

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-115665
(P2007-115665A)

(43) 公開日 平成19年5月10日(2007.5.10)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 B 1/12 (2006.01)	HO 1 B 1/12 Z	4 C O 5 0
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 F O 5 1
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 G 3 O 1
CO 7 D 487/22 (2006.01)	CO 7 D 487/22	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-234469 (P2006-234469)	(71) 出願人	390019839 三星電子株式会社
(22) 出願日	平成18年8月30日 (2006.8.30)		S a m s u n g E l e c t r o n i c s C o . , L t d .
(31) 優先権主張番号	10-2005-0097993		大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞416
(32) 優先日	平成17年10月18日 (2005.10.18)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100114649 弁理士 宇谷 勝幸
		(72) 発明者	孫 炳 熙 大韓民国京畿道龍仁市器興邑西天里 SK アパート106棟1906号

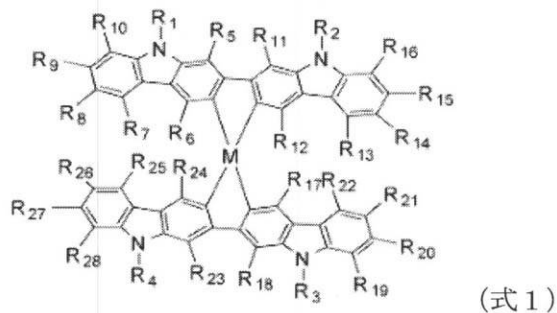
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホール輸送材料とこれを用いた固体電解質および光電変換素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 導電特性を備え且つ信頼性に優れた新規なホール輸送材料とこれを用いた固体電解質および光電変換素子の提供。

【解決手段】 下記式 1 :



で表されるホール輸送材料を提供する。

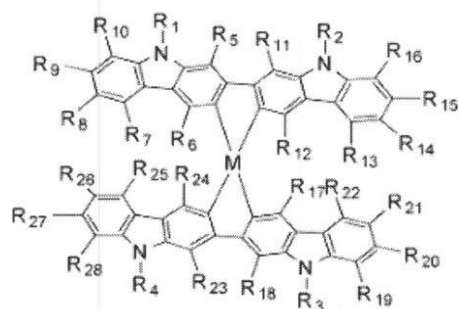
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 1 :

【化 1】



(式 1)

式中、 $R_1 \sim R_{28}$ は、それぞれ独立して、水素、置換または非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 アリール基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、及び置換または非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、

M は、C または Si である、
で表されるホール輸送材料。

【請求項 2】

前記 R_1 及び R_2 が R_3 及び R_4 と互いに異なることを特徴とする、請求項 1 に記載のホール輸送材料。

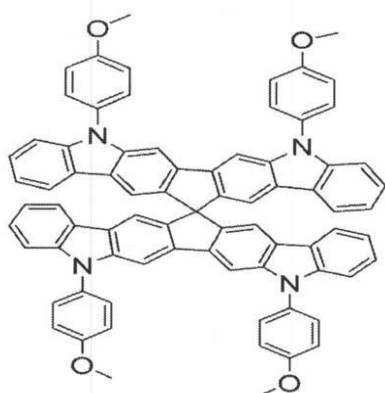
【請求項 3】

前記 R_1 及び R_2 が R_3 及び R_4 と互いに同一であることを特徴とする、請求項 1 に記載のホール輸送材料。

【請求項 4】

前記ホール輸送材料は、下記式 2 :

【化 2】



(式 2)

の構造を持つことを特徴とする、請求項 1 または 3 に記載のホール輸送材料。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のホール輸送材料を含む固体電解質。

【請求項 6】

前記固体電解質は、トリフェニルメタン、カルバゾール、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン及び 2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メトキシフェニルアミン) - 9, 9' - スピ

10

20

30

40

50

ロピフルオレンからなる群から選択される少なくとも一種の第 2 ホール輸送材料をさらに含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の固体電解質。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のホール輸送材料を含むホール輸送層を備える電子素子。

【請求項 8】

前記ホール輸送層は、トリフェニルメタン、カルバゾール、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン及び 2, 2', 7, 7' - テトラキス - (N, N - ジ - メトキシフェニルアミン) - 9, 9' - スピロピフルオレンからなる群から選択される少なくとも 1 種の第 2 ホール輸送材料をさらに含むことを特徴とする、請求項 7 に記載の電子素子。

10

【請求項 9】

前記ホール輸送層は、スピンコーティング、ディッピング、噴霧法、ロールコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、スクリーンプリンティング、ドクターブレード法または電気泳動によって形成されることを特徴とする、請求項 7 または 8 に記載の電子素子。

【請求項 10】

前記電子素子は、光電変換素子であることを特徴とする、請求項 7 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子素子。

【請求項 11】

前記光電変換素子は、
 基板上に伝導性物質がコーティングされた透明電極と、
 前記透明電極上に形成され、表面に染料が吸着された光吸収層と、
 前記透明電極と対向して配置された対向電極と、
 前記透明電極と前記対向電極との間に形成された、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のホール輸送材料を含むホール輸送層と、
 を含むことを特徴とする、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の電子素子。

20

【請求項 12】

前記電子素子は、電界発光素子であることを特徴とする、請求項 7 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電子素子。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ホール輸送材料とこれを用いた固体電解質および光電変換素子に関する。より詳しくは、良好な導電特性を備える、光電変換素子の固体電解質に適した新規なホール輸送材料及びこれを用いた光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である太陽電池は、他のエネルギー源とは異なり、無限で環境に優しいので、時とともにその重要性が増している。また、太陽電池は特に、携帯用コンピュータ、携帯電話、個人携帯端末機などの各種携帯用情報機器の搭載を念頭に置いた際、太陽光のみで充電が可能であるという点で、期待されている。

