



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104640902 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201380047818. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 06

C08G 61/12(2006. 01)

H01L 51/42(2006. 01)

(30) 优先权数据

2012-202264 2012. 09. 14 JP

2013-019105 2013. 02. 04 JP

2013-112559 2013. 05. 29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/074070 2013. 09. 06

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/042090 JA 2014. 03. 20

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 渡边伸博 北泽太辅 山本修平

下村悟

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 蔡晓菡 刘力

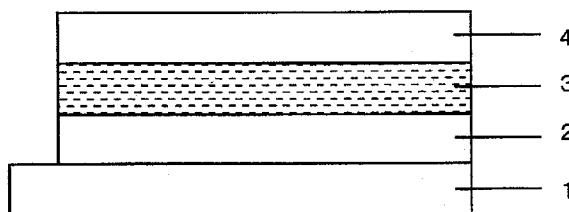
权利要求书1页 说明书39页 附图2页

(54) 发明名称

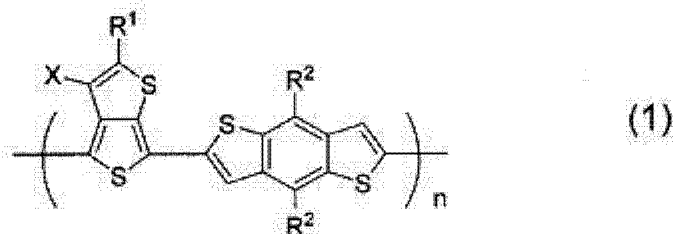
共轭系聚合物、使用了该共轭系聚合物的供电子性有机材料、光伏元件用材料及光伏元件

(57) 摘要

本发明的目的在于提供光电转换效率高的光伏元件。一种供电子性有机材料，其使用了共轭系聚合物，所述共轭系聚合物具有噻吩并 [3, 4-b] 噻吩骨架和具有杂芳基的苯并 [1, 2-b :4, 5-b'] 二噻吩骨架结构，所述噻吩并 [3, 4-b] 噻吩骨架具有特定的烷基部分为直链烷基的烷氧基羰基或者烷基部分为直链烷基的烷酰基。



1. 一种共轭系聚合物, 其具有通式 (1) 所示的结构,
[化 1]



上述通式 (1) 中, R^1 表示烷基部分为直链烷基的烷氧基羰基或烷基部分为直链烷基的烷酰基, 它们只要保持直链结构则可以被取代, R^2 分别可以相同也可以不同、表示可以被取代的杂芳基, X 表示氢原子或卤原子, n 表示聚合度、表示 2 以上且 1000 以下的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的共轭系聚合物, 其中, X 为氟。
3. 一种供电子性有机材料, 其使用了权利要求 1 或 2 所述的共轭系聚合物。
4. 一种光伏元件用材料, 其含有权利要求 3 所述的供电子性有机材料和受电子性有机材料。
5. 根据权利要求 4 所述的光伏元件用材料, 其中, 所述受电子性有机材料为富勒烯化合物。
6. 根据权利要求 5 所述的光伏元件用材料, 其中, 所述富勒烯化合物含有 C_{70} 衍生物。
7. 一种光伏元件, 其至少具有正极和负极, 在正极与负极之间具有含有权利要求 4 ~ 6 中任一项所述的光伏元件用材料的有机半导体层。
8. 根据权利要求 7 所述的光伏元件, 其中, 在所述负极与所述含有光伏元件用材料的有机半导体层之间进一步具有电子传输层。
9. 根据权利要求 8 所述的光伏元件, 其中, 所述电子传输层含有菲咯啉衍生物。

共轭系聚合物、使用了该共轭系聚合物的供电子性有机材料、光伏元件用材料及光伏元件

技术领域

[0001] 本发明涉及共轭系聚合物、使用了该共轭系聚合物的供电子性有机材料、光伏元件用材料以及光伏元件。

背景技术

[0002] 太阳能电池,作为环保的电能源,被当作对于现在日益严重的能源问题而言有力的能源。现在,作为太阳能电池的光伏元件的半导体原材料,使用单晶硅、多晶硅、非晶硅、化合物半导体等无机物。但是,使用无机半导体制造的太阳能电池由于成本高,还未在一般家庭广泛普及。成本高的原因主要在于,在真空且高温下制造半导体薄膜的工艺。因此,作为可以期待制造工艺的简化的半导体原材料,对使用共轭系聚合物、有机晶体等有机半导体、有机色素的有机太阳能电池进行了研究。

[0003] 但是,使用了共轭系聚合物等的有机太阳能电池,与以往的使用了无机半导体的太阳能电池相比,光电转换效率低是最大问题,还没有得到实用化。以往的使用了共轭系聚合物的有机太阳能电池的光电转换效率低是由于,太阳光的吸收效率低,形成通过太阳光生成的电子与空穴难以分离的激子的束缚态,和由于容易形成捕获载流子(电子、空穴)的陷阱(trap)、而所生成的载流子容易被陷阱捕获、载流子的迁移率慢等。

[0004] 迄今的利用有机半导体的光电转换元件,目前可以分为供电子性有机材料(p型有机半导体)和功函数小的金属接合而成的肖特基型、受电子性有机材料(n型有机半导体)和供电子性有机材料(p型有机半导体)接合的异质结型。这些元件由于仅接合部的有机层(几个分子层程度)有助于光电流生成,因此光电转换效率低,光电转换效率的提高成为课题。

[0005] 作为用于提高光电转换元件的光电转换效率的一种方法,有将受电子性有机材料(n型有机半导体)和供电子性有机材料(p型有机半导体)混合、形成有助于光电转换的接合面增加了的本体异质结型的方法。其中,报告了使用共轭系聚合物作为供电子性有机材料(p型有机半导体),使用具有n型半导体特性的导电性高分子、C₆₀等富勒烯、富勒烯衍生物作为受电子性有机材料的本体异质结型光电转换元件。

[0006] 另外,为了有效地吸收太阳光光谱的宽范围的辐射能、提高光电转换效率,带隙变窄的供电子性有机材料是有用的(例如参照非专利文献1和2)。作为这种窄带隙供电子性有机材料,报告了噻吩并[3,4-b]噻吩骨架和苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架组合而成的共聚物表现出特别优异的光伏特性,迄今合成了许多衍生物(例如参照专利文献1)。

[0007] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:国际公开第2011/011545号小册子

非专利文献

非专利文献1:E. Bundgaard、F. C. Krebs 著,“Solar Energy Materials & Solar

Cells”、2007 年,91 卷,954 页

非专利文献 2 :H. Zhou、L. Yang、W. You 著、“Macromolecules”,2012 年,45 卷,607 页。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

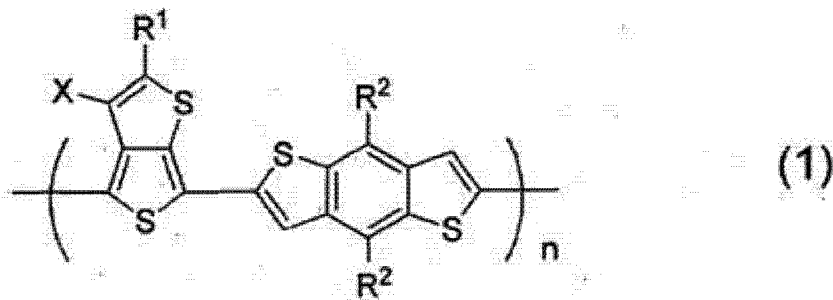
但是,对于迄今的利用噻吩并 [3,4-b] 噻吩骨架和苯并 [1,2-b :4,5-b'] 二噻吩骨架的共聚形成的供电子性有机材料而言,不能兼具窄带隙化和高的载流子迁移率、以及与以富勒烯衍生物为代表的受电子性材料的相容性,得不到充分的转换效率。本发明的目的在于,提供通过最合适的取代基和侧链的选择来兼具窄带隙化、高的载流子迁移率以及与受电子性材料的相容性的供电子性有机材料,提供光电转换效率高的光伏元件。

[0009] 用于解决问题的方案

对由噻吩并 [3,4-b] 噻吩骨架和苯并 [1,2-b :4,5-b'] 二噻吩骨架构成的共轭系聚合物的取代基和侧链的种类进行研究,结果发现了改善供电子性材料的性能、提高光伏元件的转换效率的结构。

[0010] 即,本发明为具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物、使用了该共轭系聚合物的供电子性有机材料、光伏元件用材料和光伏元件。

[0011] [化 1]



(上述通式 (1) 中, R^1 表示烷基部分为直链烷基的烷氧基羰基或烷基部分为直链烷基的烷酰基,它们只要保持直链结构则可以被取代, R^2 分别可以相同也可以不同、表示可以被取代的杂芳基, X 表示氢原子或卤原子, n 表示聚合度、表示 2 以上且 1000 以下的整数)。

[0012] 发明效果

根据本发明,可以提供光电转换效率高的光伏元件。

附图说明

[0013] [图 1] 为表示本发明的光伏元件的一方式的示意图。

[0014] [图 2] 为表示本发明的光伏元件的另外的方式的示意图。

[0015] [图 3] 为表示本发明的光伏元件的另外的方式的示意图。

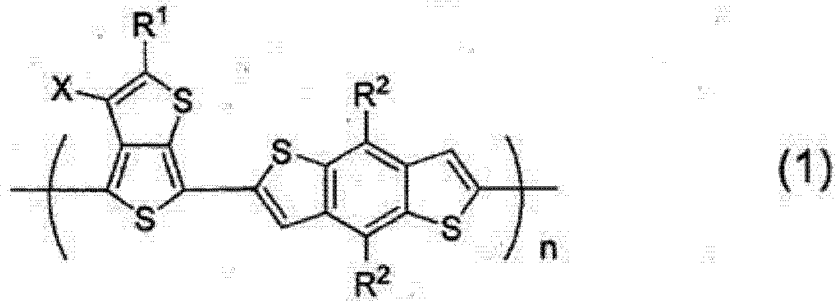
[0016] [图 4] 为表示本发明的光伏元件的另外的方式的示意图。

[0017] [图 5] 为实施例 1 (施主受主比 1:1) 的电压 - 电流密度曲线。

具体实施方式

[0018] 本发明的共轭系聚合物含有通式 (1) 所示的结构。

[0019] [化 2]



上述通式 (1) 中, R^1 表示烷基部分为直链烷基的烷氧基羰基或烷基部分为直链烷基的烷酰基, 它们只要保持直链结构则可以被取代。通过在噻吩并 [3, 4-b] 噻吩骨架的 2 位配置具有羰基的取代基, 可以加深共轭系聚合物的 HOMO 能级, 用作供电子性有机材料的情况下, 能够提高光伏元件的开路电压。直链状的烷基, 与支链状的烷基相比, 可以提高共轭聚合物的压紧 (packing) 性, 因此可以提高共轭系聚合物的载流子迁移率。

[0020] R^2 分别可以相同也可以不同, 表示可以被取代的杂芳基。通过在通式 (1) 的 R^2 的位置导入杂芳基, 可以提高共聚物的平面性、提高共轭系聚合物的载流子迁移率。

[0021] 在此, 烷氧基羰基表示通过酯键连接的烷基。烷酰基表示通过酮基连接的烷基。

[0022] 另外, 直链烷基例如为丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基这样的直链状的饱和脂肪族烃基, 可以未取代, 若保持直链结构则也可以被取代。另外, 只要保持直链结构则取代基可以进一步被取代。作为保持直链结构的同时被取代的情况的取代基的例子, 可列举出烷氧基、硫代烷氧基 (thioalkoxy)、卤素。烷基的碳数, 为了兼具共轭系聚合物的充分溶解性和载流子迁移率, 优选为 4 以上且 10 以下, 特别优选为 7 以上且 9 以下。作为烷基上的取代基, 卤素具有改善共轭系聚合物的聚集状态的效果, 优选使用原子半径小的氟。

[0023] 另外, 杂芳基例如表示噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噁唑基、吡啶基、吡嗪基 (pyrazyl)、嘧啶基、噻吩并噻吩基等具有碳以外的原子的芳香杂环基。 R^2 中使用的杂芳基的碳数, 为了保持载流子迁移率, 优选为 2 以上且 6 以下, 为了抑制与苯并二噻吩骨架的扭转而提高压紧性, 特别优选使用分子尺寸小的五元环结构的噻吩基或呋喃基。作为杂芳基上的取代基, 为了兼具共轭系聚合物的溶解性和载流子迁移率, 优选为碳数 6 以上且 10 以下的烷基或烷氧基, 它们可以为直链状或支链状。

[0024] 上述通式 (1) 中, X 表示氢原子或卤素。在此, 卤素指的是氟、氯、溴、碘中的任意一种。为了有效地加深共轭系聚合物的 HOMO 能级、另外保持压紧性, 特别优选使用原子半径小的氟。

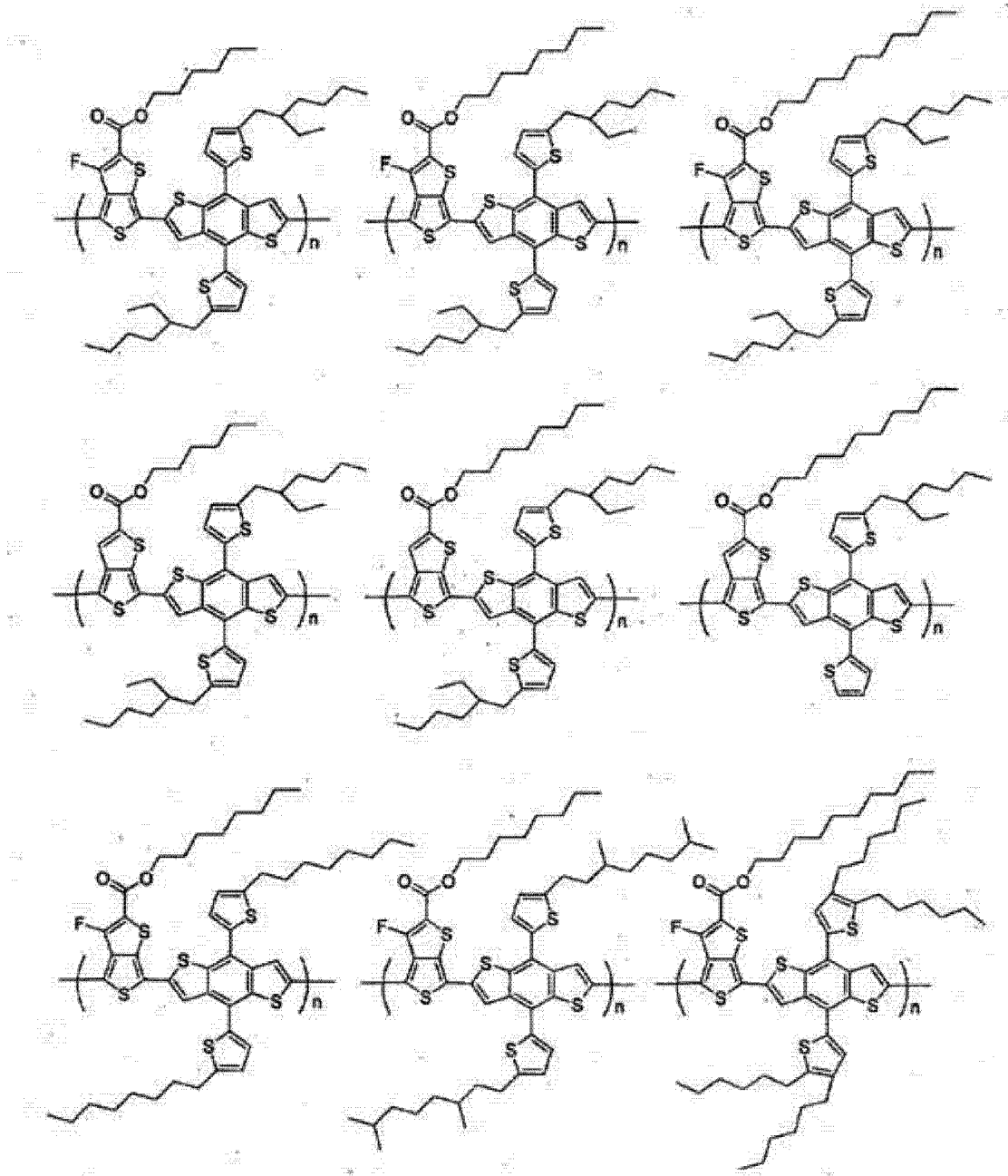
[0025] 另外, n 表示聚合度、表示 2 以上且 1000 以下的整数。通过使得 n 为 5 以上, 可以提高共轭系聚合物的载流子迁移率, 另外可以在前述本体异质结薄膜中形成有效的载流子通路 (pass), 因此可以提高光电转换效率, 从合成上的容易程度的观点考虑, n 优选不足 100。聚合度可以由重均分子量求得。重均分子量可以使用 GPC (凝胶渗透色谱) 测定、换算为聚苯乙烯的标准试样来求得。需要说明的是, 共轭系聚合物中的噻吩并 [3, 4-b] 噻吩骨架的方向可以为随机 (ランダム) 或区域规整 (レジオレギュラー)。

