁ ~ C₆のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のC₁ ~ C₆のアルコキシカルボニル基；メトキシ基、エトキシ基等のC₁ ~ C₆のアルコキシ基；フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基、アセチル基等のアシル基、トリフルオロメチル基等のハロアルキル基、シアノ基、ニトロ基、メチレンジオキシ、エチレンジオキシ等のC₁ ~ C₃アルキレンジオキシが挙げられる。

20

【0029】

本明細書において、「フラレン」とは、炭素原子が球状またはラグビーボール状に配置して形成される炭素クラスターの総称であり(現代化学2000年6月号46頁, Chemical Reviews, 98, 2527(1998)参照)、例えば、フラレンC₆₀(いわゆるバックミンスター・フラレン)、フラレンC₇₀、フラレンC₇₆、フラレンC₇₈、フラレンC₈₂、フラレンC₈₄、フラレンC₉₀、フラレンC₉₄、フラレンC₉₆等が挙げられる。

【発明の効果】

30

【0030】

本発明の好ましい態様の光電変換素子の陰極バッファ層は耐熱性が高い。それによって、本発明の好ましい態様の太陽電池は高い安定性を有する。

本発明の好ましい態様の光電変換素子では、極めて薄い厚さの陰極バッファ層を設ける場合であっても、均一に成膜できる。

本発明の好ましい態様の光電変換素子は、高い変換効率を有する。その結果、本発明の好ましい態様の光電変換素子を用いる太陽電池は高い変換効率を有し、本発明の好ましい態様の光電変換素子を用いる光センサは高い感度を有する。

【図面の簡単な説明】

【0031】

40

【図1】本発明の第1の実施形態の光電変換素子の模式断面図である。

【図2】本発明の第2の実施形態の光電変換素子の模式断面図である。

【図3】本発明の第3の実施形態の光電変換素子の模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下に図面を参照して本発明の光電変換素子およびその製造方法等について説明する。

【0033】

1 光電変換素子

本発明の第1の実施形態の光電変換素子は、図1に示すように、透明基板1、透明陽極2、陽極バッファ層3、活性層、陰極バッファ層5および陰極6を有する。

50

本発明の第2の実施形態の光電変換素子は、図2に示すように、透明基板1、透明陽極2、陽極バッファ層3、活性層(p-層)4a、活性層(n-層)4b、陰極バッファ層5および陰極6を有する。

本発明の第3の実施形態の光電変換素子は、図3に示すように、透明基板1、透明陽極2、陽極バッファ層3、活性層(p-層)4a、活性層(i-層)4c、活性層(n-層)4b、陰極バッファ層5および陰極6を有する。

【0034】

1.1 透明基板

透明基板1は光電変換素子の支持体となるものであり、石英やガラスの板、プラスチックフィルムやシートなどが用いられる。透明基板1としては、特にガラス板、ポリエステル、ポリメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスルホンなどの透明な合成樹脂基板を用いることが好ましい。透明基板1は、複数の層からなる多層構造を有してもよい。

透明基板1のガスバリア性が低いと、透明基板1を透過してくる外気により光電変換素子が劣化することがある。そこで、透明基板1のガスバリア性が高いことが好ましい。透明基板1に合成樹脂基板を用いる場合、たとえば、合成樹脂基板のどちらか片側もしくは両側に緻密なシリコン酸化膜等を設けることによって、透明基板1のガスバリア性を高めることができる。

また、透明基板1は透光性であれば、有色であっても無色であってもよい。

【0035】

1.2 透明陽極

本発明の光電変換素子では、透明基板1上に透明陽極2が設けられる。

【0036】

透明陽極2は透光性であり、透明基板1を透過した光を活性層に透過させると共に、透明陽極2は活性層で生成した光キャリアである正孔を受け取ることができる。

透明陽極2は、通常、インジウム・スズ酸化物またはインジウム亜鉛酸化物などの金属酸化物などにより構成することができる。

透明陽極2は、たとえば、スパッタリング法、真空蒸着法などによって形成できる。透明陽極2における可視光の透過率は60%以上が好ましく、80%以上がさらに好ましい。透明陽極2の厚みは特に限定されないが、10~1000nmが好ましく、50~300nmがさらに好ましい。

また、透明陽極2は透光性であれば、有色であっても無色であってもよい。

【0037】

1.3 陽極バッファ層

本発明の光電変換素子では、透明陽極2と活性層との間に陽極バッファ層3が設けられることが好ましい。

【0038】

陽極バッファ層3に用いられる材料は、活性層で生成した正孔を透明陽極2へ輸送できる材料であれば特に限定されないが、正孔移動度が高く導電率が高い材料が好ましく、透明陽極2との間の正孔注入障壁が小さいことが好ましい。また、陽極バッファ層3に用いられる材料は、可視光の光に対する透過率が高いことが好ましい。

陽極バッファ層3の材料として、たとえば、電子受容性化合物を混合したポリチオフェンであるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)ポリ(スチレンスルホン酸)(略称、PEDOT:PSS)、電子受容性化合物を混合したポリアニリン、ポリピロール等の導電性高分子を用いることができる。

【0039】

陽極バッファ層3の形成方法としては、たとえばスピンコートやインクジェット等の湿式塗布法が挙げられる。陽極バッファ層3の膜厚は3~200nmが好ましく、10~100nmがさらに好ましい。

【0040】

1.4 活性層

10

20

30

40

50

本発明の光電変換素子では、透明陽極 2 と陰極バッファ層 5 との間に活性層が設けられる。光電変換素子が陽極バッファ層 3 を有する場合には、陽極バッファ層 3 と陰極バッファ層 5 との間に活性層が設けられる。

【0041】

活性層に含まれる材料は、可視から近赤外の光を効率的に吸収でき、光で誘起された正孔または電子を効率よく輸送するために高い移動度を有する材料が好ましい。また、活性層では電子供与体と電子受容体との接触面積が大きいことが好ましく、そのためには、エキシトンの拡散長程度の大きさで相分離構造を形成していることが好ましい。