40

【0003】

従来では単結晶または多結晶のシリコン太陽電池が多く使用されてきたが、シリコン太陽電池は、製造の際に大型の高価な設備が要求されるうえ、原料価格が高価であって製造コストが高く、太陽エネルギーから電気エネルギーへの変換効率の改善にも多くの難しさが伴う。

【0004】

これにより、安価で製造することが可能な有機材料を使用した太陽電池に対する関心が急増しているが、特に製造コストの低い染料感応型太陽電池が多くの注目を浴びている。

50

染料感応型太陽電池は、透明電極に接着されているナノ粒子からなる多孔質半導体層、半導体層上に吸着された染料からなる光吸収層、及び両電極間の空間に充填された酸化還元用電解質溶液を含んでなる光電気化学的太陽電池である。染料感応型太陽電池は、光電変換効率が高く、製造コストが低いという利点を持つ。

【0005】

ところが、このような染料感応型太陽電池は、液状電解質からなる湿式なので、長期使用の際に、電解液の漏洩または電解液の揮発によって光電変換効率が急激に低下するなど、信頼性及び長期間安定性 (long-term stability) に劣るという問題点を持つ。

【0006】

湿式太陽電池の問題点を解決するために、電解液の代わりに固体高分子電解質 (solid polymer electrolyte) をホール輸送材料として用いた太陽電池は、2001年ブラジルのデ・パオリグループによって開発された後、盛んに研究されている (例えば、非特許文献1)。

【0007】

しかし、高分子電解質を含む太陽電池は、電解質が光吸収層の半導体粒子の間によく浸透できなくて、光電変換効率が低く、短い高分子電解質を使用する場合には、太陽電池の機械的な特性が低下し、湿式太陽電池と同様に電解質の漏洩問題が生ずる。

【非特許文献1】A. F. Nogueira, J. R. Durrant, M. A. De Paoli, Adv. Mater. 13, 826, 2001

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで、本発明はこのような問題点に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、導電特性を備え且つ信頼性に優れた新規なホール輸送材料を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、信頼性及び長期間安定性に優れた電解質及びそれを含む光電変換素子を提供することにある。

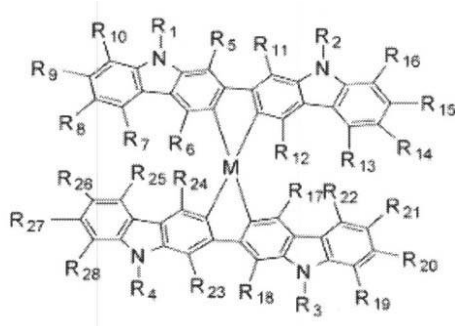
【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明のある態様によれば、下記式1:

【0011】

【化1】



(式1)

【0012】

で表される新規なホール輸送材料を提供する。式中、 $R_1 \sim R_{28}$ は、それぞれ独立して、水素、置換または非置換の炭素数1~30のアルキル基、置換または非置換の炭素数1~30のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数6~30のアリール基、置換または非置換の炭素数6~30のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数6~30のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数5~30のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数5~30のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数5~30のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数3~20のシクロアルキル基、及

び、置換または非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、M は、C または Si である。

【0013】

また、本発明の他の態様によれば、本発明の新規なホール輸送材料を含む電解質を提供する。

【0014】

本発明の電解質は、固体電解質であって、前記式 1 のホール輸送材料以外に、トリフェニルメタン、カルバゾール、N, N' - ジフェニル - N, N' - ビス(3 - メチルフェニル) - 1, 1' - ビフェニル - 4, 4' - ジアミン(TPD)などの第 2 ホール輸送材料及びその他の添加剤をさらに含んでもよい。

10

【0015】

本発明の別の態様によれば、ホール輸送層は、前記式 1 のホール輸送材料を含むことを特徴とする電子素子を提供する。このような電子素子は、光電変換素子または電界発光素子であってもよい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、新規なホール輸送材料が、化学構造上、ホール輸送に適した構造を持つので、このようなホール輸送材料を含む電解質は、良好な導電特性を持つ。

【0017】

本発明に係る新規なホール輸送材料を含む光電変換素子は、固体電解質を備えるため、電解液の漏液、電解液の揮発による特性の低下などがなくて信頼性が向上する。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

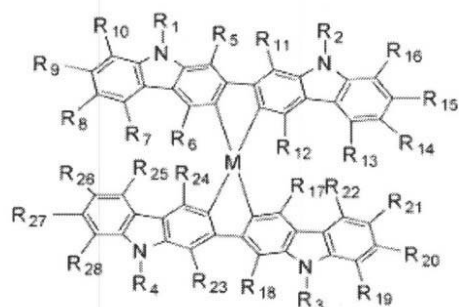
以下に添付図面を参照しながら、本発明について詳細に説明する。

【0019】

本発明の新規なホール輸送材料は、下記式 1 :

【0020】

【化 2】



(式 1)

30

【0021】

式中、R₁ ~ R₂₈ は、それぞれ独立して、水素、置換または非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルキル基、置換または非置換の炭素数 1 ~ 30 のアルコキシ基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリール基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 6 ~ 30 のアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリール基、置換または非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリールアルキル基、置換または非置換の炭素数 5 ~ 30 のヘテロアリールオキシ基、置換または非置換の炭素数 3 ~ 20 のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数 2 ~ 30 のヘテロシクロアルキル基からなる群から選択され、M は、C または Si である、で表される構造を持つ。