[0026] 对于前述本体异质结型光伏元件中的供电子性有机材料, 要求窄带隙、高的载流

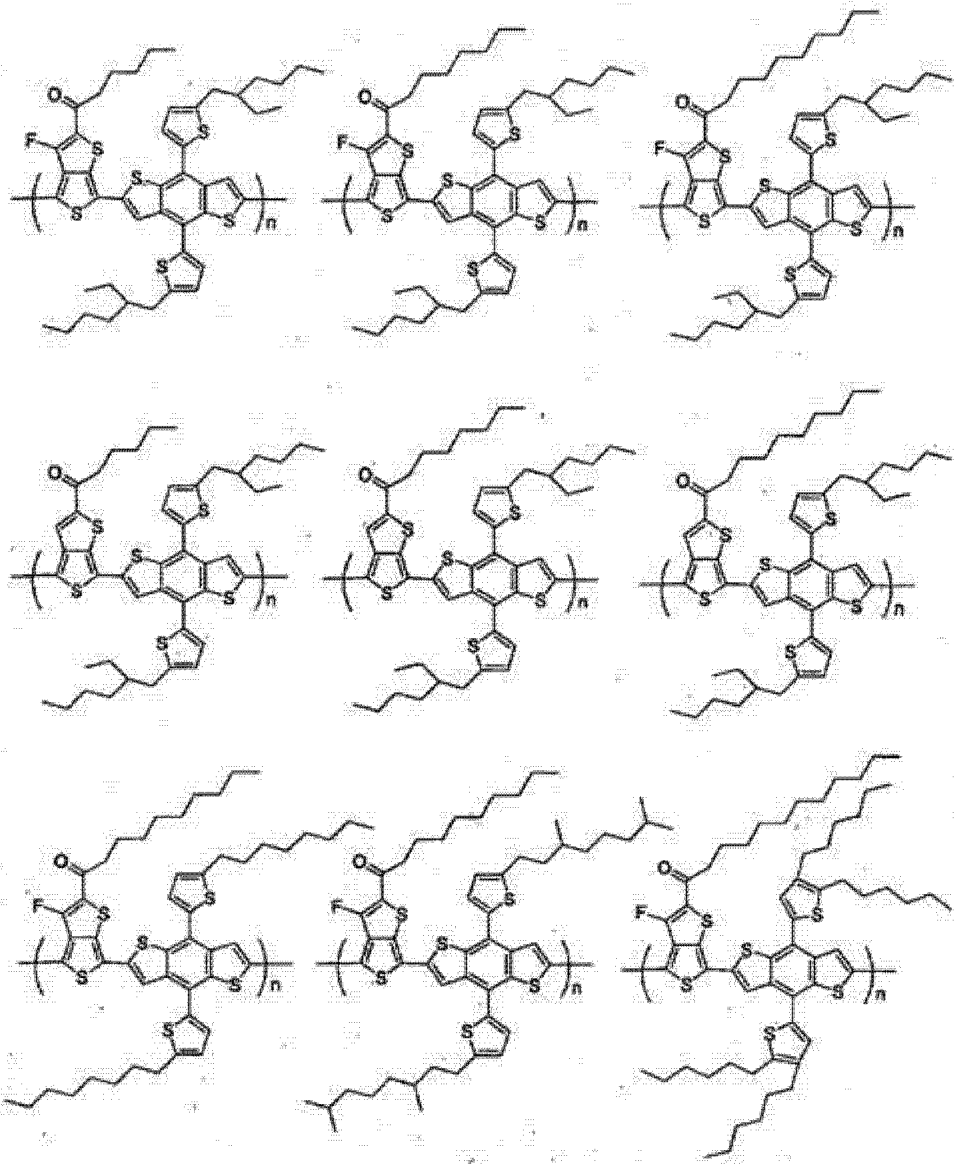
子迁移率、对于有机溶剂的溶解性、以及与以富勒烯衍生物为代表的受电子性材料的相容性等许多特性。由噻吩并 [3, 4-b] 噻吩骨架和苯并 [1, 2-b :4, 5-b'] 二噻吩骨架构成的共轭系聚合物中,具有配置有特定的取代基和侧链的通式 (1) 所示的结构共轭系聚合物可以满足这些全部特性,可以优选用作本体异质结型光伏元件中的供电子性有机材料。

[0027] 作为具有上述通式 (1) 所示的结构共轭系聚合物,具体而言,可列举出下述结构。其中, n 表示 2 以上且 1000 以下的整数。

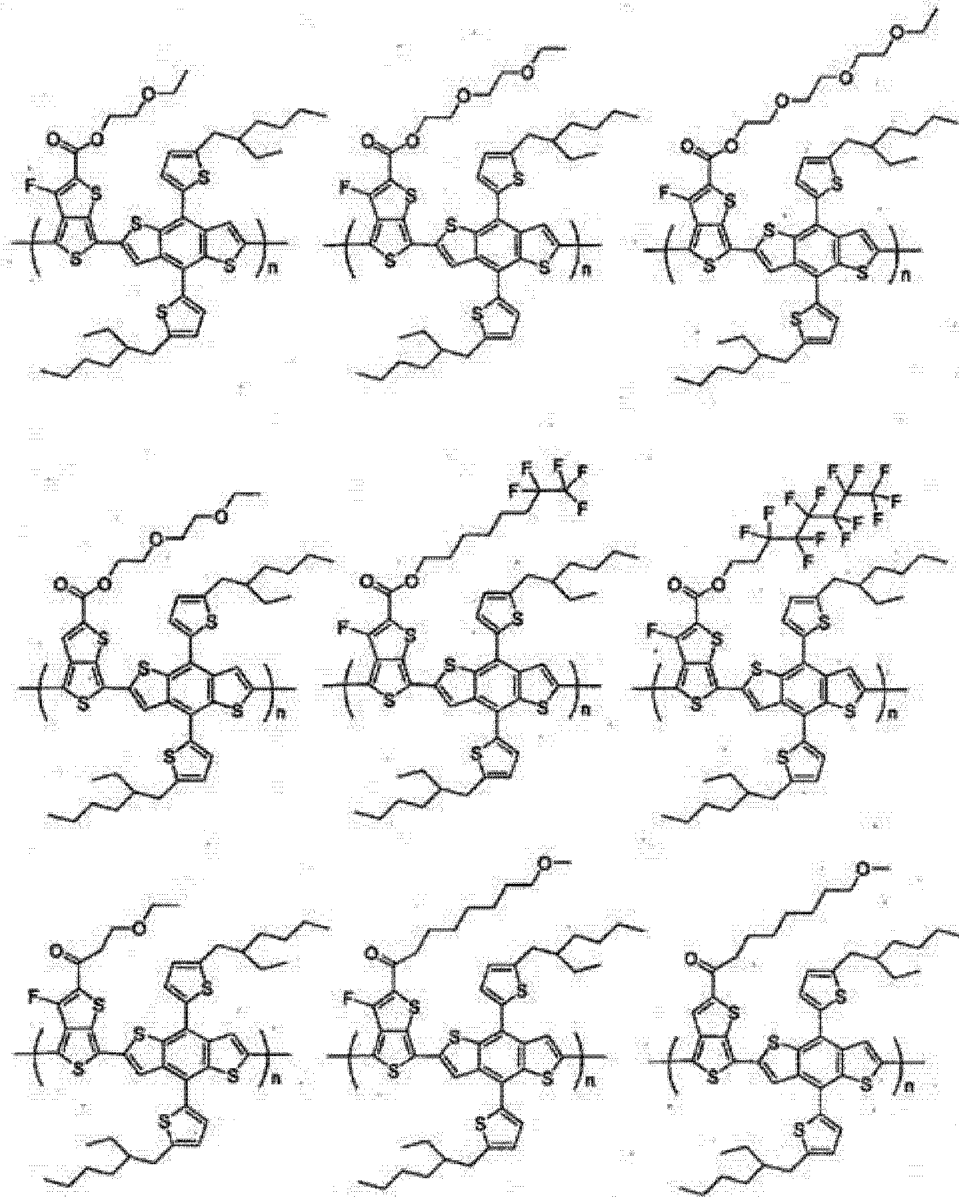
[0028] [化 3]



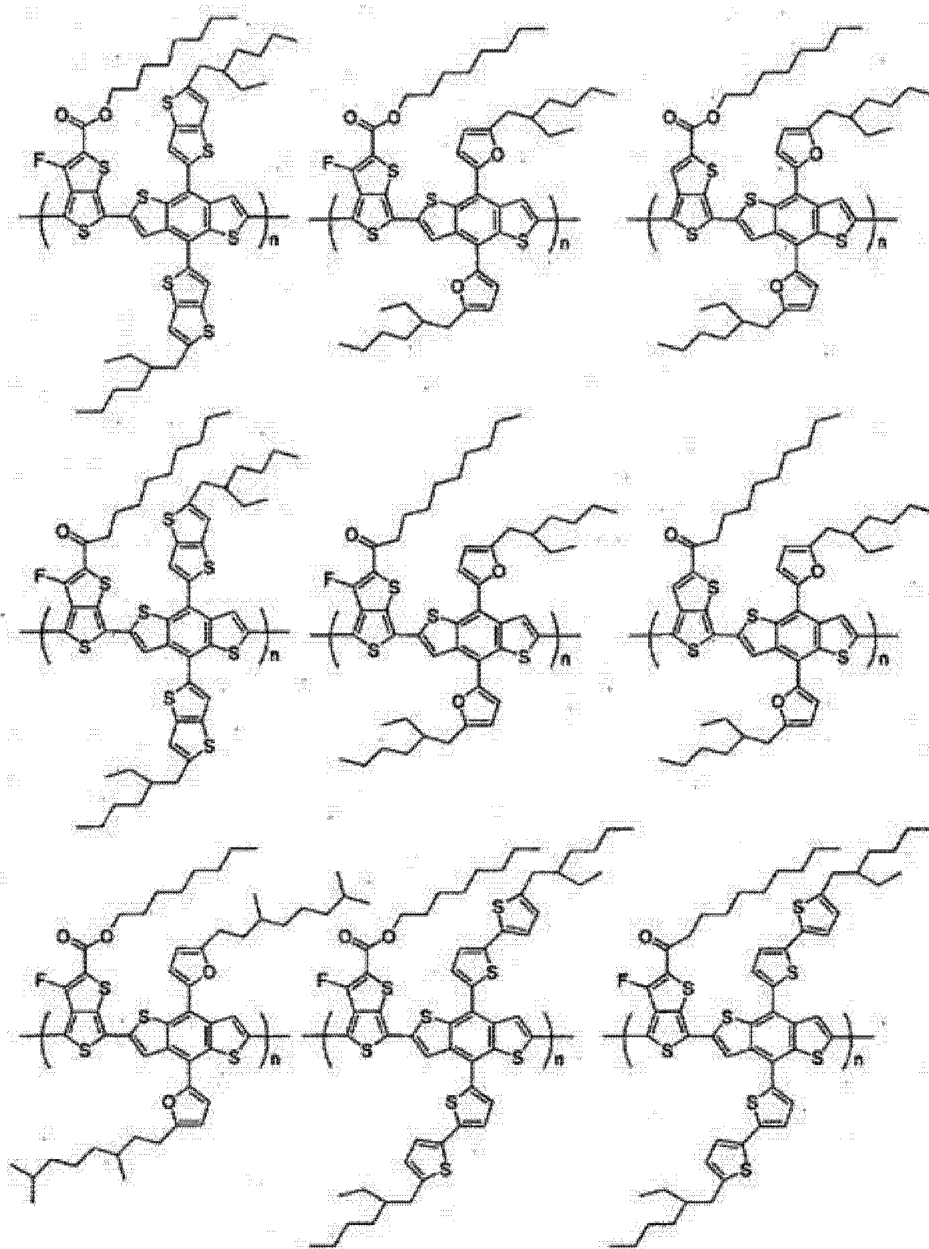
[化 4]



[化5]

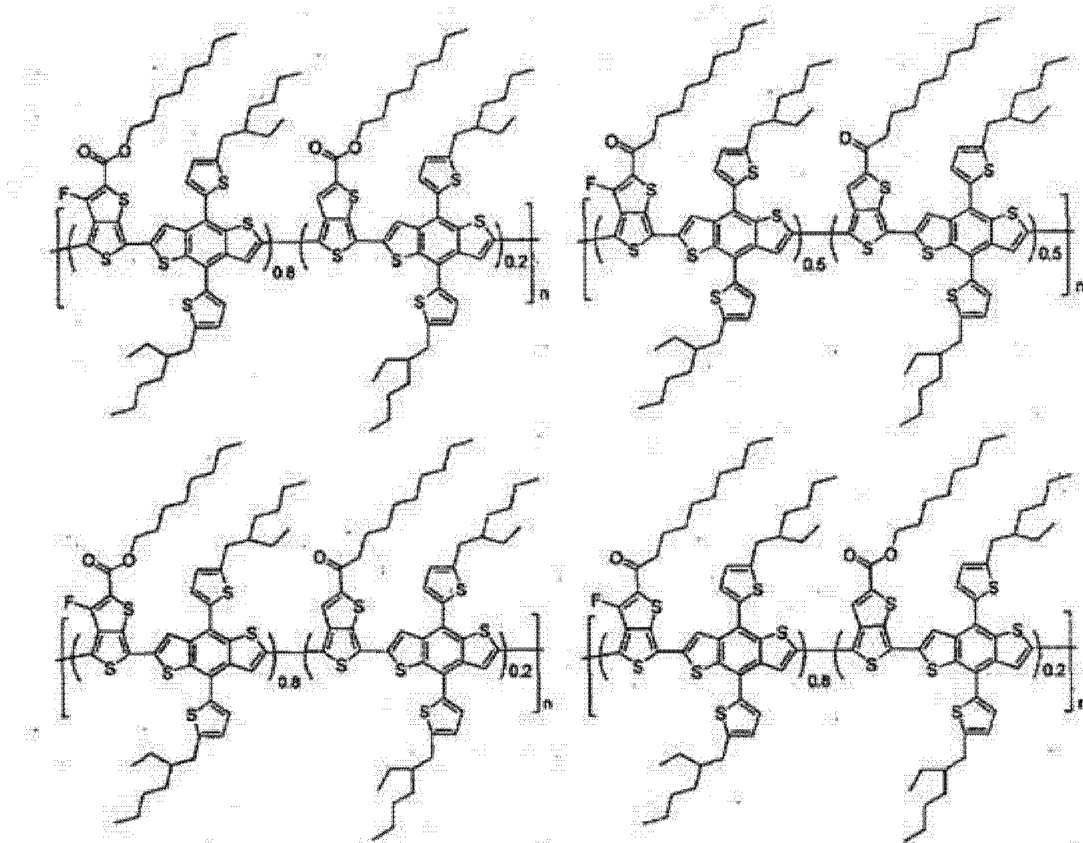


[化6]