【0042】

活性層は、電子供与体と電子受容体とを含む層であれば特に限定されず、電子供与体を含む層 (p-層) と電子受容体を含む層 (n-層) が個別に形成された構造、電子供与体と電子受容体とを含む混合層 (i-層) が形成された構造、または、p-層とn-層とi-層とからなる群から選ばれる 1 以上の層を選択的に有してもよい。

本発明の光電変換素子を構成する「活性層」の構造は、たとえば以下の 3 つの構造を有することができる。

(1) 活性層 (i-層) の 1 層構造 (図 1 第 1 の態様)

(2) 活性層 (p-層)、活性層 (i-層) および活性層 (n-層) からなる 3 層構造 (図 3 第 3 の態様)

(3) 活性層 (p-層) および活性層 (n-層) からなる 2 層構造 (図 2 第 2 の態様)

【0043】

具体的には、以下のとおりである。

バルクヘテロ接合型の光電変換素子においては、図 1 に示すように、電子供与体と電子受容体を混合して活性層 (i-層) 4 c を形成するものである (第 1 の態様)。電子供与体と電子受容体が相分離構造を形成することにより、両者の接触面積を増大させることができる。

また、このバルクヘテロ接合素子における電荷分離をさらに高効率に行え得る構造として、図 3 に示すような、3 層構造からなる p-i-n 接合素子がある (第 3 の態様)。p-i-n 接合素子においては、電子供与体を含む活性層 (p-層) 4 a、電子供与体と電子受容体とを含む活性層 (i-層) 4 c および電子受容体を含む活性層 (n-層) 4 b が積層される。

ヘテロ接合型の光電変換素子は、図 2 に示すように、活性層は電子供与体を含む活性層 (p-層) 4 a と電子受容体を含む活性層 (n-層) 4 b とからなる 2 層構造を有し、この p-n 接合界面で電荷分離が行われる (第 2 の態様)。

【0044】

活性層に到達した光の吸収により生成した正孔・電子対の電荷分離を効率良く行うために、本発明の光電変換素子は、たとえば、ヘテロ接合型、バルクヘテロ接合型等の構造を有することができる。

【0045】

以下に、本発明の光電変換素子を構成する活性層に用いられる電子供与体と電子受容体について説明する。

【0046】

1.4.1 電子供与体

活性層に用いられる電子供与体としては、電子供与体として機能する化合物であれば特に限定されない。

電子供与体としては、たとえば、ポルフィリン化合物およびフタロシアニン化合物が挙げられるが、これらの化合物はその中心に金属を有していてもよいし、金属を有さない化合物であってもよい。ポルフィリン化合物としては、たとえば、上記式 (III) または (IV) で表されるベンゾポルフィリン化合物が挙げられる。

【0047】

上記式 (III) および (IV) において、 Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} および Z^{4b} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または 1 価の有機基であり、 Z

10

20

30

40

50

Z^{1a} と Z^{1b} 、 Z^{2a} と Z^{2b} 、 Z^{3a} と Z^{3b} または Z^{4a} と Z^{4b} が結合して環を形成していてもよい。

【0048】

Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} および Z^{4b} における1価の有機基としては、たとえば、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールチオ基(-SY²、式中、Y²は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールスルホニル基(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、シアノ基、アシル基、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ジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアラルキルアミノ基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよい芳香族環基が好ましい。これらの中でも、1価の有機基は $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基または $C_2 \sim C_{30}$ アルケニル基が好ましい。

10

【0049】

上記式(III)および(IV)において、 Z^{ia} と Z^{ib} ($i=1 \sim 4$)が結合して環を形成する有機基としては、たとえば、置換基を有していてもよいベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族炭化水素環；置換基を有していてもよいピリジン環、キノリン環、フラン環、チオフェン環等の芳香族複素環；シクロヘキサン環等の非芳香族環状炭化水素等が挙げられる。

20

【0050】

上記式(III)および(IV)において、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、水酸基または1価の有機基である。

【0051】

$R^9 \sim R^{12}$ における1価の有機基としては、たとえば、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{30}$ アリールオキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基(-SY¹、式中、Y¹は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールチオ基(-SY²、式中、Y²は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基(-SO₂Y³、式中、Y³は置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリールスルホニル基(-SO₂Y⁴、式中、Y⁴は置換基を有してもよい $C_6 \sim C_{18}$ アリール基を示す。)、シアノ基、アシル基、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ジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアラルキルアミノ基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよい芳香族環基が好ましい。

30

これらの中でも、 $R^9 \sim R^{12}$ は、化合物の分子の平面性を高めるために、水素原子、ハロゲン原子等の単原子から選ばれることが好ましい。

40

【0052】

上記式(IV)において、Mは2価の金属原子または3価以上の金属と他の原子の結合した原子団である。2価の金属原子としては、たとえば、Zn、Cu、Fe、Ni、Coが挙げられ、3価以上の金属と他の原子の結合した原子団としては、たとえばFe-B¹、Al-B²、Ti=O、Si-B³B⁴、等が挙げられる(これらの式中、B¹、B²、B³、B⁴はハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基等の1価の基を表す)。