40

【0022】

本発明に係るアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、n - プロピル基、iso - プロピル基、n - ブチル基、iso - ブチル基、sec - ブチル基、t - ブチル基、n

50

-ペンチル基、i s o -ペンチル基、n e o -ペンチル基、1, 2 -ジメチルプロピル基、n -ヘキシル基、c y c l o -ヘキシル基、1, 3 -ジメチルブチル基、1 - i s o -プロピルプロピル基、1, 2 -ジメチルブチル基、n -ヘプチル基、1, 4 -ジメチルペンチル基、2 -メチル - 1 - i s o -プロピルプロピル基、1 -エチル - 3 -メチルブチル基、n -オクチル基、2 -エチルヘキシル基、3 -メチル - 1 - i s o -プロピルブチル基、2 -メチル - 1 - i s o -プロピル基、1 - t -ブチル - 2 -メチルプロピル基、n -ノニル基、3, 5, 5 -トリメチルヘキシル基、等の炭素数1 ~ 30の直鎖、分岐の炭化水素基が挙げられる。

【0023】

本発明に係るアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、n -プロピルオキシ基、i s o -プロピルオキシ基、n -ブチルオキシ基、i s o -ブチルオキシ基、s e c -ブチルオキシ基、t -ブチルオキシ基、n -ペンチルオキシ基、i s o -ペンチルオキシ基、n e o -ペンチルオキシ基、1, 2 -ジメチル - プロピルオキシ基、n -ヘキシルオキシ基、c y c l o -ヘキシルオキシ基、1, 3 -ジメチルブチルオキシ基、1 - i s o -プロピルプロピルオキシ基、1, 2 -ジメチルブチルオキシ基、n -ヘプチルオキシ基、1, 4 -ジメチルペンチルオキシ基、2 -メチル - 1 - i s o -プロピルプロピルオキシ基、1 -エチル - 3 -メチルブチルオキシ基、n -オクチルオキシ基、2 -エチルヘキシルオキシ基、3 -メチル - 1 - i s o -プロピルブチルオキシ基、2 -メチル - 1 - i s o -プロピルオキシ基、1 - t -ブチル - 2 -メチルプロピルオキシ基、n -ノニルオキシ基等の炭素数1 ~ 30の直鎖又は分岐のアルコキシ基等が挙げられる。

【0024】

本発明に係るアリアル基の例としては、フェニル基、ベンジル基、フェネチル基、o - , m - 若しくはp - トリル基、2, 3 - 若しくは2, 4 - キシリル基、メシチル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ピフェニル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、ピレニル基、クロロフェニル基、ジクロロフェニル基、トリクロロフェニル基、プロモフェニル基、フロロフェニル基、ペンタフロロフェニル基、ヨウ化フェニル基等のハロゲン化フェニル基、トリル基、キシリル基、メシチル基、エチルフェニル基、ジメチルエチルフェニル基、i s o -プロピルフェニル基、t -ブチルフェニル基、t -ブチルメチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、トリフロロメチルフェニル基、等のアルキル誘導体置換フェニル基、メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、プロポキシフェニル基、ヘキシルオキシフェニル基、シクロヘキシルオキシフェニル基、オクチルオキシフェニル基、2 -エチルヘキシルオキシフェニル基、3, 5, 5 -トリメチルヘキシルオキシフェニル基、メチルエトキシフェニル基、ジメトキシフェニル基、1 -エトキシ - 4 -メトキシフェニル基、クロロメトキシフェニル基、エトキシエトキシフェニル基、エトキシエトキシエトキシフェニル基等のアルコキシ基置換フェニル基、等が挙げられる。

【0025】

本発明に係るヘテロアリアル基の例としては、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、ピリジル基、チエニル基、ピロリジニル基、フリル基、アキサゾリル基、チアゾリル基、キノリル基等が挙げられる。

【0026】

本発明に係るヘテロアリアルアルキル基の例としては、上記のヘテロアリアル基の1以上の位にアルキル基が結合した物などが挙げられる。

【0027】

本発明に係るヘテロアリアルオキシ基の例としては、ピリジルオキシ基、ピリミジルオキシ基、インドリルオキシ基、ベンゾチアゾリルオキシ基、ベンズイミダゾリルオキシ基、フリルオキシ基、チエニルオキシ基、ピラゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等が挙げられる。ヘテロアリアルチオ基として具体的にはピリジルチオ基、ピリミジルチオ基、インドリルチオ基、ベンゾチアゾリルチオ基、ベンズイミダゾリルチオ基、フリルチオ基、チエニルチオ基、ピラゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基等が挙げられる。

【0028】

本発明に係るシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基及びシクロオクチル基等が挙げられる。

【0029】

本発明に係るヘテロシクロアルキル基の例としては、上記シクロアルキル基の1以上の炭素がN、SまたはOなどのヘテロ原子で置換されているものが挙げられる。また、本明細書の「置換または非置換の」における置換基としては、アミノ基、アジド基、イミノ基(HNCH_3- 、 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$)、アミド基($-\text{CONH}_2$)、ホスホリル(ホスホネートおよびホスフィネートを含む)基、スルホニル(スルフェート、スルホンアミド、スルファモイルおよびスルホネートを含む)基、シリル基、アルキルチオ基、アルデヒド基、カルボキシル基、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CN}$ 等の置換基が挙げられ、上記のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールアルキル基、ヘテロアリールオキシ基、シクロアルキル基またはヘテロシクロアルキル基における水素原子の少なくとも一つが当該置換基で置換されることが好ましい。