[0029] 另外,具有上述通式(1)所示的结构共轭系聚合物中,若上述通式(1)所示的结构满足上述通式(1)所示的结构则可以组合 R^1 、 R^2 、 X 不同的结构。可列举出例如以下的结构。附加于被括号括起来的重复单元的数字表示重复单元的比率。 n 表示2以上且1000以下的整数。

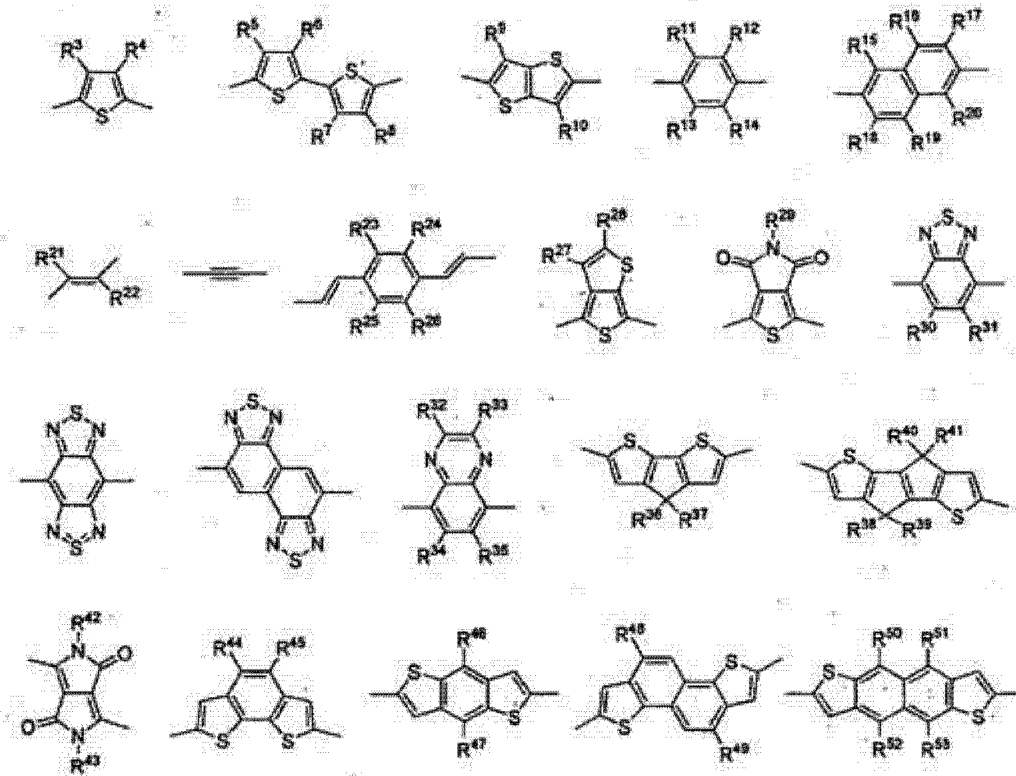
[0030] [化7]



[0031] 另外,具有上述通式(1)所示的结构 of 共轭系聚合物也可以为进一步含有 2 价共轭系连接基团的共聚物。为了保持共轭系聚合物的载流子迁移率,优选相对于共轭系聚合物整体,2 价共轭系连接基团为 20 重量% 以下。2 价共轭系连接基团更优选为 10 重量% 以下。

[0032] 作为优选的 2 价共轭系连接基团的例子,可列举出下述结构。其中,为了保持共轭系聚合物的载流子迁移率,优选由噻吩并 [3,4-b] 噻吩骨架和苯并 [1,2-b:4,5-b'] 二噻吩骨架构成的结构。

[0033] [化 8]



[0034] 在此, R³~R⁵³可以相同也可以不同,选自氢、烷基、烷氧基、烷氧基羰基、烷基硫酯基、烷酰基、芳基、杂芳基、卤素中。

[0035] 需要说明的是,具有通式(1)所示的结构共轭系聚合物,例如可以通过类似于前述专利文献1中记载的方法的方法,类似于Y. Liang、D. Feng、Y. Wu、S. -T. Tsai、G. Li、C. Ray、L. Yu著,“Journal of the American Chemical Society”,2009年,131卷,7792页、或者F. He、W. Wang、W. Chen、T. Xu、S. B. Darling、J. Strzalka、Y. Liu、L. Yu著,“Journal of the American Chemical Society”,2011年,133卷,3284页中记载的方法的方法等合成。

[0036] 本发明的光伏元件用材料可以仅包含使用了具有通式(1)所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料,也可以含有其它的供电子性有机材料。作为其它的供电子性有机材料,可列举出例如聚噻吩系聚合物、苯并噻二唑-噻吩系衍生物、苯并噻二唑-噻吩系共聚物、聚对亚苯基亚乙烯基系聚合物(poly(p-phenylenevinylene) polymer)、聚对亚苯基系聚合物(poly(p-phenylene) polymer)、聚芴系聚合物、聚吡咯系聚合物、聚苯胺系聚合物、聚乙炔系聚合物、聚亚噻吩基亚乙烯基系聚合物(poly(thienylene vinylene) polymer)等共轭系聚合物,H₂酞菁(H₂Pc)、铜酞菁(CuPc)、锌酞菁(ZnPc)等酞菁衍生物,卟啉衍生物,N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺(TPD)、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺(NPD)等三芳基胺衍生物,4,4'-二(咔唑-9-基)联苯(CBP)等咔唑衍生物,低聚噻吩衍生物(三联噻吩、四联噻吩、六联噻吩、八联噻吩等)等低分子有机化合物。

[0037] 具有通式(1)所示结构的共轭系聚合物为表现出p型半导体特性的供电子性有机材料,为了得到更高的光电转换效率,本发明的光伏元件用材料优选与受电子性有机材料(n型有机半导体)组合。

[0038] 作为表现出n型半导体特性的受电子性有机材料,可列举出例如1,4,5,8-萘

四甲酸二酐 (NTCDA)、3,4,9,10-萘四甲酸二酐 (PTCDA)、3,4,9,10-萘四甲酸双苯并咪唑 (PTCBI)、N,N'-二辛基-3,4,9,10-萘基四甲酸二酐亚胺 (PTCDI-C8H)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑 (PBD)、2,5-二(1-萘基)-1,3,4-噁二唑 (BND) 等噁唑衍生物、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ) 等三唑衍生物、菲咯啉衍生物、氧化膦衍生物、富勒烯化合物 (以 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} 为代表的未取代的化合物、和 [6,6]-苯基 C61 丁酸甲酯 ([6,6]-PCBM)、[5,6]-苯基 C61 丁酸甲酯 ([5,6]-PCBM)、[6,6]-苯基 C61 丁酸己酯 ([6,6]-PCBH)、[6,6]-苯基 C61 丁酸十二烷基酯 ([6,6]-PCBD)、苯基 C71 丁酸甲酯 (PC₇₀BM)、苯基 C85 丁酸甲酯 (PC₈₄BM) 等)、碳纳米管 (CNT)、在聚-对亚苯基亚乙烯基系聚合物导入氰基而成的衍生物 (CN-PPV) 等。其中,富勒烯化合物由于电荷分离速度和电子迁移速度快而优选使用。富勒烯化合物中, C_{70} 衍生物 (上述 PC₇₀BM 等) 由于光吸收特性优异、得到更高的光电转换效率而更优选。

[0039] 本发明的使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料组合而成的光伏元件用材料中,对供电子性有机材料与受电子性有机材料的含有比率 (重量分数) 没有特别限定,但是供电子性有机材料与受电子性有机材料的含有比率 (施主受主比) 优选处于 1:99 ~ 99:1 的范围,更优选处于 10:90 ~ 90:10 的范围,进一步优选处于 20:80 ~ 60:40 的范围。

[0040] 供电子性有机材料和受电子性有机材料可以混合来使用或层叠来使用。作为混合方法,没有特别限定,可列举出以所希望的比率添加于溶剂之后,通过加热、搅拌、超声波照射等方法的一种或组合多种来溶解于溶剂中的方法。需要说明的是,如后文所述,光伏元件用材料形成一层有机半导体层的情况下,上述含有比率为该一层中含有的供电子性有机材料与受电子性有机材料的含有比率,有机半导体层为两层以上的层叠结构的情况下,指的是全部有机半导体层中的供电子性有机材料与受电子性有机材料的含有比率。

[0041] 为了进一步提高光电转换效率,优选极力去除形成载流子的陷阱的杂质。本发明中,对去除使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料、受电子性有机材料的杂质的方法没有特别限定,可以使用柱色谱法、重结晶法、升华法、再沉淀法、索式提取法、利用 GPC 的分子量分级法、过滤法、离子交换法、螯合法等。通常低分子有机材料的精制优选使用柱色谱法、重结晶法、升华法。另一方面,高分子量体的精制,在去除低分子量成分的情况下,优选使用再沉淀法、索式提取法、利用 GPC 的分子量分级法,在去除金属成分的情况下,优选使用再沉淀法、螯合法、离子交换法。这些方法之中,可以组合多种。

[0042] 接着,对本发明的光伏元件进行说明。本发明的光伏元件至少具有正极和负极,在它们之间含有本发明的光伏元件用材料。图 1 为表示本发明的光伏元件的一例的示意图。图 1 中,符号 1 为基板、符号 2 为正极、符号 3 为含有本发明的光伏元件用材料的有机半导体层、符号 4 为负极。另外,本发明的光伏元件也可以如图 2 所示,为基板 1/ 负极 4/ 有机半导体层 3/ 正极 2 的顺序。

[0043] 有机半导体层 3 含有本发明的光伏元件用材料。即,含有使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料。作为光伏元件的有机发电层的有机半导体层 3 含有供电子性有机材料和受电子性有机材料的情况下,这些材料可以混合或层叠,优选混合。即,可以如图 1、图 2 所示,含有光伏元件用材料的有机半导体层为供电子性有机材料和受电子性有机材料混合而成的层,也可以如图 3、图 4 所示,含有光

伏元件用材料的有机半导体层为具有供电子性有机材料的层和具有受电子性有机材料的层的层叠结构,但是优选含有光伏元件用材料的有机半导体层为供电子性有机材料和受电子性有机材料混合而成的层。

[0044] 优选为通过将供电子性有机材料和受电子性有机材料混合、而有助于光电转换的供电子性有机材料与受电子性有机材料的接合面增加了的本体异质结型光伏元件。作为该本体异质结型的有机发电层的有机半导体层 3 中,使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料优选以纳米尺寸进行相分离。对该相分离结构的区域尺寸(domain size)没有特别限定,但是通常为 1nm 以上且 50nm 以下。

[0045] 另外,将使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料层叠的情况下,优选具有表现出 p 型半导体特性的供电子性有机材料的层为正极侧、具有表现出 n 型半导体特性的受电子性有机材料的层为负极侧。如此层叠有机半导体层 3 的情况的光伏元件的一例如图 3 和图 4 所示。符号 5 为具有使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料的层,符号 6 为具有受电子性有机材料的层。有机半导体层优选为 5nm ~ 500nm 的厚度,更优选为 30nm ~ 300nm。具有本发明的供电子性有机材料的层优选具有上述厚度中 1nm ~ 400nm 的厚度、更优选 15nm ~ 150nm。

[0046] 本发明的光伏元件中,优选正极 2 或负极 4 中的任意一者具有透光性。若电极的透光性为入射光到达有机半导体层 3 而产生电动势的程度则没有特别限定。在此,本发明中的透光性为由 $[\text{透过光强度 (W/m}^2\text{)} / \text{入射光强度 (W/m}^2\text{)}] \times 100 (\%)$ 求得的价值。电极的厚度为具有透光性和导电性的范围即可,虽然根据电极原材料不同而不同,但是优选为 20nm ~ 300nm。需要说明的是,另一电极若具有导电性则不必需要透光性,对厚度也没有特别限定。

[0047] 作为电极原材料,除了金、铂、银、铜、铁、锌、锡、铝、铟、铬、镍、钴、钨、钒、钇、铟、铈、钐、铈、铪、铪等金属之外,还优选使用铟、锡、钼、镍等的金属氧化物、复合金属氧化物(铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、铝锌氧化物(AZO)、镓锌氧化物(GZO)等)、碱金属、碱土金属、具体而言锂、镁、钠、钾、钙、锶、钡等。进而优选使用包含由上述金属形成的合金、上述金属的层叠体的电极。另外,也优选使用含有石墨、石墨层间化合物、碳纳米管、石墨烯(graphene)、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物的电极。此时优选至少正极和负极中的一者为透明或半透明。另外,上述电极材料也可以为由两种以上材料形成的混合层以及层叠结构。

[0048] 在此,正极 2 中使用的导电性原材料优选为与有机半导体层 3 进行欧姆接合(オーミック接合)的材料。进而,使用后述的空穴传输层的情况下,正极 2 中使用的导电性原材料优选为与空穴传输层进行欧姆接合的材料。另外,负极 4 中使用的导电性原材料,优选为与有机半导体层 3 或电子传输层进行欧姆接合的材料。在此,作为改善接合的方法,可列举出在负极导入氟化锂(LiF)、氟化铯等金属氟化物作为电子取出层的方法。通过电子取出层的导入,能够提高取出电流。

[0049] 基板 1 根据光电转换材料的种类、用途,能够使用可以层叠电极材料、有机半导体层的基板,例如由无碱玻璃、石英玻璃、铝、铁、铜和不锈钢等的合金等无机材料,聚酯、聚碳酸酯、聚烯烃、聚酰胺、聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚对二甲苯聚甲基丙烯酸甲酯、环氧树脂、氟系树脂等有机材料通过任意的制作方法制作的薄膜、板。另外,由基板侧入射光来使用的情况下,优选上述各基板具有 80% 以上的透光性。

[0050] 本发明中,可以在正极 2 与有机半导体层 3 之间设置空穴传输层。作为形成空穴传输层的材料,优选使用聚噻吩系聚合物、聚对亚苯基亚乙烯基系聚合物、聚茱系聚合物、聚吡咯聚合物、聚苯胺聚合物、聚咪喃聚合物、聚吡啶聚合物、聚咪唑聚合物等导电性高分子,酞菁衍生物 (H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $ZnPc$ 等)、卟啉衍生物、并苯系化合物(并四苯、并五苯等)等表现出 p 型半导体特性的低分子有机化合物,石墨烯、氧化石墨烯等碳化合物, MoO_3 等氧化钼(MoO_x)、 WO_3 等氧化钨(WO_x)、 NiO 等氧化镍(NiO_x)、 V_2O_5 等氧化钒(VO_x)、 ZrO_2 等氧化锆(ZrO_x)、 Cu_2O 等氧化铜(CuO_x)、碘化铜、 RuO_4 等氧化钌(RuO_x)、 Re_2O_7 等氧化铼(ReO_x)等无机化合物。特别是优选使用作为聚噻吩系聚合物的聚亚乙基二氧噻吩(PEDOT)、在 PEDOT 添加聚磺苯乙烯(PSS)而成的材料、氧化钼、氧化钒、氧化钨。另外,上述空穴传输层可以为由单独的化合物形成的层,也可以为由两种以上化合物形成的混合层以及层叠结构。另外,空穴传输层优选为 5nm ~ 600nm 的厚度,更优选为 10nm ~ 200nm。