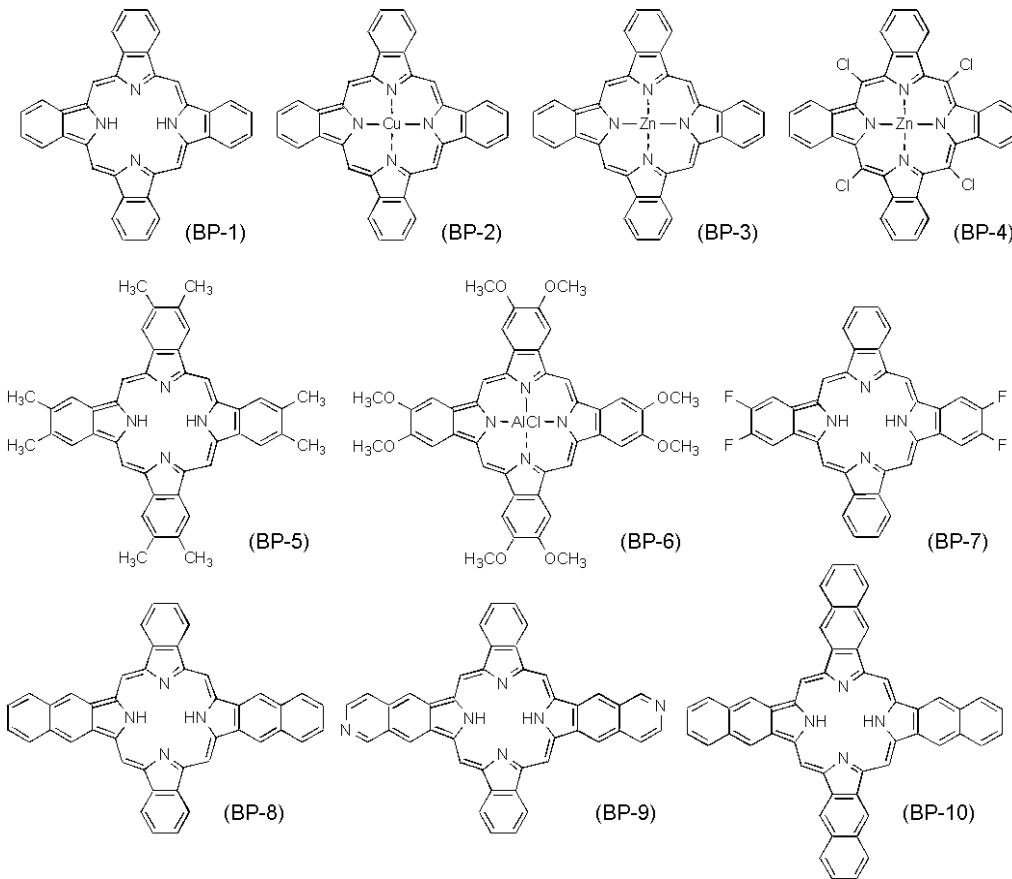
【0053】

活性層の電子供与体に用いられるベンゾポルフィリン化合物として好ましい化合物の具体例としては、下記の式BP-1~BP-10で表される化合物、2,3,7,8,12,13,17,18-21H,23H-

50

ポルフィン白金等が挙げられる。なお、ベンゾポルフィリン化合物等の具体例は下記の化合物に限定されるものではない。BP-1～BP-10で表される化合物は比較的に対称性の良い分子構造を有しているが、部分的な構造の組み合わせによる非対称性の構造を有する化合物も使用できる。

【化7】



10

20

【0054】

活性層の電子供与体に用いられるフタロシアニン化合物の具体例としては、29H,31H-フタロシアニン、銅フタロシアニン、亜鉛フタロシアニン、スズフタロシアニン、チタンフタロシアニンオキド、銅,4',4'',4'''-テトラアザ-29H,31H-フタロシアニンなどが挙げられる。

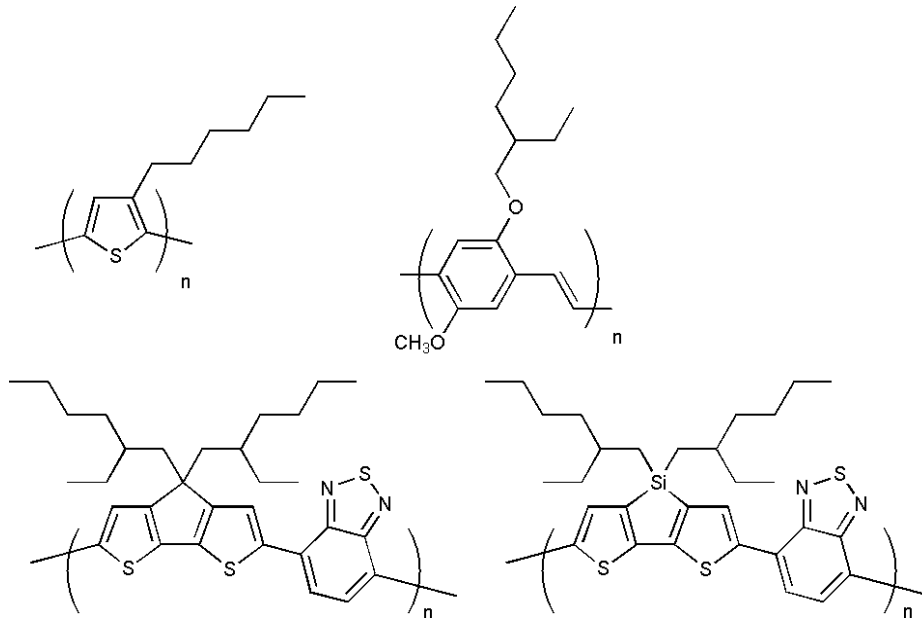
【0055】

電子供与体として、ポルフィリン化合物およびフタロシアニン化合物以外にも、共役系高分子化合物を用いることができる。共役系高分子化合物の具体例としては、ポリチオエフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリフルオレンを基本骨格とするものが挙げられる。以下に具体例を示す。

30

40

【化 8】



10

(上記式中、 n は20～5000の整数である)