10

【0030】

さらに、上記置換基に、上記に列挙した本発明に係るアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、ヘテロアリールアルキル基、ヘテロアリールオキシ基、シクロアルキル基、およびヘテロシクロアルキル基を含めても良いが、この場合に、置換された本発明に係るアルキル基およびアルコキシ基の炭素数は1~30であり、置換された本発明に係るアリール基、アリールアルキル基、およびアリールオキシ基の炭素数は6~30であり、置換された本発明に係るヘテロアリール基、ヘテロアリールアルキル基の炭素数は、5~30であり、ヘテロシクロアルキル基の炭素数は、2~30であり、置換された本発明に係るシクロアルキル基は3~20であることはいうまでもない。

20

【0031】

図1は本発明の新規なホール輸送材料の化学構造を説明するための模式図である。図1に示すように、本発明の新規なホール輸送材料は、ホール輸送部分(hole transporting moiety)は、2つの環系(ring system)が一つの4価原子によって連結されたスピロタイプ(spiro type)であって、3次元アンテナで空間を構成するので、ホール輸送材料として適した化学構造を持っている。このようなホール輸送材料は、染料陽イオンからホールを受け入れるが、ホール輸送移動度(hole transport mobility)が十分高い。

30

【0032】

本発明のホール輸送材料は、対称構造または非対称構造を持つことができるが、化学構造(モーフオロジー)上、対称構造を持った方がより優れたホール輸送効果を提供する。

【0033】

対称構造の場合には、前記式1における R_1 及び R_2 と R_4 及び R_3 は、互いに同一の置換基である。より詳しくは、 R_1 と R_2 は、同一であっても異なってもよく、 R_1 及び R_2 を一つの群とした場合に、 R_1 及び R_2 は、別の群である R_3 及び R_4 と互いに同一である、との意味である。

40

【0034】

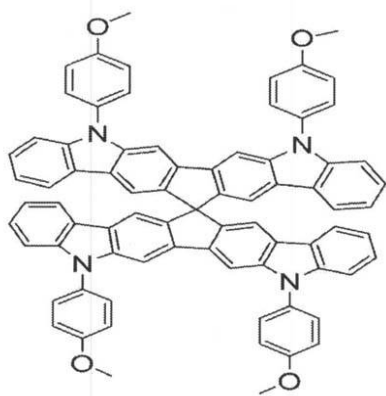
非対称構造の場合には、前記式1における R_1 及び R_2 と R_4 及び R_3 は、互いに異なる置換基である。より詳しくは、 R_1 及び R_2 を一つの群とした場合に、 R_1 及び R_2 は、別の群である R_3 及び R_4 とは互いに異なる、との意味である。

【0035】

本発明の新規なホール輸送材料の好ましい例は、下記式2：

【0036】

【化 3】



(式2)

10

【0037】

で表される構造を持つ。

【0038】

本発明の新規なホール輸送材料は、有機溶媒または無機溶媒に溶解できる。有機溶媒の例は、アセトニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、クロロホルム、ベンゼン、クロロベンゼン、シクロヘキサン、トルエン、テトラヒドロフラン、アニソール、クレゾール、キシレン、ヘキサンなどを含みうり、これらは単独で使用しても、混合物として使用してもよい。

20

【0039】

本発明の新規なホール輸送材料は、光電変換素子などの電解質として使用できる。本発明の新規なホール輸送材料を含む電解質は、固体電解質またはゲル型電解質であってもよい。ゲル型電解質の場合には、溶媒を含有する電解質組成物と架橋マトリックスから構成されうり、固体電解質の場合には、架橋マトリックスを含むことができる。このように構成された電解質は、ゲル型電解質または完全固体型電解質から構成されるので、電解液の漏洩または揮発による電解質としての特性の低下がなく、高い信頼性を持つ。

【0040】

本発明の新規なホール輸送材料が電解質として使用される場合には、前記式1のホール輸送材料以外の第2ホール輸送材料またはその他の添加剤と共に使用できる。第2ホール輸送材料としては、ホール輸送機能がある物質であればいずれでもよい。例えば、トリフェニルメタン、カルバゾール、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'ピフェニル-4, 4'ジアミン(TPD)及び2, 2', 7, 7'-テトラキス-(N, N-ジ-メトキシフェニルアミン)-9, 9'-スピロピフルオレンなどを使用することができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

30

【0041】

本発明の他の態様は、上述した新規なホール輸送材料を使用する電子素子に関する。本発明の新規なホール輸送材料は、光電変換素子または電界発光素子のホール輸送層の材料として使用できる。尚、本発明に係るホール輸送材料(式1に示される)をホール輸送層を備える電子素子に使用する場合、上記と同様に第2ホール輸送材料を有してもよい。

40

【0042】

図2は、上述した本発明のホール輸送材料を適用して構成した光電変換素子である染料感応型太陽電池の構成を示す断面概略図である。図2において、染料感応型太陽電池は、基板上に伝導性物質がコーティングされた透明電極20と、前記透明電極上に形成され、表面に染料が吸着された金属酸化層からなる光吸収層30と、前記透明電極と対向して配置された対向電極60と、前記透明電極20と対向電極60との間に形成されたホール輸送層50とを含んでなる。

【0043】

本発明の光電変換素子において、透明電極20は、基板上に伝導性物質がコーティングされて形成される。前記基板としては、透明性を持っているものであればいずれでも使用

50

可能であり、例えば、石英やガラスなどの透明無機基板、またはポリエチレンテレフタレート (PET; polyethylene terephthalate)、ポリエチレンナフタレート (PEN; polyethylene naphthalate)、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリプロピレンなどの透明プラスチック基板を使用することができる。