[0051] 另外,本发明的光伏元件可以在有机半导体层 3 与负极 4 之间设置电子传输层。作为形成电子传输层的材料,没有特别限定。优选使用如上述受电子性有机材料(NTCDA、PTCDA、PTCDI-C8H、噁唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物、氧化膦衍生物、硫化膦衍生物、唑啉衍生物、富勒烯化合物、CNT、CN-PPV 等)那样表现出 n 型半导体特性的有机材料。另外,也可以使用离子性的取代茱系聚合物(“Advanced Materials”,2011 年、23 卷、4636-4643 页、“Organic Electronics”,2009 年、10 卷、496-500 页)、离子性的取代茱系聚合物和取代噻吩系聚合物的组合(“Journal of American Chemical Society”,2011 年、133 卷、8416-8419 页)等离子性化合物、聚环氧乙烷(“Advanced Materials”,2007 年、19 卷、1835-1838 页)等作为电子传输层。

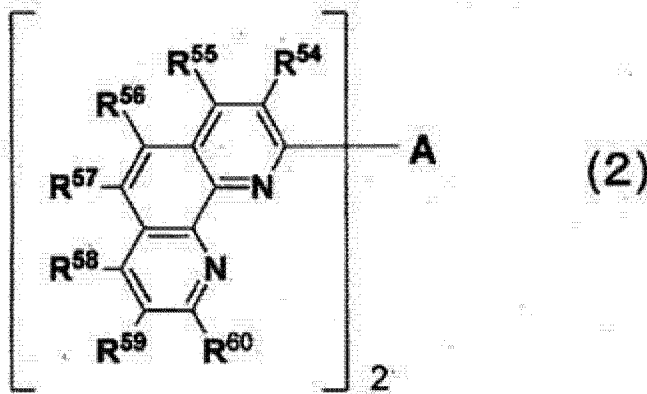
[0052] 另外,也可以使用具有离子性基团的化合物,例如铵盐、胺盐、吡啶鎓盐、咪唑鎓盐、磷鎓盐、羧酸盐、磺酸盐、磷酸盐、硫酸酯盐、磷酸酯盐、硫酸盐、硝酸盐、丙酮酸盐、含氧酸盐以及金属络合物等作为电子传输层。具体而言,可列举出氯化铵、乙酸铵、磷酸铵、己基三甲基溴化铵、四丁基溴化铵、十八烷基三甲基溴化铵、十六烷基溴化吡啶鎓、1-丁基-3-甲基溴化咪唑鎓、三丁基十六烷基溴化磷鎓、甲酸锌、乙酸锌、丙酸锌、丁酸锌、草酸锌、十七氟壬酸钠、肉豆蔻酸钠、苯甲酸钠、1-十六烷基磺酸钠、十二烷基硫酸钠、磷酸单十二烷基酯钠、乙酰丙酮锌、铬酸铵、偏钒酸铵、钼酸铵、六氟化锆酸铵、钨酸钠、四氯锌酸铵、原钛酸四异丙酯、镍酸锂、高锰酸钾、银菲咯啉络合物、 $AgTCNQ$ 、日本特开 2013-58714 记载的电子传输层中使用的化合物等。

[0053] 另外,也优选使用 TiO_2 等氧化钛(TiO_x)、 ZnO 等氧化锌(ZnO_x)、 SiO_2 等氧化硅(SiO_x)、 SnO_2 等氧化锡(SnO_x)、 WO_3 等氧化钨(WO_x)、 Ta_2O_3 等氧化钽(TaO_x)、 $BaTiO_3$ 等钛酸钡($BaTi_xO_y$)、 $BaZrO_3$ 等锆酸钡($BaZr_xO_y$)、 ZrO_2 等氧化锆(ZrO_x)、 HfO_2 等氧化铪(HfO_x)、 Al_2O_3 等氧化铝(AlO_x)、 Y_2O_3 等氧化钇(YO_x)、 $ZrSiO_4$ 等硅酸锆($ZrSi_xO_y$)这样的金属氧化物、 Si_3N_4 等氮化硅(SiN_x)这样的氮化物、 CdS 等硫化镉(CdS_x)、 $ZnSe$ 等硒化锌($ZnSe_x$)、 ZnS 等硫化锌(ZnS_x)、 $CdTe$ 等碲化镉($CdTe_x$)这样的半导体等的无机材料作为电子传输层。

[0054] 作为用上述无机材料形成电子传输层的方法,有涂布该金属盐、金属醇盐等前体溶液之后,进行加热来形成层的方法,将纳米颗粒分散液涂布于基板来形成层的方法。此时,根据加热温度、时间和纳米颗粒的合成条件,而反应未完全进行,部分性地水解或者部分性地缩合,由此形成中间产物或者形成前体与中间产物、最终产物等的混合物也可以。

[0055] 另外,作为上述菲咯啉衍生物,没有特别限定,可列举出例如浴铜灵 (BCP)、红菲绕啉 (Bphen)、2-萘-2-基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (HNBphen)、2,9-联萘-2-基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (NBphen) 等菲咯啉单体化合物、日本特开 2012-39097 记载的菲咯啉多聚物化合物。菲咯啉二聚物化合物指的是如上述日本特开 2012-39097 记载的化合物那样的化合物、为下述通式 (2) 所示的化合物。

[0056] [化 9]



[0057] 在此, $R^{54} \sim R^{60}$ 分别可以相同也可以不同,选自氢、烷基和芳基中。A 为 2 价芳香族烃基。另外,2 个具有菲咯啉骨架的取代基分别可以相同也可以不同。在此,烷基例如表示甲基、乙基、丙基、丁基等饱和脂肪族烃基,芳基例如表示苯基、甲苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基等芳香族烃基,可以未取代或被取代。烷基或芳基的碳数优选为 1 ~ 20 左右。另外,2 个具有菲咯啉骨架的基团分别可以相同也可以不同。

[0058] 另外,作为上述氧化膦衍生物,没有特别限定,可列举出例如苯基二苈基氧化膦 (POPy₂) 等膦化合物。

[0059] 另外,作为上述喹啉衍生物,没有特别限定,可列举出例如 8-羟基喹啉锂 (Liq)、三(8-羟基喹啉)铝等化合物。

[0060] 利用这些电子传输层来提高特性的机理不明确,但是认为,通过在与负极的界面接合中降低能量垒、防止由供电子性有机半导体和受电子性有机半导体产生的激子在负极界面失活等,由此电子取出效率、电荷产生效率提高。

[0061] 上述电子传输层中,从容易得到电子传输性、均匀的膜等观点考虑,优选使用菲咯啉衍生物。进而,从容易得到玻璃化转变温度高的稳定的膜的观点考虑,优选使用菲咯啉多聚物化合物,若考虑到合成的容易程度等,则进一步优选使用菲咯啉二聚物化合物。菲咯啉二聚物化合物中,从真空蒸镀时等薄膜形成时的升华性、薄膜形成能力的平衡的观点考虑,上述通式 (2) 的 A 优选为取代或未取代的亚苯基、或者取代或未取代的亚萘基。

[0062] 上述电子传输层优选为 0.1nm ~ 600nm 的厚度,更优选为 1nm ~ 200nm,进一步优选为 1nm ~ 20nm。另外,上述电子传输层可以由单独的化合物形成的层,也可以为由两种以上化合物形成的层。进而,上述电子传输层可以为碱金属、碱土金属,具体而言,锂、镁、钙等,氟化锂、氟化铯等金属氟化物等化合物与上述电子传输层用材料的混合层,也可以为与它们的层叠结构。

[0063] 另外,本发明的光伏元件可以隔着一层以上中间电极层叠两层以上的有机半导体层来形成串联接合。这种结构有时也称为串联接合。可列举出例如基板 / 正极 / 第一有机

半导体层 / 中间电极 / 第二有机半导体层 / 负极这样的串联结构。除此之外,还可列举出基板 / 负极 / 第一有机半导体层 / 中间电极 / 第二有机半导体层 / 正极等串联结构。通过如此形成串联结构,可以提高开路电压。需要说明的是,在正极与第一有机半导体层之间以及中间电极与第二有机半导体层之间可以设置上述空穴传输层,在第一有机半导体层与中间电极之间以及第二有机半导体层与负极之间可以设置上述空穴传输层。

[0064] 这种串联结构的情况下,优选有机半导体层的至少一层含有本发明的光伏元件用材料,其它的层含有带隙与使用了具有通式(1)所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料不同的供电子性有机材料以不会降低短路电流。作为这种供电子性有机材料,可列举出例如上述聚噻吩系聚合物、聚对亚苯基亚乙烯基系聚合物、聚对亚苯基系聚合物、聚芴系聚合物、聚吡咯系聚合物、聚苯胺系聚合物、聚乙炔系聚合物、聚亚噻吩基亚乙烯基系聚合物、苯并噻二唑系聚合物(例如PCPDTBT(聚[2,6-(4,4-双-(2-乙基己基))-4H-环戊二烯并[2,1-b;3,4-b']二噻吩)-alt-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)]]、PSBTBT(聚[(4,4-双-(2-乙基己基)二噻吩并[3,2-b:2',3'-d]噻咯)-2,6-二基-alt-(2,1,3-苯并噻二唑)-4,7-二基]))等共轭系聚合物,H₂酞菁(H₂Pc)、铜酞菁(CuPc)、锌酞菁(ZnPc)等酞菁衍生物、卟啉衍生物、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺(TPD)、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺(NPD)等三芳基胺衍生物、4,4'-二(咔唑-9-基)联苯(CBP)等咔唑衍生物、低聚噻吩衍生物(三联噻吩、四联噻吩、六联噻吩、八联噻吩等)等低分子有机化合物。

[0065] 另外,作为在此使用的中间电极用的原材料,优选为具有高导电性的材料,可列举出例如上述金、铂、铬、镍、锂、镁、钙、锡、银、铝等金属,具有透明性的铟、锡、钼等的金属氧化物、复合金属氧化物(铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)等)、由上述金属制成的合金、上述金属的层叠体、聚亚乙基二氧噻吩(PEDOT)、在PEDOT添加聚磺苯乙烯(PSS)而成的材料等。中间电极优选具有透光性,但是即使是如透光性低的金属的原材料,通过使得膜厚变薄,大多也可以确保充分的透光性。

[0066] 接着列举出例子对本发明的光伏元件的制造方法进行说明。在基板上通过溅射法等形成ITO等透明电极(这种情况下相当于正极)。将含有使用了具有通式(1)所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料、和根据需要的受电子性有机材料的光电转换元件用材料溶解于溶剂,制作溶液,涂布于透明电极上,形成有机半导体层。

[0067] 此时使用的溶剂,若为有机半导体可以适当溶解或分散于溶剂中的溶剂则没有特别限定,但是优选为有机溶剂,可列举出例如己烷、庚烷、辛烷、异辛烷、壬烷、癸烷、环己烷、十氢化萘、双环己烷(bicyclohexyl)等脂肪族烃类,甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、乙二醇、甘油等醇类,丙酮、甲乙酮、环戊酮、环己酮、异佛尔酮等酮类,乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、 γ -丁内酯、二甘醇单丁基醚乙酸酯、碳酸二甲酯等酯类,乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、1,4-二噁烷、四氢吡喃、3,4-二氢-2H-吡喃、异色满、乙二醇单甲基醚、二甘醇二甲醚(diglyme)等醚类,氨、乙醇胺等胺类,N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮等酰胺类,环丁砜等砜类,二甲基亚砜等亚砜类,二硫化碳、1,8-辛二硫醇等硫醇类,乙腈、丙烯腈等腈类,乙酸、乳酸等脂肪酸类,呋喃、噻吩、吡咯、吡啶等杂环式化合物类,苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、异丙基苯、正丁基苯、仲丁基苯、叔丁基苯、苯乙烯、均三甲苯、1,2,4-三甲苯、对甲基异丙基苯、环己基苯、二乙基苯、戊基苯、二戊基苯、十二烷基苯、乙炔基苯、

1, 2, 3, 4- 四氢化萘、茴香醚、苯乙醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、藜芦醚、1, 3- 二甲氧基苯、1, 2, 4- 三甲氧基苯、3, 4, 5- 三甲氧基甲苯、2- 甲氧基甲苯、2, 5- 二甲基茴香醚、邻氯苯酚、氯苯、二氯苯、三氯苯、1- 氯萘、1- 溴萘、1- 甲基萘、邻二碘苯、苯乙酮、2, 3- 苯并呋喃、2, 3- 二氢苯并呋喃、1, 4- 苯并二噁烷、乙酸苯酯、苯甲酸甲酯、甲酚、苯胺、硝基苯等芳香族烃类, 二氯甲烷、1, 2- 二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯仿、四氯化碳、二氯乙烷、三氯乙烷、1, 3- 二氯丙烷、1, 1, 1, 2- 四氯乙烷、1, 1, 1, 3- 四氯丙烷、1, 2, 2, 3- 四氯丙烷、1, 1, 2, 3- 四氯丙烷、五氯丙烷、六氯丙烷、七氯丙烷、1- 溴丙烷、1, 2- 二溴丙烷、2, 2- 二溴丙烷、1, 3- 二溴丙烷、1, 2, 3- 三溴丙烷、1, 4- 二溴丁烷、1, 5- 二溴戊烷、1, 6- 二溴己烷、1, 7- 二溴庚烷、1, 8- 二溴辛烷、1- 碘丙烷、1, 3- 二碘丙烷、1, 4- 二碘丁烷、1, 5- 二碘戊烷、1, 6- 二碘己烷、1, 7- 二碘庚烷、1, 8- 二碘辛烷等卤代烃类等。其中, 优选列举出甲苯、二甲苯、均三甲苯、1, 2, 4- 三甲基苯、1, 2, 3, 4- 四氢化萘、茴香醚、苯乙醚、藜芦醚、1, 3- 二甲氧基苯、1, 2, 4- 三甲氧基苯、3, 4, 5- 三甲氧基甲苯、2- 甲氧基甲苯、2, 5- 二甲基茴香醚、氯苯、二氯苯、三氯苯、1- 氯萘等芳香族烃类, 氯仿、二氯甲烷、1, 2- 二溴丙烷、1, 3- 二溴丙烷、1, 2, 3- 三溴丙烷、1, 4- 二溴丁烷、1, 6- 二溴己烷、1, 8- 二溴辛烷、1, 3- 二碘丙烷、1, 4- 二碘丁烷、1, 5- 二碘戊烷、1, 6- 二碘己烷、1, 7- 二碘庚烷、1, 8- 二碘辛烷等卤代烃类等。需要说明的是, 它们可以混合两种以上来使用。

[0068] 将使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料混合、形成有机半导体层的情况下, 将供电子性有机材料和受电子性有机材料以所希望的比率添加于溶剂, 使用加热、搅拌、超声波照射等方法进行溶解, 制作溶液, 并涂布于透明电极上。此时, 也可以通过将两种以上溶剂混合使用来提高光伏元件的光电转换效率。推测这是由于, 供电子性有机材料和受电子性有机材料以纳米水平产生相分离, 形成成为电子和空穴的通路的载流子通路。