【0056】

20

これらの高分子化合物を含む活性層は、たとえば湿式塗布法等により形成することができる。

【0057】

活性層の電子供与体は2種以上の化合物の混合物であってもよい。

【0058】

1.4.2 電子受容体

活性層に用いられる電子受容体としては、電子供与体として機能する化合物であれば特に限定されない。

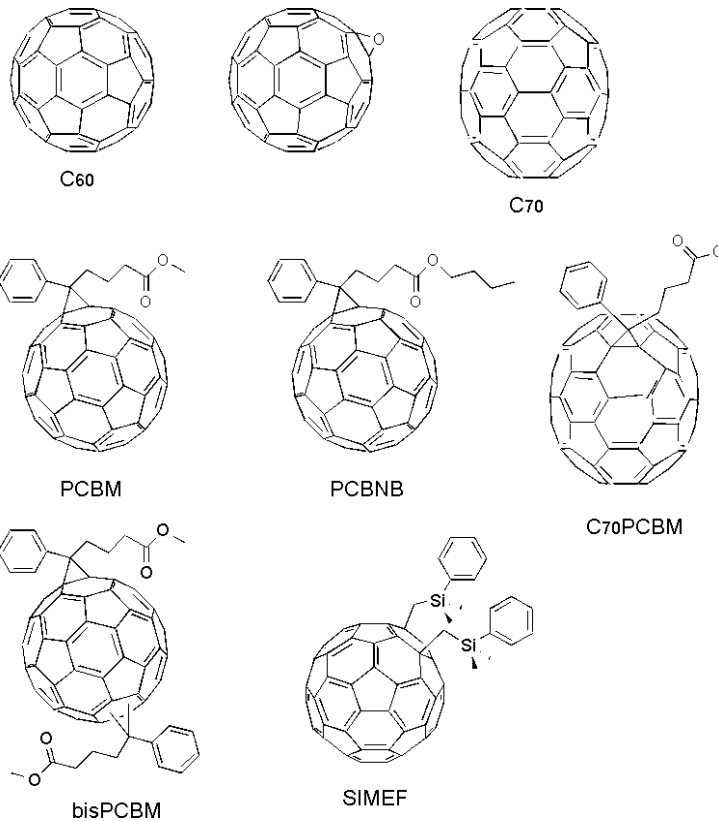
活性層に用いられる電子受容体は、光吸収に際して電子供与体から効率よく電子を受け取り、陰極バッファ層5を通して陰極6へと効率よく輸送できることが好ましい。このためには、電子受容体と電子供与体の最低空軌道(LUMO)の相対関係が重要であり、電子供与体材料のLUMOが電子受容体材料のLUMOより約0.3eV以上高い、すなわち、電子受容体層材料の電子親和力が電子供与体層材料の電子親和力より0.3eV以上高いことが好ましい。また、電子受容体においては電子の移動度が高いことが好ましく、 10^{-4} [cm²/Vs]以上の移動度を有する電子受容体を用いることが好ましい。

30

【0059】

活性層に用いられる好ましい電子受容体材料としては、フラレンまたはフラレン誘導体が挙げられ、具体例としては、以下に示すフラレンまたはフラレン誘導体が挙げられる。

【化9】



10

20

【0060】

活性層の電子受容体は2種以上の化合物の混合物であってもよい。

【0061】

1.4.3 活性層の形成方法

活性層を形成する方法は限定されず、活性層に含まれる電子受容体および電子供与体等の性質に応じて適した活性層の形成方法が用いられる。活性層（活性層が複数の層からなる場合は、これらを構成する各層）の形成方法としては、活性層を構成する電子受容体、電子供与体またはそれらの混合物を準備し、これらを真空蒸着法または湿式塗布によって設けることが一般的である。

30

活性層に含まれる材料が昇華性を有する場合には真空蒸着法が適用され、活性層に含まれる材料が適当な溶媒に可溶な場合には、スピコート、キャスト法、ブレードコート、インクジェット、グラビア印刷等の塗布方法が適用される。薄膜の結晶性および形状を制御する場合、湿式塗布法で形成することが好ましい。

【0062】

図2に示すヘテロ接合素子構造では、電子供与体を含む層である活性層（p-層）4aと電子受容体を含む層である活性層（n-層）4bとをそれぞれ成膜して積層させればよい。図1および図3に示すバルクヘテロ接合素子においては、電子供与体と電子受容体とを含む混合層である活性層（i-層）4cを形成する必要があるが、真空蒸着法では電子供与体と電子受容体を共蒸着することにより形成することができ、塗布方法では電子供与体と電子受容体を含む混合溶液を用いて形成することができる。

40

【0063】

このように形成される活性層の平均膜厚は、一般的に10~2000 nmであり、好ましくは20~1000 nmである。

【0064】

ベンゾポルフィリン化合物は有機溶媒等に対する溶解度が低いため、湿式塗布法を用いてベンゾポルフィリン化合物を含む活性層（たとえば、活性層（p-層）4a、活性層（i-層）4c）を形成する場合、塗布が容易ではない場合がある。したがって、活性層においてベンゾポルフィリン化合物を電子供与体として用いる場合、たとえば、上記式（V）ま

50

たは(VI)で表される可溶性前駆体を塗布した後に、熱転換して目的とする化合物からなる層を形成することが好ましい。

【0065】

上記式(V)および(VI)中の Z^{1a} 、 Z^{1b} 、 Z^{2a} 、 Z^{2b} 、 Z^{3a} 、 Z^{3b} 、 Z^{4a} 、 Z^{4b} 、 R^9 ~ R^{12} およびMは、それぞれ、式(III)および(IV)と同様である。前記式(V)および(VI)において、 Y^1 ~ Y^4 は、それぞれ独立して、1価の原子または原子団を表す。また、式(III)および(IV)において、 Y^1 ~ Y^4 はそれぞれ4個ずつ存在するが、 Y^1 同士、 Y^2 同士、 Y^3 同士および Y^4 同士はそれぞれ同じでも、互いに異なってもよい。

【0066】

式(V)および(VI)における Y^1 ~ Y^4 の例を挙げると、原子としては水素原子、ハロゲン原子などが挙げられ、原子団としては水酸基、1価の有機基などが挙げられる。

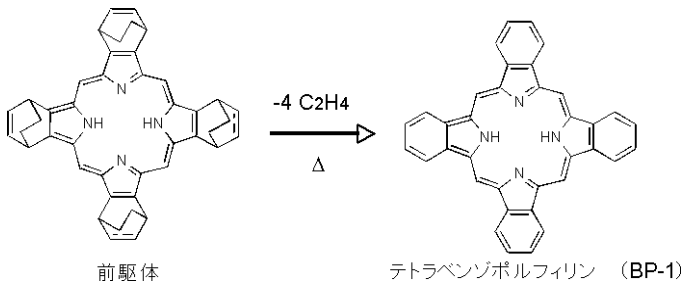
Y^1 ~ Y^4 における1価の有機基としては、たとえば、置換基を有してもよい C_1 ~ C_3 脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい C_1 ~ C_3 アルコキシ基、置換基を有してもよい C_6 ~ C_{30} アリアルコキシ基、置換基を有してもよいアミノ基、置換基を有してもよいシリル基、置換基を有してもよいアルキルチオ基(- SY^1 、式中、 Y^1 は置換基を有してもよい C_1 ~ C_{30} アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリアルチオ基(- SY^2 、式中、 Y^2 は置換基を有してもよい C_6 ~ C_{18} アリアル基を示す。)、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基(- SO_2Y^3 、式中、 Y^3 は置換基を有してもよい C_1 ~ C_{30} アルキル基を示す。)、置換基を有してもよいアリアルスルホニル基(- SO_2Y^4 、式中、 Y^4 は置換基を有してもよい C_6 ~ C_{18} アリアル基を示す。)、シアノ基、アシル基、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ジアルキルアミノ基、置換基を有してもよいジアラルキルアミノ基、置換基を有してもよいハロアルキル基、置換基を有してもよい芳香族環基が好ましい。