【0044】

また、前記基板上にコートされる伝導性物質としては、インジウムスズオキシド (ITO)、フッ素ドープ酸化スズ (FTO)、 $ZnO - Ga_2O_3$ 、 $ZnO - Al_2O_3$ 、 $SnO_2 - Sb_2O_3$ などを例示することができる。

【0045】

本発明の光電変換素子において、光吸収層30は、金属酸化物層と、この金属酸化物層の表面に吸着された染料とから構成される。このような光吸収層30は、高効率を得るために、光エネルギーを最大限多く吸収することが必要なので、多孔性の金属酸化物を用いて表面を拡大させてその内部に染料を吸着させる。

【0046】

本発明において、金属酸化物層は、例えばチタニウム酸化物、ニオブウム酸化物、ハフニウム酸化物、インジウム酸化物、スズ酸化物及び亜鉛酸化物からなる群から選択される少なくとも一種を使用することができるが、必ずしもこれらに制限されるものではない。前記金属酸化物は、単独で或いは2つ以上を混合して使用することができる。好ましい金属酸化物の例としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 $TiSrO_3$ などを挙げることができ、アナターゼ型 TiO_2 が特に好ましい。

【0047】

前記光吸収層30を成す金属酸化物は、表面に吸着された染料がより多量の光を吸収し且つホール輸送層との吸着程度を向上させるために、表面積を大きくすることが好ましい。したがって、光吸収層30の金属酸化物は、ナノチューブ、ナノワイヤ、ナノベルトまたはナノ粒子などのナノ構造を持つことが好ましい。

【0048】

金属酸化物層を構成する金属酸化物の粒径に特に制限はないが、1次粒子の平均粒径として1~200nmが好ましく、より好ましくは、5~100nmである。また、粒度の異なる2種以上の金属酸化物を混合して入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。

【0049】

本発明で使用される染料としては、太陽電池分野で一般に使用されるものであれば何の制限もなく使用することができるが、ルテニウム錯体 (例えば、ルテニウムジチオシアネート2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート) が好ましい。染料は、電荷分離機能をもって光感応作用を示すものであれば限定されず、ルテニウム錯体以外にも、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンチン系染料、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系染料、フェノサフラニン、カルピブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物、その他のアゾ染料、フタロシアニン化合物、ルテニウムトリスビピリジルなどの錯化合物、アントラキノン系染料、多環キノ系染料などを挙げることができ、これらを単独で使用しても混合物として使用してもよい。

【0050】

本発明の光電変換素子において、対向電極60は、導電性物質であればいずれでも使用可能であるが、絶縁性物質であっても、透明電極に対向している側に導電層が設置されているものであれば使用可能である。但し、電気化学的に安定した材料を電極として使用することが好ましく、具体的には、白金、金、カーボン及びカーボンナノチューブ (CNT) などを使用することが好ましい。

【0051】

10

20

30

40

50

また、酸化還元の触媒効果を向上させる目的で、透明電極と対向している側は、微細構造で表面積が大きくなることが好ましく、例えば白金であれば白金黒状態、カーボンであれば多孔質状態になっていることが好ましい。

【0052】

以上のように構成された光電変換素子は、次のように動作する。金属酸化物層の表面に吸着された染料が対向電極60を透過して光吸収層30に入射した光を吸収する。このような染料は、光を吸収することにより、基底状態から励起状態に電子遷移（電子転移）して電子-ホール対を成し、励起状態の電子は、前記金属酸化物の伝導帯に注入された後、電極へ移動して起電力を発生する。染料において光励起されて発生した電子が金属酸化物の伝導帯に移動すると、電子を失った染料は、ホール輸送層50のホール輸送材料から電子の提供を受けて元の基底状態に還元される。

10

【0053】

本発明の光電変換素子は、次の方法によって製作できる。まず、伝導性物質がコーティングされた透明電極を準備した後、金属酸化物の半導体層を前記透明電極の一面上に形成する。

【0054】

金属酸化物層の膜製造方法（製膜方法）に特に制限はないが、物性、便宜性、製造コストなどを考慮した場合、金属酸化物の湿式による膜製造方法が好ましい。金属酸化物の粉末を適当な溶媒に均一に分散させたペーストを調製し、透明導電膜を形成した基板上にコートする方法好ましい。この際、コーティング方法としては、一般的なコーティング方法、例えば噴霧法、スピンコーティング、ディッピング、プリンティング、ドクターブレード法、スパッタリングなどの方法または電気泳動法を用いることができる。

20

【0055】

一般的なコーティング方法を用いて金属酸化物層を形成する場合には、従来知られているように、前記コーティングが終わった後、乾燥及び焼成過程を経る。前記乾燥段階は約50～100で、前記焼成段階は約400～500でそれぞれ行われることが好ましい。

【0056】

次に、従来の技術分野で広く知られている方法に従い、金属酸化物層を光感応性染料含有溶液に12時間以上含浸して金属酸化物の表面に染料を吸着させる。光感応性染料含有溶液に使用される溶媒としては、t-ブチルアルコール、アセトニトリル、またはこれらの混合物などを例示することができる。

30

【0057】

本発明の方法によって光電変換素子を製作する場合には、本発明の新規なホール輸送材料を単独で使用し、或いは第2ホール輸送材料またはバインダーなどのその他の添加剤を含む電解質を調製してスピンコーティングなどの方法によって半導体層上にホール輸送層を形成する。