[0069] 所组合的溶剂, 可以根据所使用的供电子性有机材料和受电子性有机材料的种类来选择最合适的组合的种类。采用使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料的情况下, 作为组合的优选溶剂, 可列举出上述中的氯仿和氯苯。此时, 各溶剂的混合体积比率优选处于氯仿: 氯苯=5:95 ~ 95:5 的范围, 进一步优选处于氯仿: 氯苯=10:90 ~ 90:10 的范围。

[0070] 将使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料层叠、形成有机半导体层的情况下, 例如涂布供电子性有机材料的溶液, 形成具有供电子性有机材料的层之后, 涂布受电子性有机材料的溶液, 形成层。在此, 供电子性有机材料和受电子性有机材料是分子量为 1000 以下程度的低分子量体的情况下, 也可以使用蒸镀法来形成层。

[0071] 有机半导体层的形成, 可以使用旋涂、刮刀涂布、缝模涂布、丝网印刷涂布、棒涂机涂布、铸模涂布、印刷转印法、浸渍提升法、喷墨法、喷雾法、真空蒸镀法等中的任意方法, 根据膜厚控制、取向控制等想要得到的有机半导体层特性选择形成方法即可。例如进行旋涂的情况下, 优选使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料和受电子性有机材料为 1 ~ 20g/l 的浓度 (相对于含有供电子性有机材料、受电子性有机材料和溶剂的溶液的体积的供电子性有机材料和受电子性有机材料的重量), 通过形成这种浓度, 可以容易地得到厚度 5 ~ 200nm 的均匀的有机半导体层。

[0072] 对于所形成的有机半导体层,为了去除溶剂,可以在减压下或非活性气氛下(氮、氩气氛下)等进行退火处理。退火处理的优选温度为 $40^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,更优选为 $50^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。另外,通过进行退火处理,所层叠的层在界面相互浸渗从而进行接触的实际面积增加,可以增大短路电流。该退火处理可以在负极形成之后进行。

[0073] 接着,在有机半导体层上通过真空蒸镀法、溅射法形成Al等金属电极(此时相当于负极)。金属电极在电子传输层使用低分子有机材料进行真空蒸镀的情况下,优选接着在保持真空的状态下连续形成。

[0074] 在正极与有机半导体层之间设置空穴传输层的情况下,通过旋涂法、棒涂法、利用刮刀的流延法等将所希望的p型有机半导体材料(PEDOT等)涂布于正极上之后,使用真空恒温槽、加热板等去除溶剂,形成空穴传输层。使用酞菁衍生物、卟啉衍生物等低分子有机材料的情况下,也可以适用使用真空蒸镀机的真空蒸镀法。

[0075] 在有机半导体层与负极之间设置电子传输层的情况下,通过旋涂法、棒涂法、利用刮刀的流延法、喷雾法等将所希望的n型有机半导体材料(富勒烯衍生物等)n型无机半导体材料(氧化钛凝胶等)涂布于有机半导体层上之后,使用真空恒温槽、加热板等去除溶剂,形成电子传输层。使用菲咯啉衍生物、 C_{60} 等低分子有机材料的情况下,也可以适用使用真空蒸镀机的真空蒸镀法。

[0076] 本发明的光伏元件,可以应用于利用光电转换功能、光整流功能等的各种光电转换设备。例如对于光电池(太阳能电池等)、电子元件(光传感器、光学开关、光敏晶体管)、光记录材料(光存储器)、拍摄元件等是有用的。

实施例

[0077] 以下基于实施例对本发明进行更具体的说明。需要说明的是,本发明不被下述实施例所限定。另外,实施例等中使用的化合物中,使用缩写的情况如以下所示。

ITO: 铟锡氧化物

PEDOT: 聚亚乙基二氧噻吩

PSS: 聚磺苯乙烯

PC_{70}BM : 苯基 C71 丁酸甲酯

E_g : 带隙

HOMO: 最高占有分子轨道

I_{sc} : 短路电流密度

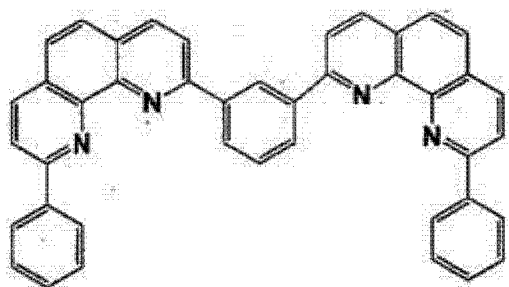
V_{oc} : 开路电压

FF: 填充因子

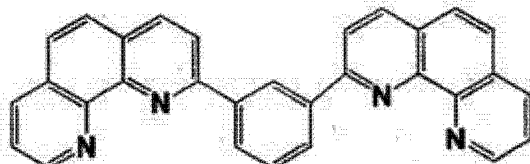
η : 光电转换效率

E-1 ~ E-6: 下式所示的化合物。

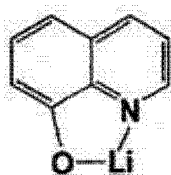
[0078] [化 10]



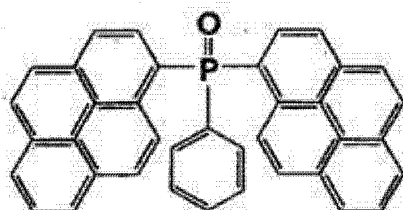
E-1



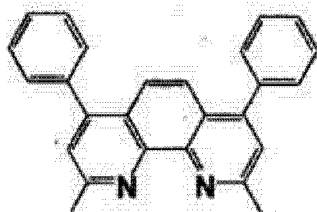
E-2



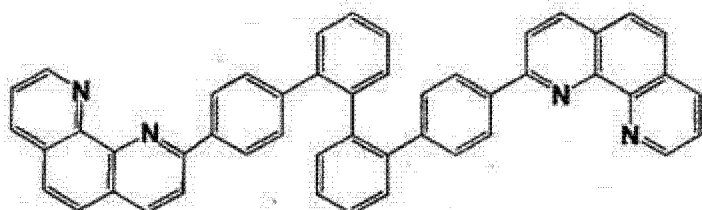
E-3



E-4



E-5



E-6

[0079] 需要说明的是， $^1\text{H-NMR}$ 测定使用FT-NMR装置（（株）日本电子制JEOL JNM-EX270）。

[0080] 另外，平均分子量（数均分子量、重均分子量）使用GPC装置（输送氯仿的TOSOH公司制、高速GPC装置HLC-8320GPC），通过绝对标准曲线法算出。聚合度 n 通过下式算出。

[0081] 聚合度 $n = [(\text{重均分子量}) / (\text{重复单元的分子量})]$ 。

[0082] 另外，光学吸收边波长（光吸收端波長），由对于以约60nm的厚度形成于玻璃上的薄膜，使用日立制作所（株）制的U-3010型分光光度计测得的薄膜的紫外可见光吸收光谱（测定波长范围：300～900nm）得到。

[0083] 带隙 (E_g) 通过下式由光学吸收边波长算出。需要说明的是,薄膜通过溶剂使用氯仿利用旋涂法来形成。

[0084] $E_g(\text{eV})=1240/\text{薄膜的光学吸收边波长}(\text{nm})$ 。

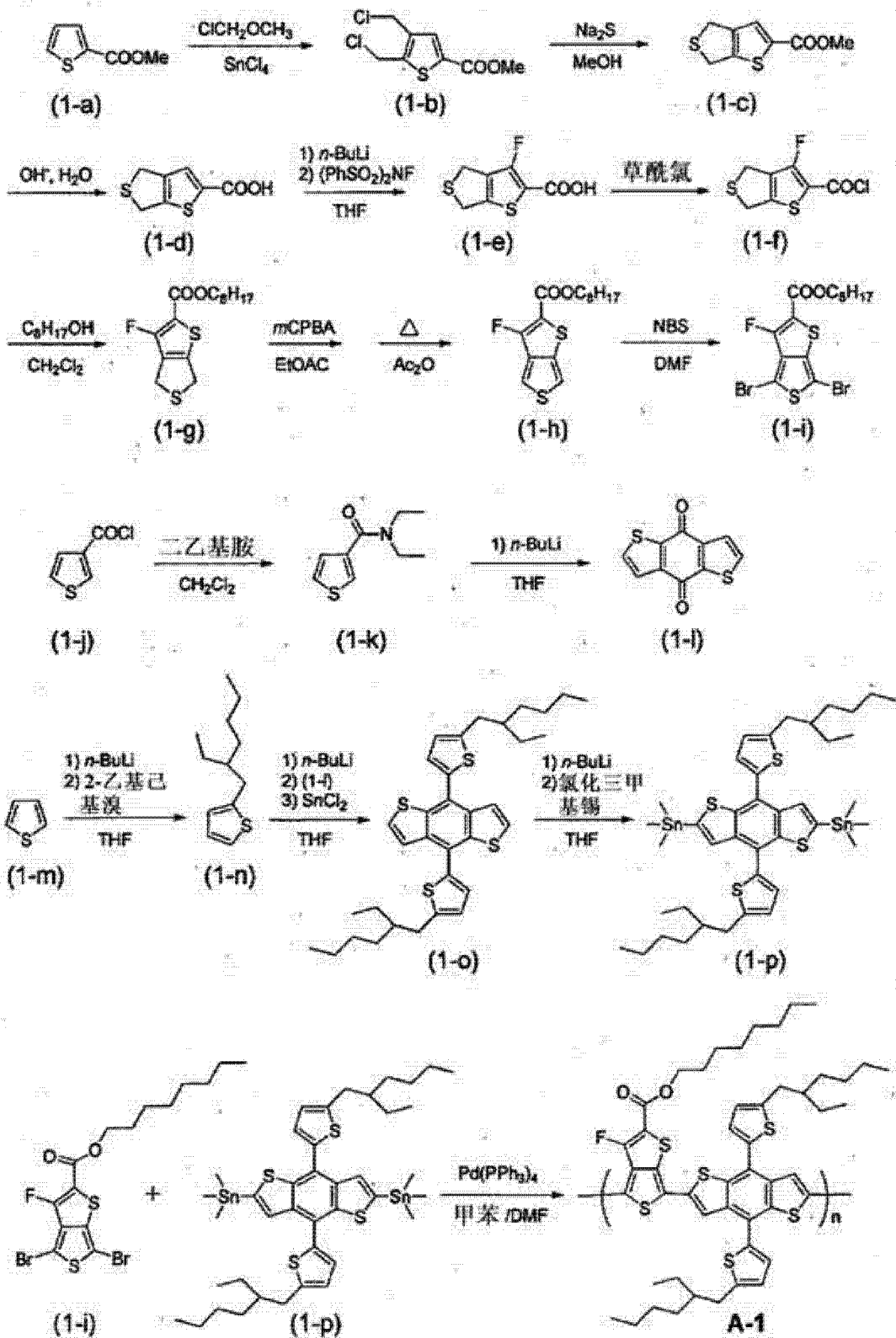
[0085] 另外,最高占有分子轨道 (HOMO) 能级,对于以约 60nm 的厚度形成于 ITO 玻璃上的薄膜,使用表面分析装置 (大气中紫外线光电子分光装置 AC-2 型、理研机器 (株) 制) 测定。需要说明的是,薄膜通过溶剂使用氯仿利用旋涂法来形成。

[0086] 需要说明的是,供电子性有机材料或受电子性有机材料、即 p 型半导体特性或 n 型半导体特性,可以通过对于前述薄膜进行 FET 测定、能级测定来评价。

[0087] 合成例 1

化合物 A-1 通过方案 1 所示的方法合成。需要说明的是,合成例 1 记载的化合物 (1-i) 以 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 页中记载的方法作为参考来合成,化合物 (1-p) 以 Angewandte Chem Internatioal Edition、2011 年、50 卷、9697-9702 页中记载的方法作为参考来合成。

[0088] [化 11]



方案1

[0089] 将甲基-2-噻吩甲酸酯（东京化成工业（株）制）38g (0.27mol) 和氯甲基甲基醚（东京化成工业（株）制）108g (1.34mol) 在 0℃ 下搅拌时，用 1 小时加入四氯化锡（和光纯药工业（株）制）125g (0.48mol)，然后在室温下搅拌 8 小时。搅拌结束后，0℃ 下缓慢加入水 100ml，用氯仿萃取 3 次。有机层用饱和食盐水洗涤，用无水硫酸镁干燥溶剂后，减压去

除溶剂。所得到的茶褐色固体由甲醇重结晶,由此以淡黄色固体 (24.8g、收率 39%) 形式得到化合物 (1-b)。化合物 (1-b) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.71 (s, 1H), 4.79 (s, 1H), 4.59 (s, 1H), 3.88 (s, 3H) ppm。

[0090] 将上述化合物 (1-b) 24.8g (0.10mmol) 溶解于甲醇 (佐佐木化学工业 (株) 制) 1.2L, 60°C 下搅拌时用 1 小时滴加硫化钠 (和光纯药工业 (株) 制) 8.9g (0.11mol) 的甲醇溶液 100ml, 进而在 60°C 下搅拌 4 小时。反应结束后, 减压去除溶剂, 加入氯仿 200ml 和水 200ml, 过滤不溶物。有机层用水洗涤 2 次、用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压去除溶剂。产物用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿) 精制, 由此以白色固体 (9.8g、收率 48%) 形式得到化合物 (1-c)。化合物 (1-c) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.48 (s, 1H), 4.19 (t, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 4.05 (t, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 3.87 (s, 3H) ppm。

[0091] 向上述化合物 (1-c) 9.8g (49mmol) 依次加入水 100ml、3M 氢氧化钠水溶液 30ml, 80°C 下加热搅拌 4 小时。反应结束后, 0°C 下加入浓盐酸 15ml, 滤取所析出的固体, 用水洗涤数次。将所得到的固体干燥, 以白色固体 (8.9g、收率 98%) 形式得到化合物 (1-d)。化合物 (1-d) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 7.46 (s, 1H), 4.18 (t, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 4.01 (t, $J=3.2\text{Hz}$, 2H) ppm。

[0092] 将上述化合物 (1-d) 1.46g (7.8mmol) 溶解于脱水四氢呋喃 (和光纯药工业 (株) 制) 60ml, -78°C 下搅拌时, 滴加正丁基锂己烷溶液 (1.6M、和光纯药工业 (株) 制) 10.7ml (17.2mmol), -78°C 下搅拌 1 小时。接着, -78°C 下用 10 分钟滴加 *N*-氟苯磺酰亚胺 (东京化成工业 (株) 制) 3.19g (10.1mmol) 的干燥四氢呋喃溶液 20ml, 室温下搅拌 12 小时。反应结束后, 缓慢加入水 50ml。加入 3M 盐酸使得水层为酸性后, 用氯仿萃取 3 次。有机层用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、乙酸乙酯) 去除副产物后, 由乙酸乙酯重结晶, 由此以淡黄色粉末 (980mg、收率 61%) 形式得到化合物 (1-e)。化合物 (1-e) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, $\text{DMSO}-d_6$) : 13.31 (brs, 1H), 4.20 (t, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 4.03 (t, $J=3.0\text{Hz}$, 2H) ppm。

[0093] 向上述化合物 (1-e) 800mg (3.9mmol) 的脱水二氯甲烷 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 10ml 加入草酰氯 (东京化成工业 (株) 制) 1ml、接着加入二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1 滴, 室温下搅拌 3 小时。减压去除溶剂和过量的草酰氯, 由此以黄色油形式得到化合物 (1-f)。化合物 (1-f) 直接用于以下的反应。