【0067】

前記ベンゾポルフィリン化合物(テトラベンゾポルフィリン BP-1)を例にとって、湿式塗布成膜による電子供与体層(p-層)を形成する方法を以下に説明する。

ベンゾポルフィリン化合物は、その前駆体として対応するピシクロ化合物を用いて合成することができる。この前駆体は平面構造でないため、溶媒への溶解性が高くかつ結晶化もしにくいいため、溶液から塗布することにより、アモルファスまたはアモルファスに近い良好な膜を与える。この膜を加熱処理して脱エチレン反応により、平面性の高いベンゾポルフィリン化合物膜を得ることができる。無置換、無金属体の構造では以下のような化学反応で表される。

【化10】



【0068】

上記の反応は100℃以上、好ましくは150℃以上に加熱することにより定量的に進行する。また、前駆体から脱離する化合物がエチレン分子であるため、系内に残りにくく、毒性、安全性の面でも特に問題はなく、上記反応を用いることは好ましい。

【0069】

1.5 陰極バッファ層

本発明の光電変換素子は、活性層と陰極6との間に上記式(1)で表されるシンノリン骨格を有する化合物を含む陰極バッファ層5が設けられている。上記式(1)で表される化合物を含む陰極バッファ層5が設けられることによって、活性層で生成した光キャリア

10

20

30

40

50

である電子を再結合等による失活を抑制し、効率的に陰極 6 に輸送できるため、結果的に光電変換素子の光電変換特性を向上させることができる。

【0070】

上記式(1)で表されるシンノリン骨格を有する化合物としては、たとえば、上記式(1)で表される化合物があげられる。

【0071】

式(II)において、 $R^1 \sim R^5$ はそれぞれ独立して水素原子、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ 脂肪族炭化水素基、置換基を有してもよい $C_1 \sim C_{30}$ アルコキシ基、置換基を有してもよい芳香族環基であり、 R^6 はn個の芳香族環基を示し、nは2~4の整数を示す。

10

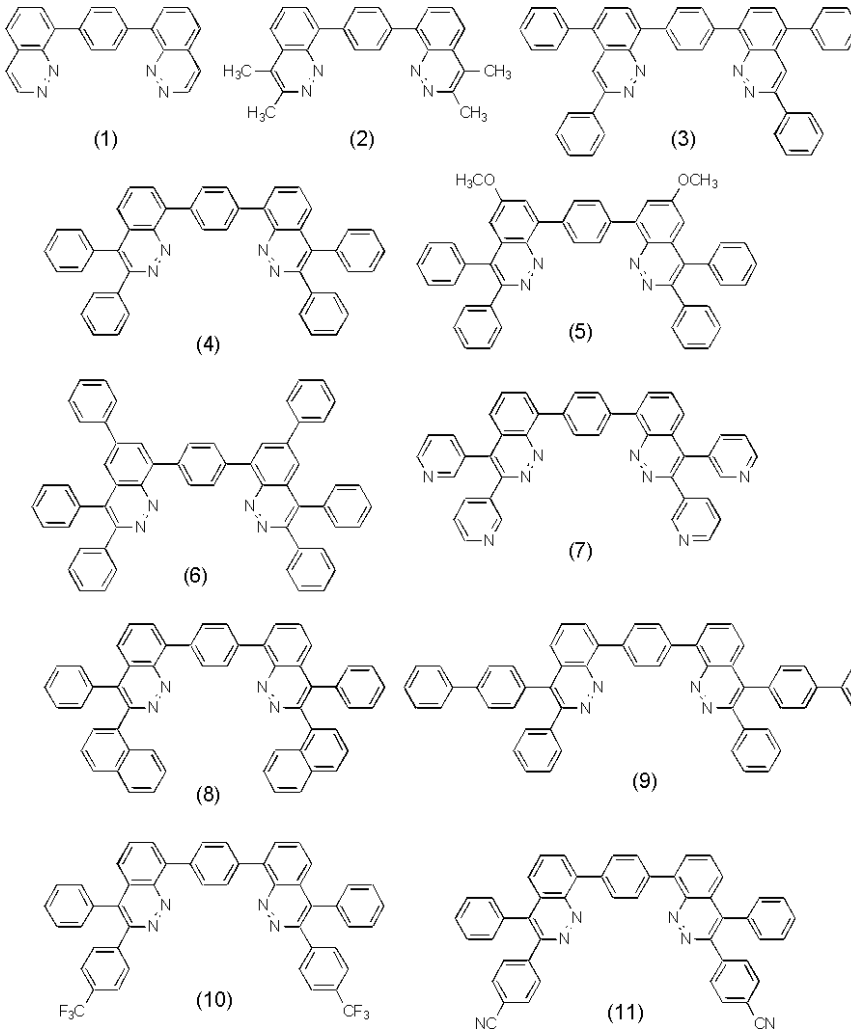
【0072】

上記式(1)で表されるシンノリン骨格を有する化合物および上記式(II)で表される化合物は、公知の方法で合成でき、たとえば、S. F. Vasilevskyら：Liebig Ann.，775-79頁，1995年に記載された方法で合成できる。

【0073】

上記式(II)で表される化合物としては、以下に示す式(1)~(26)で表される化合物を用いることが好ましい。なお、本発明において、式(II)で表される化合物は(1)~(26)で表される化合物に限定されるものではない。