【0058】

本発明において、ホール輸送層50の形成方法は、特に制限されるものではなく、金属酸化物層の金属酸化物または対向電極60とホール輸送材料の密着性を高くすることが可能な任意の方法を使用することができる。例えば、スピンコーティング、ディッピング、噴霧法、ロールコーティング、ブレードコーティング、グラビアコーティング、スクリーンプリンティング、ドクターブレード法、電気泳動などの任意の方法を使用することができる。尚、ホール輸送層を上記の方法により形成させた後、必要に応じて、公知の方法で熱処理、乾燥などを行ってもよい。

40

【0059】

本発明の新規なホール輸送材料は、染料感応性光電変換素子以外に、前記電界発光素子などにもホール輸送材料として利用できる。特に、本発明のホール輸送材料は、フレキシブル光電変換素子（flexible photovoltaic device）またはフレキシブル有機電界発光素子（flexible electroluminesc

50

ence device) の製造の際に有用に使用できる。

【実施例】

【0060】

以下、実施例を挙げて本発明についてさらに詳しく説明するが、これらは本発明を説明するためのもので、本発明の保護範囲を制限するものではない。

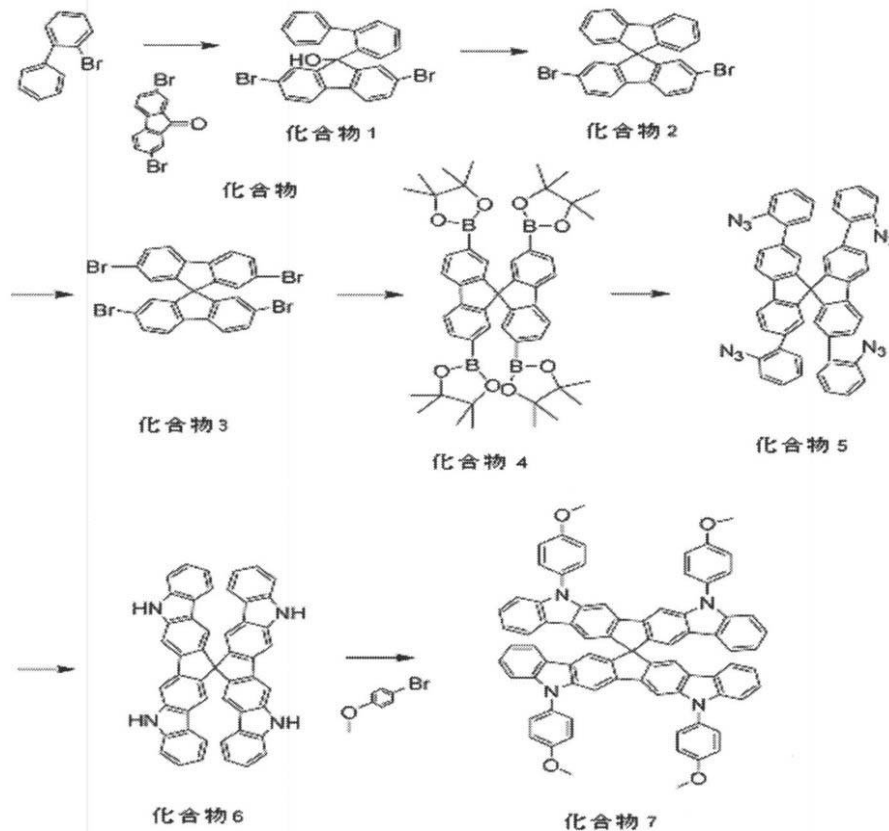
【0061】

ホール輸送材料の合成例

下記反応式 1 の反応スキームに応じて前記式 2 の本発明のホール輸送材料 (下記反応式 1 の化合物 7) を合成した。

【0062】

【化 4】



・ ・ (反応式 1)

【0063】

1) 化合物 1 の合成

2 - ブロモ - ビフェニル (21.55 mmol、5 g) を 500 mL の THF に溶解させた後、窒素雰囲気下で -78 に冷却させた。次に、1.6 M n - ブチルリチウム (14.2 mL) を 1 時間徐々に添加した。窒素雰囲気下で、-78 で 3 時間攪拌した後、2, 7 - ジブロモ - 9 - フルオレノン (2, 7 - dibromo - 9 - fluorenone) (21.55 mmol、7.24 g) を 50 mL の THF に溶解させ、その後その溶液を 1 時間徐々に添加した。窒素雰囲気下で 20 時間攪拌し、温度が常温となるように放置した。反応の後、1 M HCl 溶液を 30 mL 添加した後、2 時間攪拌し、有機層を分離して減圧蒸留して THF を除去した。最終化合物は、ヘキサンとエチルアセテートの体積比が 1 : 1 の展開液を用いてカラムクロマトグラフィーで分離精製することにより、化合物 1 (18.96 mmol、9.29 g) を得た (収率 88%)。

【0064】

2) 化合物 2 の合成

化合物 1 (14.28 mmol、7 g) を酢酸 70 mL に溶解させた後、濃塩酸 3 滴を加えて 12 時間還流させた。反応の後、水 250 mL に徐々に滴下して沈殿物を得た。沈殿

10

20

30

40

50

物を乾燥させた後、ヘキサンとエチルアセテートの体積比が10：1の展開液を用いて分離精製することにより、化合物2（12.72 mmol、6 g）を得た（収率89%）。

【0065】

3) 化合物3の合成

化合物2（10.6 mmol、5 g）をクロロホルム150 mLに溶解させて0℃に冷却した後、ブロム（21.19 mmol、3.39 g）を徐々に滴下して3時間攪拌した。反応の後、2 M水酸化カリウム50 mLを注入して中和し、蒸留水で3回洗浄した。次に、有機層を分離して減圧蒸留し、得られた固体をクロロホルムとエタノールの混合液で再結晶することにより、化合物3（9.01 mmol、5.65 g）を得た（収率85%）。