[0094] 室温下将上述化合物 (1-f、粗精制物) 的二氯甲烷溶液 10ml 加入到 1-辛醇 (和光纯药工业 (株) 制) 1.3g (10mmol) 和三乙胺 (和光纯药工业 (株) 制) 800mg (8mmol) 的二氯甲烷溶液 15ml, 室温下搅拌 6 小时。反应溶液用 1M 盐酸洗涤 2 次, 用水洗涤 1 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿) 精制, 由此以淡黄色固体 (1.12g、收率 90%) 形式得到化合物 (1-g)。化合物 (1-g) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 4.27 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 2H), 4.16 (t, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 4.01 (t, $J=3.0\text{Hz}$, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.5-1.3 (m, 12H), 0.88 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0095] 0°C 下向上述化合物 (1-g) 1.1g (3.5mmol) 的乙酸乙酯溶液 40ml 加入间氯苯甲酸 (ナカライテスク (株) 制) 630mg (3.6mmol) 的乙酸乙酯溶液 10ml, 室温下搅拌 5 小时。减压去除溶剂后加入乙酸酐 30ml, 加热回流 3 小时。再次减压去除溶剂后, 用硅胶柱色谱 (洗脱液、二氯甲烷:己烷=1:1) 精制, 由此以淡黄色油 (1.03g、收率 94%) 形式得到化合物 (1-h)。化合物 (1-h) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.65 (d, $J=2.7\text{Hz}$, 1H), 7.28 (dd, $J=2.7\text{Hz}$ and 5.4Hz , 1H), 4.31 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.42-1.29 (m, 12H), 0.89 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0096] 室温下向上述化合物 (1-h) 1.0g (3.2mmol) 的二甲基甲酰胺溶液 20ml 加入 N-溴代琥珀酰亚胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1.25g (7.0mmol), 室温下搅拌 3 小时。反应结束后, 加入乙酸乙酯 80ml, 有机层用水洗涤 5 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿:己烷=1:3) 精制, 由此以淡黄色固体 (1.2g、收率 79%) 形式得到化合物 (1-i)。化合物 (1-i) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 4.32 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.42-1.29 (m, 12H), 0.89 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0097] 向二乙胺 (和光纯药工业 (株) 制) 110g (1.5mol) 的二氯甲烷溶液 300ml 中在 0°C 下用 1 小时加入 3-噻吩甲酰氯 (和光纯药工业 (株) 制) 100g (0.68mol), 室温下搅拌 3 小时。搅拌结束后, 加入水 200ml, 有机层用水洗涤 3 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次。用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。减压蒸馏残渣, 由此以淡橙色液体 (102g、收率 82%) 形式得到化合物 (1-k)。化合物 (1-k) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.47 (dd, $J=3.2\text{Hz}$ and 1.0Hz , 1H), 7.32 (dd, $J=5.0\text{Hz}$ and 3.2Hz , 1H), 7.19 (dd, $J=5.0\text{Hz}$ and 1.0Hz , 1H), 3.43 (brs, 4H), 1.20 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 6H) ppm.

[0098] 向上述化合物 (1-k) 73.3g (0.40mol) 的脱水四氢呋喃 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 400ml 中 0°C 下用 30 分钟滴加正丁基锂己烷溶液 (1.6M、和光纯药工业 (株) 制) 250ml (0.40mol)。滴加结束后, 室温下搅拌 4 小时。搅拌结束后, 缓慢加入水 100ml, 搅拌一会后, 将反应混合物注入到水 800ml。滤取所析出的固体, 依次用水、甲醇、己烷洗涤, 由此以黄色固体 (23.8g、收率 27%) 形式得到化合物 (1-1)。化合物 (1-1) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.69 (d, $J=4.9\text{Hz}$, 2H), 7.64 (d, $J=4.9\text{Hz}$, 2H) ppm.

[0099] 向噻吩 42g (0.50mol) 的脱水四氢呋喃 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 400ml 中在 -78°C 下用 30 分钟滴加正丁基锂己烷溶液 (1.6M、和光纯药工业 (株) 制) 250ml (0.40mol)。将反应混合物在 -78°C 下搅拌 1 小时后, 在 -78°C 下用 15 分钟滴加 2-乙基己基溴 (和光纯药工业 (株) 制) 76.4g (0.40mol)。将反应溶液在室温下搅拌 30 分钟后, 在 60°C 下加热搅拌 6 小时。搅拌结束后, 将反应溶液冷却至室温, 加入水 200ml 和乙醚 200ml。有机层用水洗涤 2 次, 用饱和食盐水洗涤后, 用无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏去除溶剂。减压蒸馏残渣, 由此以无色液体 (28.3g、36%) 形式得到化合物 (1-n)。化合物 (1-n) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.11 (d, 4.9Hz , 1H), 6.92 (dd, 4.9Hz and 3.2Hz , 1H), 6.76 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 1H), 2.76 (d, $J=6.8\text{Hz}$, 2H), 1.62 (m, 1H), 1.4-1.3 (m, 8H), 0.88 (m, 6H) ppm.

[0100] 向上述化合物 (1-n) 17.5g (89mmol) 的脱水四氢呋喃 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 400ml 中在 0°C 下用 30 分钟滴加正丁基锂己烷溶液 (1.6M、和光纯药工业 (株) 制) 57ml (89mmol)。将反应溶液在 50°C 下搅拌 1 小时后, 在 50°C 下加入上述化合物 (1-1) 4.9g (22mmol), 直接搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应溶液冷却到 0°C , 加入氯化锡二水合物 (和光纯药工业 (株) 制) 39.2g (175mmol) 溶解于 10% 盐酸 80ml 而成的溶液, 室温下搅拌 1 小时。搅拌结束后, 加入水 200ml、二乙基醚 200ml, 有机层用水洗涤 2 次, 接着用饱和食盐水洗涤。用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、己烷) 精制, 由此以黄色油 (7.7g、收率 59%) 形式得到化合物 (1-o)。化合物 (1-o) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.63 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H), 7.45 (d, $J=5.7\text{Hz}$, 1H), 7.29 (d, $J=3.6\text{Hz}$, 1H), 6.88 (d, $J=3.6\text{Hz}$, 1H), 2.86 (d, $J=7.0\text{Hz}$, 2H), 1.70-1.61 (m, 1H), 1.56-1.41 (m, 8H), 0.97-0.89 (m, 6H) ppm.

[0101] 向上述化合物 (1-o) 870mg (1.5mmol) 的脱水四氢呋喃 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 25ml 中在 -78°C 下用注射器加入正丁基锂己烷溶液 (1.6M、和光纯药工业 (株) 制) 2.0ml (3.3mmol), -78°C 下搅拌 30 分钟, 室温下搅拌 30 分钟。将反应混合物冷却至 -78°C 后, 在 -78°C 下一下子加入氯化三甲基锡 (和光纯药工业 (株) 制) 800mg (4.0mmol), 室温下搅拌 4 小时。搅拌结束后, 加入二乙基醚 50ml 和水 50ml, 室温下搅拌 5 分钟后, 有机层用水洗涤 2 次, 接着用饱和食盐水洗涤。用无水硫酸钠干燥溶剂后, 减压蒸馏去除溶剂。所得到的橙色油通过乙醇重结晶, 由此以淡黄色固体 (710mg、收率 52%) 形式得到化合物 (1-p)。化合物 (1-p) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

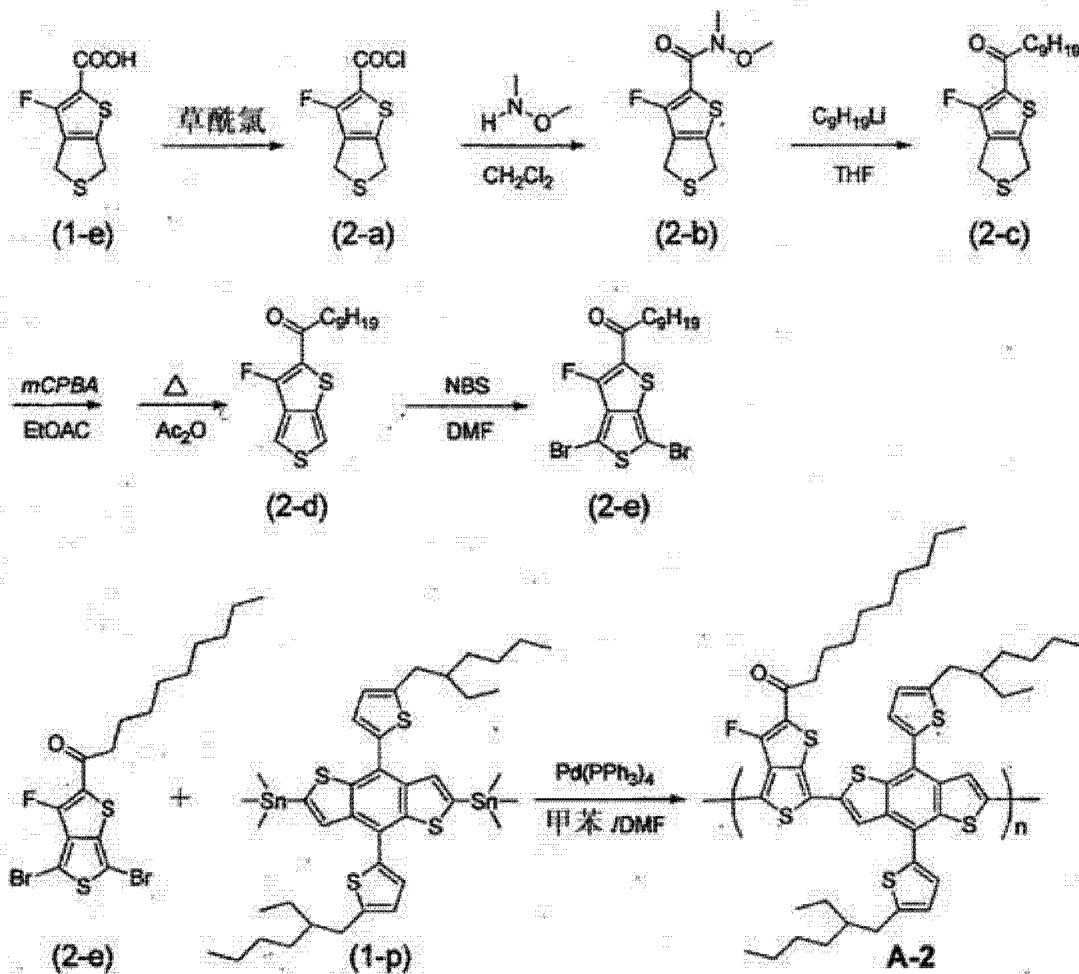
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.68 (s, 2H), 7.31 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 6.90 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 2.87 (d, $J=6.2\text{Hz}$, 4H), 1.69 (m, 2H), 1.40-1.30 (m, 16H), 1.0-0.9 (m, 12H), 0.39 (s, 18H) ppm.

[0102] 将化合物 (1-i) 71mg (0.15mmol) 和化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四 (三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气氛下在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基 (2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后, 在甲醇中再沉淀, 得到化合物 A-1 (85mg)。重均分子量为 25000、数均分子量为 16000。另外, 光学吸收边波长为 783nm、带隙 (Eg) 为 1.58eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -4.95eV。

[0103] 合成例 2

化合物 A-2 通过方案 2 所示的方法合成。

[0104] [化 12]



方案2

[0105] 向化合物 (1-e) 2.4g (11.7mmol) 的脱水二氯甲烷 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 30ml 加入草酰氯 (东京化成工业 (株) 制) 3ml、接着加入二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1 滴, 室温下搅拌 3 小时。减压去除溶剂和过量的草酰氯, 由此以黄色油形式得到化合物 (2-a)。化合物 (2-a) 直接用于以下的反应。

[0106] 室温下将上述化合物 (2-a、粗精制物) 的二氯甲烷溶液 20ml 加入到 N-甲氧基-N-甲基胺盐酸盐 (和光纯药工业 (株) 制) 2.7g (21mmol) 和三乙胺 (和光纯药工业 (株) 制) 5.1g (50mmol) 的二氯甲烷溶液 40ml, 室温下搅拌 6 小时。反应溶液用 1M 盐酸洗涤 2 次, 用水洗涤 1 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿) 精制, 由此以淡黄色固体 (1.8g、收率 62%) 形式得到化合物 (2-b)。化合物 (2-b) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 4.17 (s, 2H), 4.04 (s, 2H), 3.73 (s, 1H), 3.36 (s, 1H) ppm.

[0107] 0°C 下向上述化合物 (2-b) 1.5g (6.1mmol) 的四氢呋喃溶液 (60ml) 用 10 分钟滴加壬基丁基锂二乙基醚溶液 (1M、ケミカルソフト开发研究所 (株) 制) 10ml (10mmol), 0°C 下搅拌 1 小时。搅拌结束后, 加入二乙基醚 80ml, 用水洗涤 2 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂, 用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿: 己烷 = 1:2) 精制, 由此

以淡黄色固体 (1.0g、收率 54%) 形式得到化合物 (2-c)。化合物 (2-c) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 4.16 (s, 2H), 4.01 (s, 2H), 2.82 (t, $J=5.9\text{Hz}$, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.88 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0108] 0°C 下向上述化合物 (2-c) 1.0g (3.2mmol) 的乙酸乙酯溶液 40ml 加入间氯苯甲酸 (ナカライテスク (株) 制) 600mg (3.4mmol) 的乙酸乙酯溶液 10ml, 室温下搅拌 5 小时。减压去除溶剂后, 加入乙酸酐 30ml, 加热回流 3 小时。再次减压去除溶剂后, 用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿: 己烷 = 1:1) 精制, 由此以淡黄色油 (780mg、收率 78%) 形式得到化合物 (2-d)。化合物 (2-d) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.70 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 2.95 (t, $J=6.2\text{Hz}$, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.86 (t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0109] 室温下向上述化合物 (2-d) 750mg (2.4mmol) 的二甲基甲酰胺溶液 20ml 加入 N-溴代琥珀酰亚胺 (和光纯药工业 (株) 制) 940mg (5.3mmol), 室温下搅拌 3 小时。反应结束后, 加入乙酸乙酯 80ml, 有机层用水洗涤 5 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿: 己烷 = 1:3) 精制, 由此以淡黄色固体 (810mg、收率 72%) 形式得到化合物 (2-e)。化合物 (2-e) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