【化11】

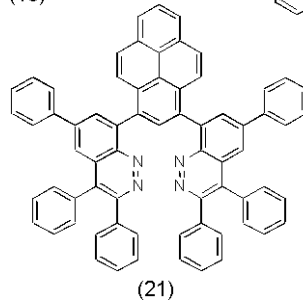
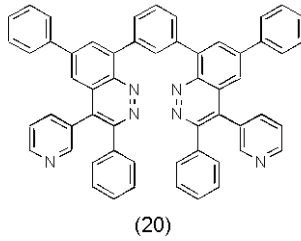
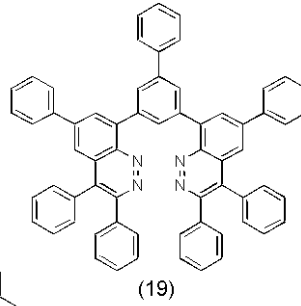
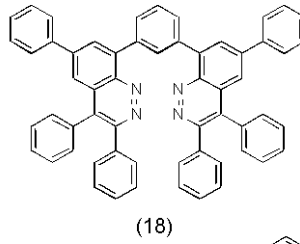
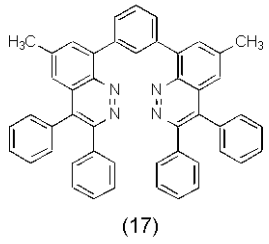
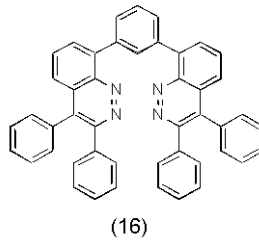
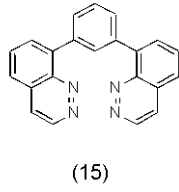
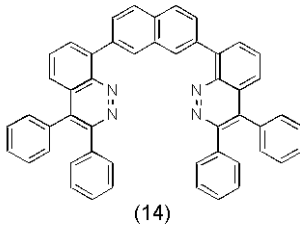
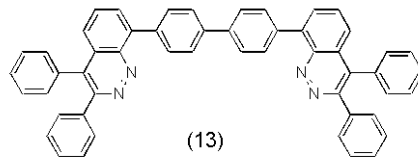
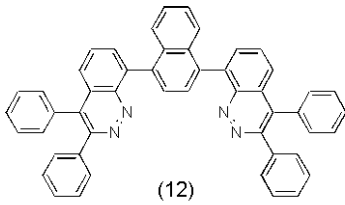


20

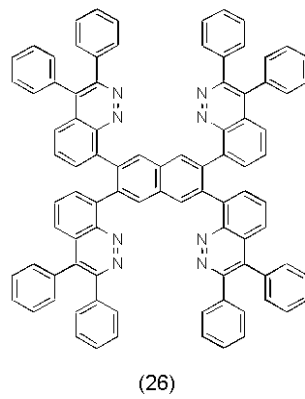
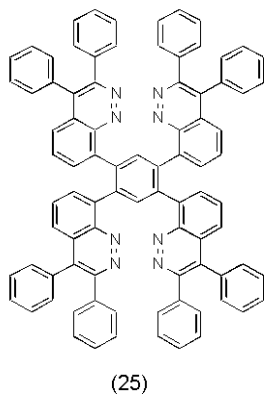
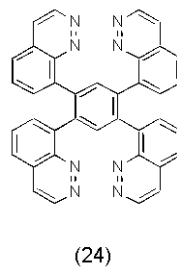
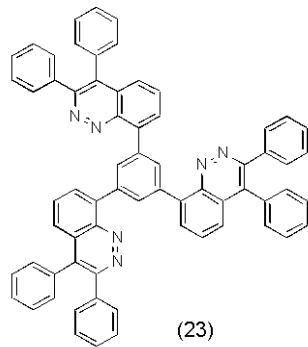
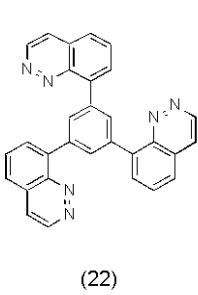
30

40

【化 1 2】



【化 1 3】



10

20

30

40

50

【0074】

本発明の光電変換素子の陰極バッファ層5は、たとえば真空蒸着法または湿式塗布方法により形成できる。

【0075】

陰極バッファ層5の膜厚が1nm以下の場合、活性層を完全に被覆することが困難となるため開放電圧(Voc)が低下しやすくなる。他方、陰極バッファ層の膜厚が100nm以上の場合、陰極バッファ層5の層自体の直列抵抗が無視できなくなり、フィルファクター(FF)が低下しやすくなる。そこで、陰極バッファ層の膜厚は、1~100 nmが好ましく、2~50 nmであることがさらに好ましい。

10

【0076】

1.6 陰極

本発明の光電変換素子では、陰極バッファ層5の上に陰極6が設けられる。

【0077】

陰極6に用いられる材料は、活性層で電荷分離した電子を、陰極バッファ層5を通して受け取ることができる材料であれば特に限定されない。

陰極6に用いられる材料として、マグネシウム、インジウム、カルシウム、アルミニウム、銀等の適当な金属またはそれらの合金を用いると、活性層で電荷分離した電子を効率的に受け取ることができるので好ましい。

陰極6の膜厚は特に限定されないが、一般的に50~300 nmが好ましい。

20

【0078】

2 その他の実施形態

図1、図2および図3に基づき本発明の第1~第3の実施形態の光電変換素子を説明したが、本発明はこれらの実施形態の構成に限定されるものではない。

第1~第3の実施形態の光電変換素子は、透明基板1上に透明陽極2を設けて活性層に光を透過させる構造を有するが、たとえば、透光性を有する陰極(透明陰極)を透明基板1上に設けて活性層に光を透過させる構造を有してもよい。具体的には、透明基板1の上に、透明陰極、陰極バッファ層5、活性層(活性層(p-層)4a、活性層(i-層)4c、活性層(n-層)4b等からなる活性層を含む)、任意の陽極バッファ層3、陽極という順に積層された構造を有することもできる。