10

【0066】

4) 化合物4の合成

化合物3（7.96 mmol、5 g）をTHF300 mLに溶解させた後、窒素雰囲気下で-78℃に冷却し、その後1.6 M n-ブチルリチウム20.9 mLを1時間徐々に添加した。-78℃で3時間攪拌した後、2-イソプロポキシ-4,4',5,5'-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン（2-isopropoxy-4,4',5,5'-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane）（47.76 mmol、9.74 mL）を素早く添加した。窒素雰囲気下で20時間攪拌し、温度が常温となるまで放置した。反応終了の後、蒸留水を仕込んでエチルアセレートで3回抽出し、減圧蒸留によって溶媒を除去して化合物4（3.6 mmol、2.94 g）を得た（収率45%）。

20

【0067】

5) 化合物5の合成

化合物4（3.53 mmol、2.9 g）、1-アジド-2-ブロモベンゼン（1-azido-2-bromobenzene）（14.16 mmol、2.79 g）及びテトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（Pd(PPh₃)₄）0.33 gをトルエン40 mLに溶解させた後、2 M Na₂CO₃ 20 mLに溶解させて添加し、エタノール5 mLを添加した後、還流させて14時間攪拌した。反応終了の後、蒸留水を仕込んでエチルアセレートで2回抽出し、減圧蒸留によって溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーを行って化合物5（2.26 mmol、1.84 g）を得た（収率64%）。

30

【0068】

6) 化合物6の合成

2.2 mmol（1.8 g）の化合物5をジクロロベンゼン70 mLに溶解し、還流させて3時間反応させた。反応終了の後、減圧蒸留によって溶媒を除去した後、カラムクロマトグラフィーを行って化合物6（0.77 mmol、0.52 g）を得た（収率35%）。

【0069】

7) 化合物7の合成

化合物6（0.74 mmol、0.5 g）と4-ブロモアニソール（4-bromoanisole）と1.2当量のナトリウム-t-ブトキシド（3.55 mmol、0.34 g）と4当量のトリ-t-ブチルホスフィン10 mol%、Pd₂(dba)₃ 10 mol%を100 mLのキシレンに入れて3時間還流させた。反応終了の後、蒸留水を仕込んでエチルアセレートで2回抽出し、減圧蒸留によって溶媒を除去した。最終的にキシレンとヘキサンの混合液でカラムクロマトグラフィーによって精製して化合物7（0.325 g）を得た（収率40%）。

40

【0070】

合成されたホール輸送材料の紫外線吸光スペクトルを図3及び図4に示した。図3は溶液状態の紫外線吸収スペクトルを示し、図4はフィルム状態の紫外線吸収スペクトルを示す。

50

【0071】

実施例1．テスト素子の製作及び特性評価

ガラス基板上に、スパッタを用いてフッ素ドープ酸化スズ（FTO）を塗布した後、粒径13nmのアナターゼ型TiO₂粒子ペーストを、スクリーンプリンティング法を用いて塗布し、70℃で30分間乾燥させた。乾燥済みの後、電気炉に投入して大気中で3/minで昇温して450℃で30分間維持した後、昇温時と同一の速度で冷却させて厚さ約15μmの多孔性TiO₂膜を製作した。次いで、金属酸化物層が形成されたガラス基板を0.3mM濃度のルテニウムジチオシアネート2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート溶液に24時間浸漬した後、乾燥させて前記染料をTiO₂層の表面に吸着させた。染料の吸着が完了した後、吸着されずに金属酸化物上にのせてある染料を洗い出すためにエタノールを膜に振り撒き、乾燥させた。前記製造例で得た化合物7のホール輸送材料をクロロベンゼンに1wt%で溶解させた後、スピニングによって膜を形成して80℃で60分間乾燥させた。次いで、真空蒸着法によって金を30nmの厚さに形成して対向電極を製造した。

10

【0072】

前記実施例で製造した光電変換素子の光電圧及び光電流を測定して、光電変換効率を算出した。この際、光源としてはキセノンランプ（Oriental, 01193）を使用し、前記キセノンランプの太陽条件（AM1.5）は標準太陽電池（Furnhofer Institute Solare Engeneriessysteme, Certificate No. C-ISE369、Type of material: Mono-Si⁺ KGフィルター）を用いて補正した。本実施例で製造された光電変換素子の光電変換効率は0.094%と測定された。

20

【0073】

以上、好適な具現例を例として説明したが、本発明は、本発明の保護範囲を外れない範囲内において種々変形を加え得るので、それら多様な変形例も本発明の保護範囲に含まれるものと解釈されるべきである。

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明のホール輸送材料は、高分子電解質を含む太陽電池で、好適に用いられる。