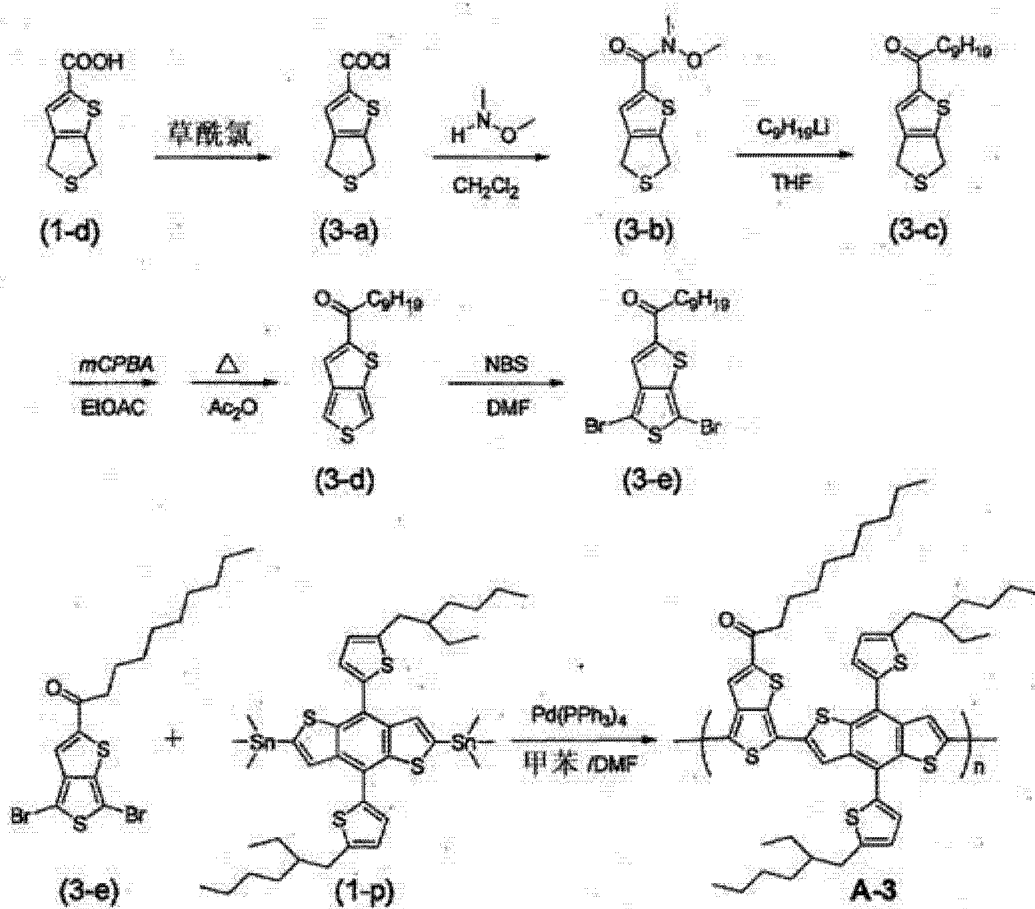
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 2.93 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 1.72 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.88 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0110] 将化合物 (2-e) 71mg (0.15mmol) 和化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四(三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气气氛下在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基(2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后, 在甲醇中再沉淀, 得到化合物 A-2 (105mg)。重均分子量为 18000、数均分子量为 13000。另外, 光学吸收边波长为 790nm、带隙 (Eg) 为 1.57eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -5.01eV。

[0111] 合成例 3

化合物 A-3 通过方案 3 所示的方法合成。

[0112] [化 13]



方案3

[0113] 向化合物 (1-d) 5.0g (26.8mmol) 的脱水二氯甲烷 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 80ml 加入草酰氯 (东京化成工业 (株) 制) 8ml、接着加入二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 2 滴, 室温下搅拌 3 小时。减压去除溶剂和过量的草酰氯, 由此以黄色油形式得到化合物 (3-a)。化合物 (3-a) 直接用于以下的反应。

[0114] 室温下将上述化合物 (3-a、粗精制物) 的二氯甲烷溶液 40ml 加入到 N-甲氧基-N-甲基胺盐酸盐 (和光纯药工业 (株) 制) 4.7g (48mmol) 和三乙胺 (和光纯药工业 (株) 制) 11.5g (115mmol) 的二氯甲烷溶液 100ml, 室温下搅拌 6 小时。反应溶液用 1M 盐酸洗涤 2 次, 用水洗涤 1 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿) 精制, 由此以淡黄色固体 (5.6g、收率 91%) 形式得到化合物 (3-b)。化合物 (3-b) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.64 (s, 1H), 4.20 (s, 2H), 4.07 (s, 2H), 3.77 (s, 1H), 3.36 (s, 1H) ppm

[0115] 0°C 下向上述化合物 (3-b) 1.5g (6.5mmol) 的四氢呋喃溶液 (60ml) 用 10 分钟滴加

壬基溴化镁二乙基醚溶液 (1M、アルドリッチ社制) 10ml (10mmol), 0°C 下搅拌 1 小时。搅拌结束后, 加入二乙基醚 80ml, 用水洗涤 2 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂, 用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿: 己烷=1:2) 精制, 由此以淡黄色固体 (1.7g、收率 87%) 形式得到化合物 (3-c)。化合物 (3-c) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.38 (s, 1H), 4.20 (s, 2H), 4.06 (s, 2H), 2.81 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 1.70 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.88 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0116] 0°C 下向上述化合物 (3-c) 1.5g (5.1mmol) 的乙酸乙酯溶液 60ml 加入间氯苯甲酸 (ナカライテスク (株) 制) 900mg (5.2mmol) 的乙酸乙酯溶液 10ml, 室温下搅拌 5 小时。减压去除溶剂后, 加入乙酸酐 40ml, 加热回流 3 小时。再次减压去除溶剂后, 用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿: 己烷=1:1) 精制, 由此以淡黄色油 (1.2g、收率 81%) 形式得到化合物 (3-d)。化合物 (3-d) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.64 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 2.90 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 1.76 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.88 (t, $J=6.7\text{Hz}$, 3H) ppm。

[0117] 室温下向上述化合物 (3-d) 1.0g (3.4mmol) 的二甲基甲酰胺溶液 30ml 加入 N-溴代琥珀酰亚胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1.33g (7.5mmol), 室温下搅拌 3 小时。反应结束后, 加入乙酸乙酯 80ml, 有机层用水洗涤 5 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱 (洗脱液、氯仿: 己烷=1:3) 精制, 由此以淡黄色固体 (1.2g、收率 78%) 形式得到化合物 (3-e)。化合物 (3-e) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.39 (s, 1H), 2.90 (t, $J=7.3\text{Hz}$, 2H), 1.75 (m, 2H), 1.4-1.2 (m, 14H), 0.88 (t, $J=7.0\text{Hz}$, 3H) ppm。

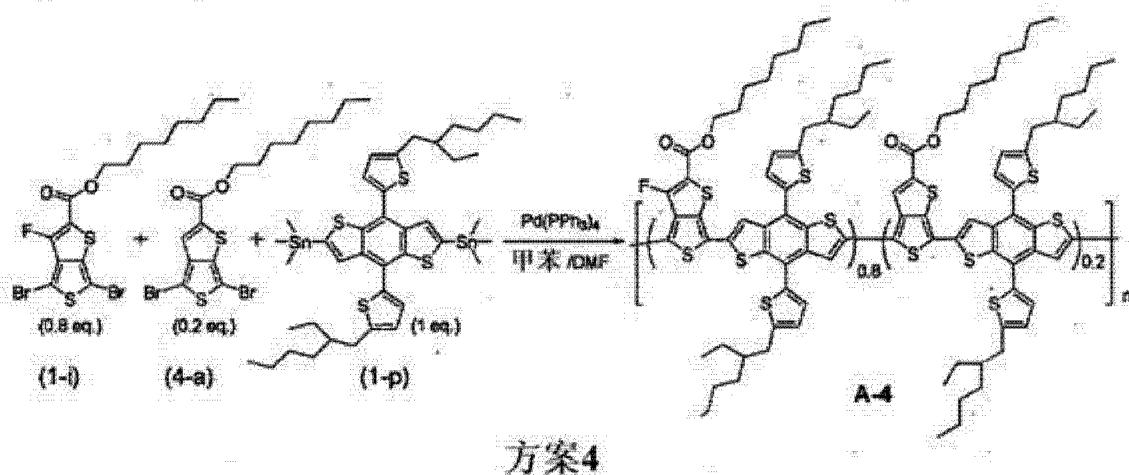
[0118] 将化合物 (3-e) 68mg (0.15mmol) 和化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四(三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气气氛下, 在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基(2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后, 在甲醇中再沉淀, 得到化合物 A-3 (102mg)。重均分子量为

36000、数均分子量为 19000。另外，光学吸收边波长为 800nm、带隙 (Eg) 为 1.55eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -5.00eV。

[0119] 合成例 4

化合物 A-4 通过方案 4 所示的方法合成。需要说明的是，合成例 4 记载的化合物 (4-a) 以 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 页中记载的方法作为参考来合成。

[0120] [化 14]

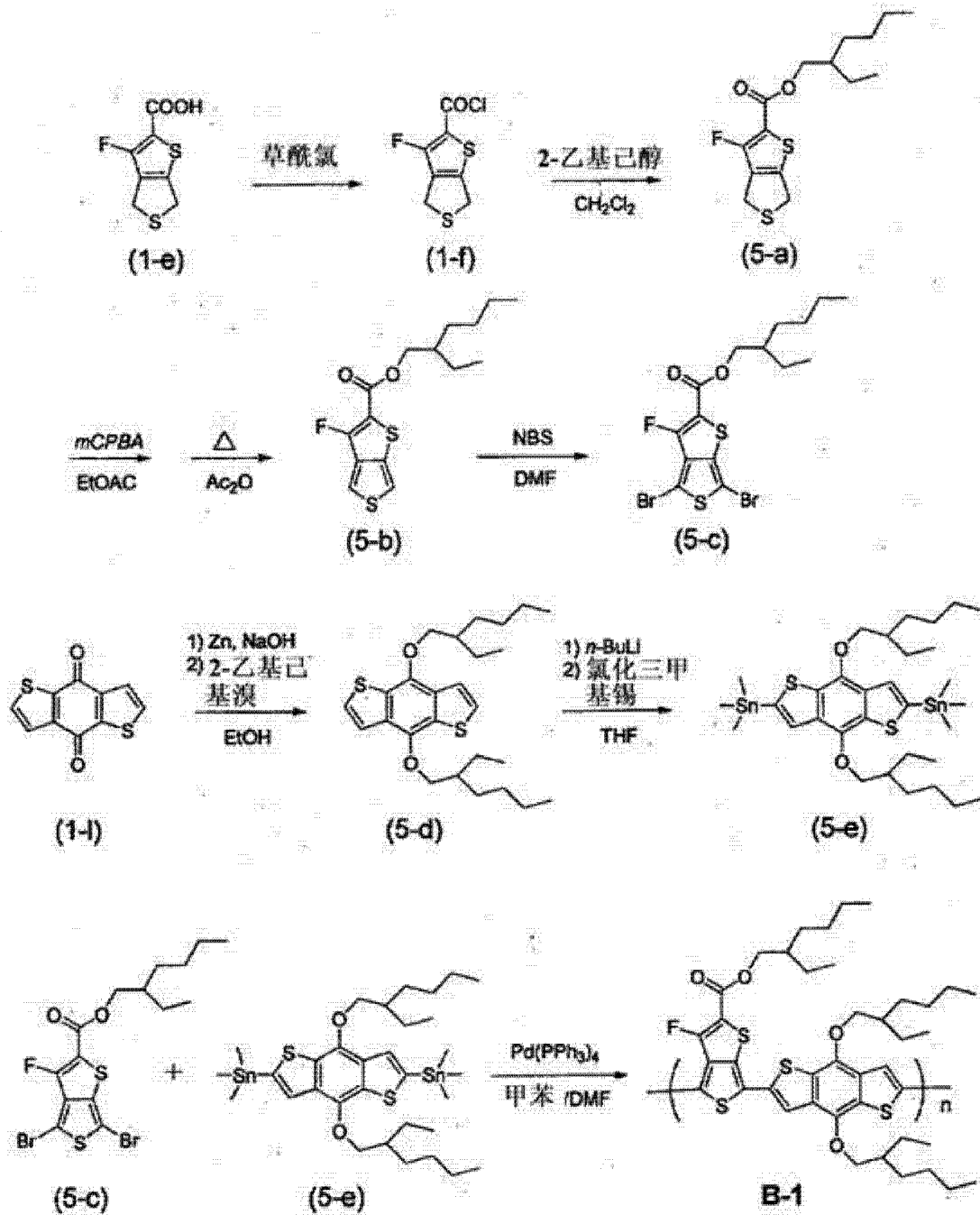


[0121] 将化合物 (1-i) 56.7mg (0.12mmol)、化合物 (4-a) 13.6mg (0.03mmol) 和化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四 (三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气气氛下, 在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基 (2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后, 在甲醇中再沉淀, 得到化合物 A-4 (92mg)。重均分子量为 28000、数均分子量为 17000。另外, 光学吸收边波长为 784nm、带隙 (Eg) 为 1.58eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -4.95eV。

[0122] 合成例 5

化合物 B-1 通过方案 5 所示的方法合成。需要说明的是, 合成例 5 记载的化合物 (5-c) 和 (5-e) 以 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 页中记载的方法作为参考来合成。

[0123] [化 15]



方案5

[0124] 向化合物 (1-e) 1.5g (7.8mmol) 的脱水二氯甲烷 (和光纯药工业 (株) 制) 溶液 15ml 加入草酰氯 (东京化成工业 (株) 制) 2ml、接着加入二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1 滴, 室温下搅拌 3 小时。减压去除溶剂和过量的草酰氯, 由此以黄色油形式得到化合物 (1-f)。化合物 (1-f) 直接用于以下的反应。

[0125] 室温下将上述化合物 (1-f、粗精制物) 的二氯甲烷溶液 10ml 加入到 2-乙基己醇 (和光纯药工业 (株) 制) 2.6g (20mmol) 和三乙胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1g (10mmol) 的二氯甲烷溶液 15ml, 室温下搅拌 6 小时。反应溶液用 1M 盐酸洗涤 2 次, 用水洗涤 1 次, 用饱和食盐水洗涤 1 次, 用无水硫酸镁干燥后, 减压蒸馏去除溶剂。通过硅胶柱 (洗脱液、

氯仿),减压蒸馏去除溶剂,由此以淡黄色油(粗精制物)形式得到化合物(5-a)。化合物(5-a)直接用于以下的反应。

[0126] 0℃下向上述化合物(5-a、粗精制物)的乙酸乙酯溶液 60ml 滴加间氯苯甲酸(ナカライテスク(株)制)1.37g(7.8mmol)的乙酸乙酯溶液 20ml,室温下搅拌 5 小时。减压去除溶剂后加入乙酸酐 30ml,加热回流 3 小时。再次减压去除溶剂后,用硅胶柱色谱(洗脱液、二氯甲烷:己烷=1:1)精制,由此以淡黄色油(1.30g)形式得到化合物(5-b)。化合物(5-b)的¹H-NMR的测定结果如以下所示。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): 7.66 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 4.23 (d, J=5.9Hz, 2H), 1.61 (m, 1H), 1.5-1.2 (m, 8H), 0.9 (m, 6H) ppm。

[0127] 室温下向上述化合物(5-b)1.0g(3.2mmol)的二甲基甲酰胺溶液 20ml 加入 N-溴代琥珀酰亚胺(和光纯药工业(株)制)1.25g(7.0mmol),室温下搅拌 3 小时。反应结束后,加入乙酸乙酯 80ml,有机层用水洗涤 5 次,用饱和食盐水洗涤 1 次,用无水硫酸镁干燥后,减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱(洗脱液、氯仿:己烷=1:3)精制,由此以淡黄色油(1.1g、收率 73%)形式得到化合物(5-c)。化合物(5-c)的¹H-NMR的测定结果如以下所示。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): 4.25 (d, J=5.7Hz, 2H), 1.69 (s, 1H), 1.5-1.2 (m, 6H), 0.94 (t, J=6.8Hz, 3H), 0.91 (t, J=6.8Hz, 3H) ppm。

[0128] 向化合物(1-1)8.4g(38mmol)加入乙醇 30ml、20%氢氧化钠水溶液 120ml、锌粉末(和光纯药工业(株)制)5.3g(80mmol),将反应混合物加热回流 1 小时。加入 2-乙基己基溴(和光纯药工业(株)制)25.0g(0.11mol),进一步加热回流 4 小时。反应结束后,冷却至室温,加入水 100ml 和氯仿 100ml。使得反应混合物通过 celite 进行过滤后,水层用氯仿萃取 2 次。有机层用水洗涤 2 次,用饱和食盐水洗涤 1 次后,用无水硫酸镁干燥,减压蒸馏去除溶剂。用硅胶柱色谱(洗脱液、氯仿:己烷=1:5)精制,由此以淡黄色油(4.4g、收率 26%)形式得到化合物(5-d)。化合物(5-d)的¹H-NMR的测定结果如以下所示。