30

【0079】

3 光電変換素子の製造

本発明の光電変換素子は、たとえば、透明基板1上に透明陽極2を設ける工程、透明陽極2上に陽極バッファ層3を設ける工程、陽極バッファ層3上に活性層を設ける工程、活性層上に陰極バッファ層5を設ける工程および陰極バッファ層5上に陰極6を設ける工程を経て製造できる。

本発明の光電変換素子を製造する際、活性層上に陰極バッファ層5を設ける工程以降に、素子を50~250の温度範囲でアニール処理すると、得られる光電変換素子の熱安定性を向上させることができる、陰極6と陰極バッファ層5との間の接触を向上させることができる、活性層の構造緩和ができる、活性層の結晶化を促進できる等の効果を得ることができる。

40

アニール処理するためには、陰極バッファ層5の材料は、耐熱性の指標であるガラス転移温度(Tg)が、80以上であることが好ましい。

【0080】

4 光電変換素子の用途

本発明の光電変換素子は、太陽電池、光スイッチング装置、光センサ等の各種の光電変換装置に用いることができる。

【実施例】

【0081】

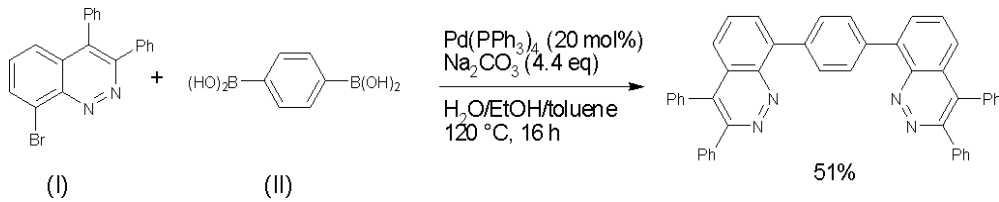
次に、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例の

50

記載に限定されるものではない。

【0082】

【化14】



10

化合物I (240 mg, 0.665 mmol) と化合物II (54.4 mg, 0.328 mmol) の水 (0.77 mL)、エタノール (0.56 mL)、トルエン (1.8 mL) の混合溶液に、Pd(PPh)₄ 75.8 mg (0.0656 mmol)、炭酸ナトリウム 153 mg (1.44 mmol) を加え、120 に昇温し、16時間攪拌した。室温へ放冷後、塩化アンモニウム水溶液を加えた。クロロホルムで抽出し硫酸マグネシウムで乾燥、減圧濃縮し、乾燥させることで粗生成物を得た。

当該生成物をトルエンを用いて再結晶することで、上記式(4)で表される化合物(以下、「シンノリン化合物4」という)を収率51%で得た。同定は、¹H NMR、¹³C NMR、質量分析、元素分析により行った。

融点: 338-339 . ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃中) 7.26-7.30 (m, 6H), 7.33-7.35 (m, 4 H), 7.45-7.47 (m, 6H), 7.53-7.55 (m, 4H), 7.77-7.81 (m, 4H), 7.96-7.98 (m, 4H), 8.05 (s, 4H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃中) 125.0, 126.1, 127.9, 128.0, 128.4, 128.7, 130.56, 130.64, 131.0, 131.2, 131.3, 134.6, 137.6, 141.5, 147.2, 152.6. 質量分析(イオン化法: APCI+): 639 (M+1). 元素分析: 計算値(C₄₈H₅₂N₂): C, 86.49; H, 4.73; N, 8.77. 実測値: C, 86.49; H, 4.73; N, 8.77.

20

【0083】

[実施例1]

図3に示す構造を有する光電変換素子を以下の方法で作製した。

透明基板1であるガラス基板の上にインジウム・スズ酸化物(ITO)透明導電膜を145nm堆積してから(シート抵抗8.4)、通常のリソグラフィ技術と塩酸エッチングを用いて2mm幅のストライプにパターンニングして透明陽極2を形成した。このようにITO透明導電膜の透明陽極2が形成されたガラス基板を、界面活性剤による超音波洗浄、超純水による水洗、超純水による超音波洗浄の順で洗浄後、窒素ブローで乾燥させ、最後に紫外線オゾン洗浄を行った。

30

【0084】

得られた基板に、導電性高分子であるPEDOT:PSS(スタルクヴィテック社製、品名CLEVIOS Al 4083)を30nmの膜厚でスピンコートした後、大気中120 で10分間加熱乾燥後、窒素中180 で3分間加熱処理して、陽極バッファ層3を形成した。

【0085】

次に、上記式(17)で表されるテトラベンゾポルフィリン化合物の前駆体を、クロロベンゼンとクロロホルムの混合溶媒(重量比で2:1)に0.5重量%で溶かした溶液を用いて、陽極バッファ層3上にスピンコートによって塗布した。塗布後、ホットプレート上、180 で20分間加熱処理を行った。この加熱処理により褐色の前駆体膜は緑色のテトラベンゾポルフィリン膜へと熱転換され、結晶性の25nmの平均膜厚を有する活性層(p-層)4aを形成した。

40

【0086】

活性層(p-層)4aの形成後、活性層4aの上にテトラベンゾポルフィリン前駆体とフラーレン誘導體(SIMEF)をそれぞれ0.6重量%と1.4重量%で、クロロベンゼンとクロロホルムの混合溶媒(重量比1:1)に溶かした溶液を、上記ベンゾポルフィリンからなる活性層(p-層)4aの上に、スピンコートによって塗布した。塗布後、180 で20分間加熱

50

処理を行ない、活性層 (i-層) 4 c を形成した。

【0087】

活性層 (i-層) 4 c の形成後、活性層 4 c の上にフラーレン誘導体 (SIMEF) のトルエン溶液 (1.1重量%) をスピコートによって塗布した。塗布後、65 °C で10分間乾燥処理を行ない、活性層 (n-層) 4 b を形成した。

【0088】

このようにして、陽極バッファ層 3 上に活性層 (p-層) 4 a、活性層 (i-層) 4 c および活性層 (n-層) 4 b からなる活性層を形成した。

【0089】

次に、活性層が形成された上記基板を真空蒸着装置内に設置した。上記装置の粗排気を油回転ポンプにより行った後、装置内の真空度が 1.4×10^{-4} Pa までクライオポンプを用いて排気した。上記装置内に配置されたメタルポートに、予めシンノリン化合物 4 を設置しておき、真空排気後に加熱して蒸着を行った。蒸着時の真空度は 1.3×10^{-4} Pa、蒸着速度は 0.04 nm/秒 という条件で、活性層 (n-層) 4 b の上に膜厚 5 nm の膜の陰極バッファ層 5 を形成した。