【図面の簡単な説明】

30

【0075】

【図1】本発明の新規なホール輸送材料の化学構造を説明するための模式図である。

【図2】本発明の新規なホール輸送材料を含む光電変換素子の一例を示す断面概略図である。

【図3】本発明の新規なホール輸送材料の溶液状態の紫外線吸収スペクトルである。

【図4】本発明の新規なホール輸送材料の薄膜状態における紫外線吸収スペクトルである。

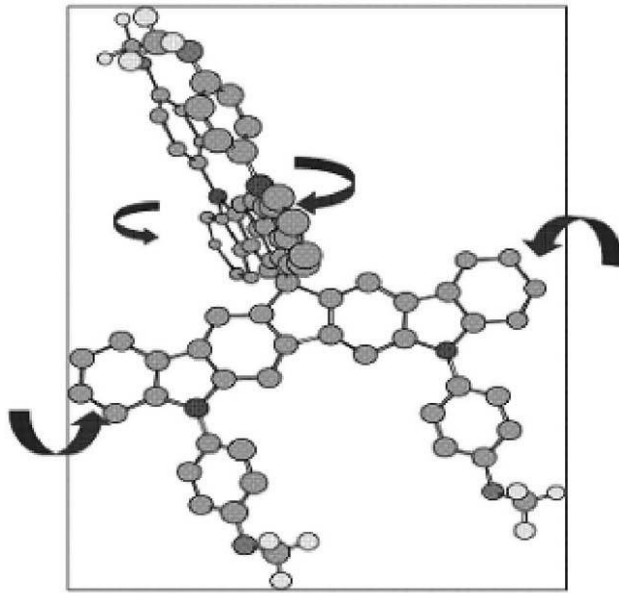
【符号の説明】

【0076】

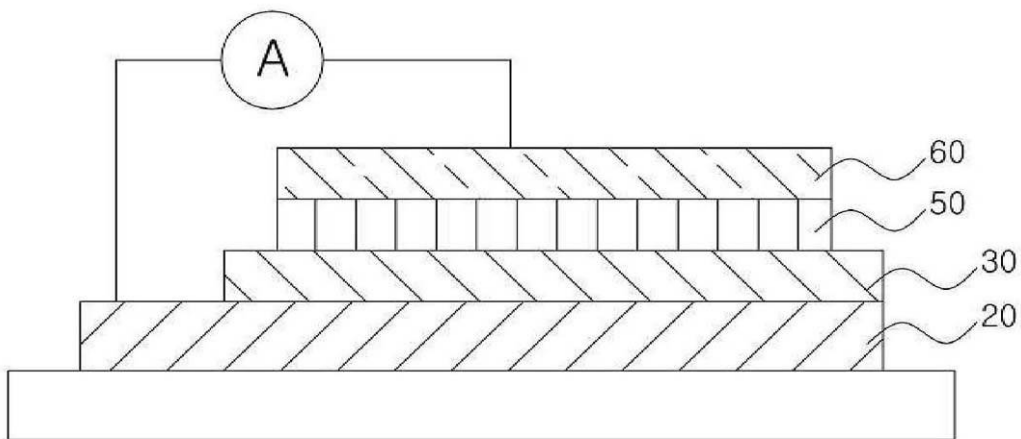
- 20 透明電極
- 30 光吸収層
- 50 ホール輸送層
- 60 対向電極

40

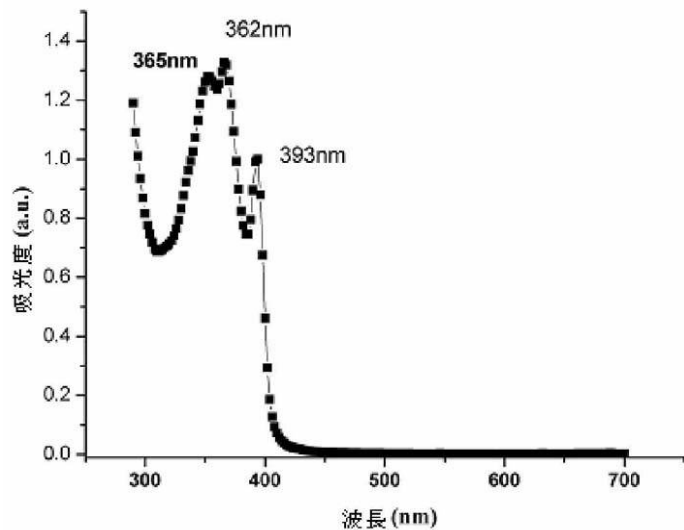
【 図 1 】



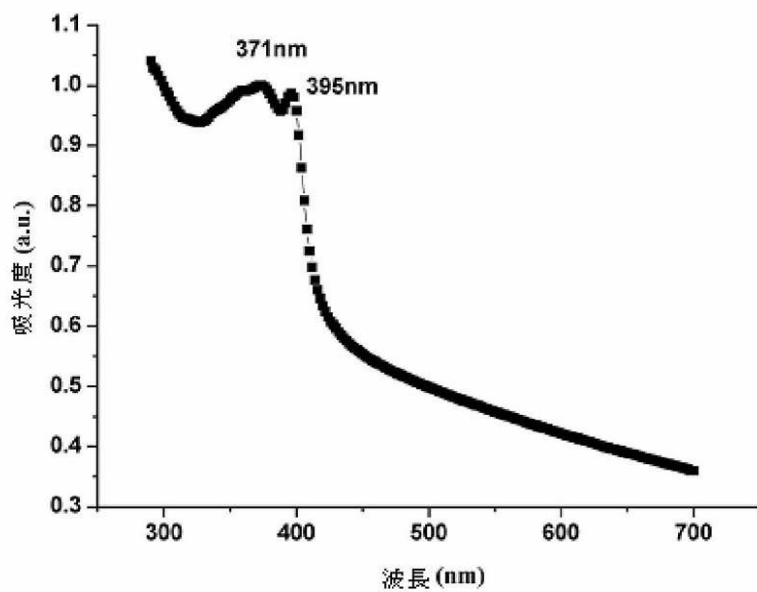
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 朴 商 てつ

大韓民国ソウル特別市松坡区文井2洞 ファミリー2団地アパート234棟1201号

(72)発明者 南 政 圭

大韓民国京畿道龍仁市器興邑堡り里 三星アパート102棟1106号

Fターム(参考) 4C050 PA20

5F051 AA14

5G301 CA30 CD01