【0090】

引き続き、上部電極用のマスクとして 2 mm 幅のストライプ状シャドーマスクを、透明陽極 2 の ITO ストライプとは直交するように素子に密着させた基板を、別の真空蒸着室内に設置して陰極バッファ層形成と同様にして装置内の真空度が 2.5×10^{-4} Pa まで排気した

。

陰極 6 として、アルミニウムを上記陰極バッファ層 5 上に膜厚 96 nm (蒸着速度 0.8 nm/秒) で形成した。蒸着時の真空度は 3.5×10^{-4} Pa であった。

【0091】

このようにして得られた素子をグローブボックス中に取り出した後、80 °C において10分間アニール処理を行なった。アニール処理後、背面ガラス板を用いて素子を光硬化樹脂に貼り合わせて封止した。

【0092】

以上のようにして、2 mm x 2 mm のサイズの受光面積部分を有する光電変換素子を作製した

。

【0093】

この光電変換素子に、ソーラシュミレーター (AM1.5G) の光を 100 mW/cm^2 の照射強度で照射して、電圧-電流特性を測定したところ、開放電圧 (Voc) 0.77V、短絡電流 (Jsc) 8.9 mA/cm²、フィルファクター (FF) 0.63、エネルギー変換効率 (η) 4.3%、という光電変換特性が得られた。

【0094】

[実施例 2]

陰極バッファ層に、シンノリン化合物 4 の代わりに上記式 (16) で表される化合物を用いた他は実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。

この光電変換素子に、ソーラシュミレーター (AM1.5G) の光を 100 mW/cm^2 の照射強度で照射して、電圧-電流特性を測定したところ、開放電圧 (Voc) 0.76V、短絡電流 (Jsc) 8.9 mA/cm²、フィルファクター (FF) 0.54、エネルギー変換効率 (η) 3.7%、という光電変換特性が得られた。

【0095】

[比較例 1]

陰極バッファ層 5 として下記化合物 (BCP) を用いた他は実施例 1 と同じようにして光電変換素子を作製した。

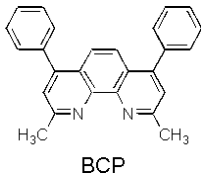
10

20

30

40

【化 1 5】



【 0 0 9 6 】

この光電変換素子に、ソーラシュミレーター（AM1.5G）の光を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射強度で照射して、電圧-電流特性を測定したところ、開放電圧（ V_{oc} ） 0.22V 、短絡電流（ J_{sc} ） $7.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 、フィルファクター（FF） 0.33 、エネルギー変換効率（ η ） 0.57% 、という光電変換特性が得られた。

10

【 0 0 9 7 】

〔比較例 2〕

陰極バッファ層 5 を設けず、活性層（ n -層）4 b の上に陰極 6 を形成した他は実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。

【 0 0 9 8 】

この光電変換素子に、ソーラシュミレーター（AM1.5G）の光を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の照射強度で照射して、電圧-電流特性を測定したところ、開放電圧（ V_{oc} ） 0.48V 、短絡電流（ J_{sc} ） $8.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 、フィルファクター（FF） 0.40 、エネルギー変換効率（ η ） 1.61% 、という光電変換特性が得られた。

20

【産業上の利用可能性】

【 0 0 9 9 】

本発明の光電変換素子は、たとえば有機薄膜型太陽電池、光センサ等に用いることができる。

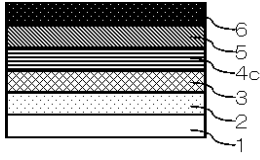
【符号の説明】

【 0 1 0 0 】

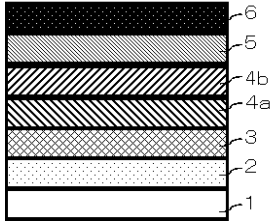
- 1 透明基板
- 2 透明陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 a 活性層（ p -層）
- 4 b 活性層（ n -層）
- 4 c 活性層（ i -層）
- 5 陰極バッファ層
- 6 陰極

30

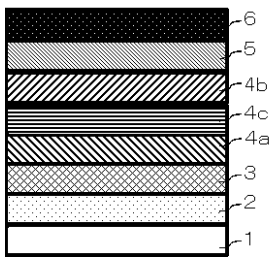
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (72)発明者 中村 栄一
東京都文京区本駒込5 - 3 - 3 - 1001
- (72)発明者 佐藤 佳晴
神奈川県相模原市上鶴間7 - 9 - 2 - 108
- (72)発明者 辻 勇人
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内
- (72)発明者 横井 優季
東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特開2005 - 311329 (JP, A)
特開2008 - 135622 (JP, A)
特開2010 - 004022 (JP, A)
国際公開第2009 / 141026 (WO, A1)
特開2007 - 059515 (JP, A)
特開平02 - 233683 (JP, A)
Monika J. SIENKOWSKA, John M. FARRAR, Fan ZHANG, Sharat KUSUMA, Paul A. HEINEY and Piotr KASZYNSKI, Liquid crystalline behavior of tetraaryl derivatives of benzo[c]cinnoline, tetraazapyrene, phenanthrene, and pyrene: the effect of heteroatom and substitution pattern on phase stability, Journal of Materials Chemistry, 2007年 1月15日, Volume 17, Issue 14, Pages 1399-1411
Hayato TSUJI, Yuki YOKOI, Yoshiharu SATO, Hideyuki TANAKA, and Eiichi NAKAMURA, Bis-Cinnolines as n-Type Semiconducting Material with High Electron Mobility and Thermal Stability and their Application in Organic Photovoltaic Cells, CHEMISTRY AN ASIAN JOURNAL, 2011年 6月21日, Volume 6, Issue 8, Pages 2005-2008

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 51/42 - 51/48

CAPLUS / REGISTRY (STN)