¹H-NMR (270MHz, CDCl₃): 7.47 (d, J=5.7Hz, 2H), 7.36 (d, J=5.7Hz, 2H), 4.18 (d, J=5.1Hz, 4H), 1.9-0.8 (m, 34H) ppm。

[0129] 向上述化合物(5-d)1.47g(3.3mmol)的脱水四氢呋喃(和光纯药工业(株)制)溶液 50ml 中在-78℃下滴加正丁基锂己烷溶液(1.6M、和光纯药工业(株)制)13.2ml(8.3mmol)。将反应溶液在-78℃下搅拌 30 分钟,在室温下搅拌 30 分钟后,-78℃下加入氯化三甲基锡(东京化成工业(株)制)2.0g(10mmol)。将反应溶液在室温下搅拌 6 小时后,加入己烷 80ml、水 20ml,有机层用水洗涤 3 次。用无水硫酸钠干燥后,减压蒸馏去除溶剂。通过异丙醇进行重结晶,由此以白色固体(1.60g、收率 63%)形式得到化合物(5-e)。

化合物 (5-e) 的 $^1\text{H-NMR}$ 的测定结果如以下所示。

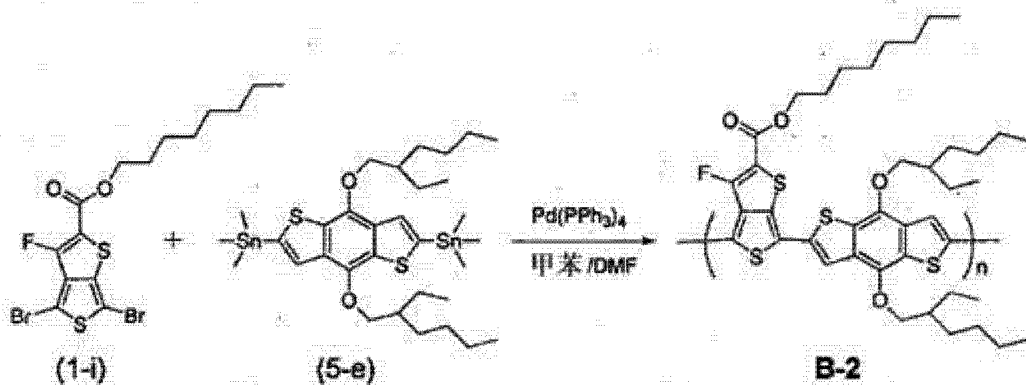
$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3) : 7.51 (s, 2H), 4.19 (d, $J=5.1\text{ Hz}$, 4H), 1.8-1.4 (m, 22H), 1.03 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 6H), 0.94 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 6H), 0.44 (s, 18H) ppm.

[0130] 将化合物 (5-c) 71mg (0.15mmol) 和化合物 (5-e) 116mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四 (三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气氛下在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基 (2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后, 在甲醇中再沉淀, 得到化合物 B-1 (73mg)。重均分子量为 31000、数均分子量为 13000。另外, 光学吸收边波长为 754nm、带隙 (Eg) 为 1.64eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -5.09eV。

[0131] 合成例 6

化合物 B-2 通过方案 6 所示的方法合成。

[0132] [化 16]



方案6

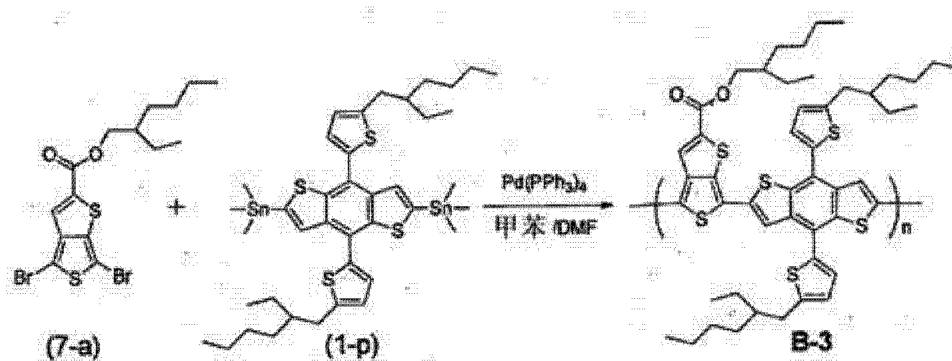
[0133] 将化合物 (1-i) 71mg (0.15mmol) 和化合物 (5-e) 116mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四 (三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气氛下在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基 (2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将

所得到的固体再次溶解于氯仿后,在甲醇中再沉淀,得到化合物 B-2(82mg)。重均分子量为 22000、数均分子量为 11000。另外,光学吸收边波长为 755nm、带隙 (Eg) 为 1.64eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -5.06eV。

[0134] 合成例 7

化合物 B-3 通过方案 7 所示的方法合成。需要说明的是,合成例 7 记载的化合物 (7-a) 以 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 页中记载的方法作为参考来合成。

[0135] [化 17]



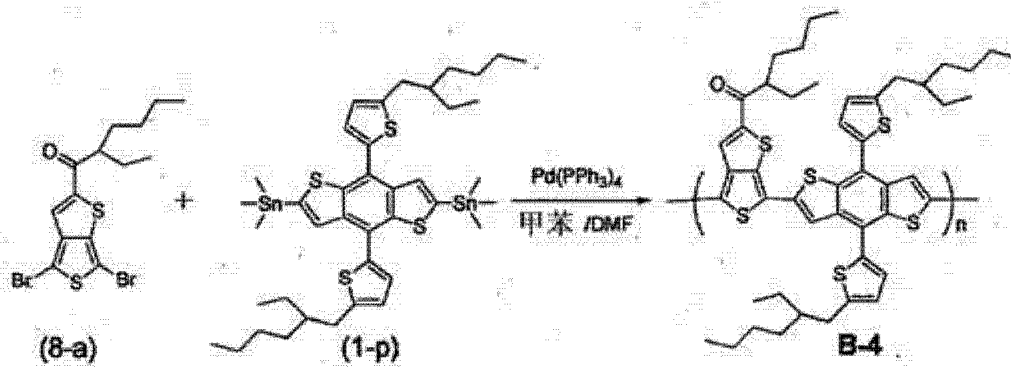
方案7

[0136] 将化合物 (7-a) 68mg (0.15mmol) 和化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时,加入四 (三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气气氛下,在 100℃ 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100℃ 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基 (2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100℃ 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后,将反应混合物冷却至室温,注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体,依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着,将所得到的固体溶解于氯仿,依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后,减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后,在甲醇中再沉淀,得到化合物 B-3(80mg)。重均分子量为 35000、数均分子量为 17000。另外,光学吸收边波长为 784nm、带隙 (Eg) 为 1.58eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -4.91eV。

[0137] 合成例 8

化合物 B-4 通过方案 8 所示的方法合成。需要说明的是,合成例 8 记载的化合物 (8-a) 以 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、15586-15587 页中记载的方法作为参考来合成。

[0138] [化 18]



方案 8

[0139] 将化合物 (5-a) 64mg (0.15mmol) 和化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解于甲苯 (和光纯药工业 (株) 制) 4ml 和二甲基甲酰胺 (和光纯药工业 (株) 制) 1ml 时, 加入四 (三苯基膦) 钯 (东京化成工业 (株) 制) 5mg, 氮气氛下, 在 100°C 下搅拌 15 小时。接着加入溴苯 (东京化成工业 (株) 制) 15mg, 100°C 下搅拌 1 小时。接着加入三丁基 (2-噻吩基) 锡 (东京化成工业 (株) 制) 40mg, 100°C 下进一步搅拌 1 小时。搅拌结束后, 将反应混合物冷却至室温, 注入到甲醇 100ml 中。滤取所析出的固体, 依次用甲醇、水、丙酮洗涤。接着使用索氏提取器依次用丙酮、己烷洗涤。接着, 将所得到的固体溶解于氯仿, 依次通过 celite (ナカライテスク (株) 制)、硅胶柱 (洗脱液、氯仿) 后, 减压蒸馏去除溶剂。将所得到的固体再次溶解于氯仿后, 在甲醇中再沉淀, 得到化合物 B-4 (73mg)。重均分子量为 21000、数均分子量为 11000。另外, 光学吸收边波长为 785nm、带隙 (Eg) 为 1.58eV、最高占有分子轨道 (HOMO) 能级为 -4.92eV。

[0140] 实施例 1

将上述 (A-1) 1mg、PC₇₀BM (Solenne 公司制) 1mg 加入到以 3% 的体积浓度的比率含有 1,8-二碘辛烷 (和光纯药工业 (株) 制) 的氯仿溶液 0.20ml, 对装有溶液的容器在超声波洗涤机 ((株) 井内盛荣堂制 US-2 (商品名)、输出功率 120W) 中进行 30 分钟超声波照射, 由此得到溶液 A (施主受主重量比 = 1:1)。另外, 将 (A-1) 1mg、PC₇₀BM (Solenne 公司制) 1.5mg 加入到装有 1,8-二碘辛烷 (和光纯药工业 (株) 制) 的氯仿溶液 (3% 体积浓度) 0.25ml 的样品瓶中, 在超声波洗涤机 ((株) 井内盛荣堂制 US-2 (商品名)、输出功率 120W) 中进行 30 分钟超声波照射, 由此得到溶液 B (施主受主重量比 = 1:1.5)。

[0141] 将通过溅射法堆积有 125nm 的作为正极的 ITO 透明导电层的玻璃基板切断为 38mm × 46mm 后, 通过光刻法将 ITO 形成图案成 38mm × 13mm 的长方形。将所得到的基板用碱洗涤液 (フルウチ化学 (株) 制、“セミコクリーン” EL56 (商品名)) 进行 10 分钟超声波洗涤后, 用超纯水洗涤。

[0142] 对于该基板进行 30 分钟 UV/臭氧处理后, 通过旋涂法以 60nm 的厚度将成为空穴传输层的 PEDOT:PSS 水溶液 (PEDOT 0.8 重量%、PPS 0.5 重量%) 成膜于基板上。通过加热板在 200°C 下加热干燥 5 分钟后, 将上述溶液 A 或溶液 B 滴加到 PEDOT:PSS 层上, 通过旋涂法形成膜厚 130nm 的有机半导体层。然后, 将形成有有机半导体层的基板和阴极用掩模设置于真空蒸镀装置内, 再次进行排气直至装置内的真空度为 1×10^{-3} Pa 以下, 通过电阻加热法, 以 0.1nm 厚度蒸镀氟化锂层。然后, 以 80nm 的厚度蒸镀成为负极的铝层。如以上所述,

制作条纹状的 ITO 层和铝层交叉的部分的面积为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的光伏元件。

[0143] 将如此制作的光伏元件的正极和负极与 ケースレー社制 2400 系列数字源表 (SourceMeter) 连接, 在大气中由 ITO 层侧照射模拟太阳光 (分光计器株式会社制 OTENTO-SUNIII、光谱形状: AM1.5、强度: $100\text{mW}/\text{cm}^2$), 测定施加电压由 -1V 变化至 $+2\text{V}$ 时的电流值。结果如图 5 所示。对于使用了溶液 A (施主受主重量比 = 1:1) 的光伏元件而言, 此时的短路电流密度 (施加电压为 0V 时的电流密度的值) 为 $15.99\text{A}/\text{cm}^2$, 开路电压 (电流密度为 0 时的施加电压的值) 为 0.76V , 填充因子 (FF) 为 0.69 , 由这些值算出的光电转换效率为 8.39% 。此时的电压 - 电流密度曲线如图 5 所示。横轴为电压、纵轴为电流密度。另外, 对于使用了溶液 B (施主受主重量比 = 1:1.5) 的光伏元件而言, 短路电流密度为 $13.56\text{A}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.76V , 填充因子 (FF) 为 0.68 , 由这些值算出的光电转换效率为 7.01% 。

[0144] 需要说明的是, 填充因子和光电转换效率通过下式算出。

$$\text{填充因子} = IV_{\text{max}} (\text{mA} \cdot \text{V}/\text{cm}^2) / (\text{短路电流密度} (\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{开路电压} (\text{V}))$$

(在此, IV_{max} 是施加电压为 0V 到开路电压值之间时电流密度与施加电压的乘积最大的点的电流密度与施加电压的乘积的值)。

$$\text{光电转换效率} = [(\text{短路电流密度} (\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{开路电压} (\text{V}) \times \text{填充因子}) / \text{模拟太阳光强度} (100\text{mW}/\text{cm}^2)] \times 100 (\%)$$

以下的实施例和比较例中的填充因子和光电转换效率也全部通过上式算出。

[0145] 实施例 2

使用上述 A-2 来替代 A-1, 除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件, 测定电流 - 电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $13.71\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.81V , 填充因子 (FF) 为 0.65 , 由这些值算出的光电转换效率为 7.22% 。另外, 使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $14.04\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.81V , 填充因子 (FF) 为 0.66 , 由这些值算出的光电转换效率为 7.51% 。

[0146] 实施例 3

使用上述 A-3 来替代 A-1, 除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件, 测定电流 - 电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $13.71\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.73V , 填充因子 (FF) 为 0.68 , 由这些值算出的光电转换效率为 6.81% 。另外, 使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $13.94\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.73V , 填充因子 (FF) 为 0.68 , 由这些值算出的光电转换效率为 6.92% 。

[0147] 实施例 4

使用上述 A-4 来替代 A-1, 除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件, 测定电流 - 电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $13.75\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.76V , 填充因子 (FF) 为 0.68 , 由这些值算出的光电转换效率为 7.11% 。另外, 使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $13.42\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.76V , 填充因子 (FF) 为 0.67 , 由这些值算出的光电转换效率为 6.83% 。

[0148] 比较例 1

使用上述 B-1 来替代 A-1, 除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件, 测定电流 - 电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $11.20\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.74V , 填充因子 (FF) 为 0.59 , 由这些值算出的光电转换效率为 4.89% 。另

外,使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $12.74\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.74V,填充因子 (FF) 为 0.66,由这些值算出的光电转换效率为 6.39%。

[0149] 比较例 2

使用上述 B-2 来替代 A-1,除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件,测定电流-电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $11.44\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.74V,填充因子 (FF) 为 0.62,由这些值算出的光电转换效率为 5.25%。另外,使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $11.22\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.74V,填充因子 (FF) 为 0.60,由这些值算出的光电转换效率为 4.98%。

[0150] 比较例 3

使用上述 B-3 来替代 A-1,除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件,测定电流-电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $11.19\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.68V,填充因子 (FF) 为 0.57,由这些值算出的光电转换效率为 4.34%。另外,使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $12.56\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.68V,填充因子 (FF) 为 0.55,由这些值算出的光电转换效率为 4.70%。

[0151] 比较例 4

使用上述 B-4 来替代 A-1,除此之外与实施例 1 完全同样地制作光伏元件,测定电流-电压特性。使用了施主受主重量比为 1:1 的溶液的元件的短路电流密度为 $13.51\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.74V,填充因子 (FF) 为 0.59,由这些值算出的光电转换效率为 5.90%。另外,使用了施主受主重量比为 1:1.5 的溶液的元件的短路电流密度为 $15.02\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.74V,填充因子 (FF) 为 0.61,由这些值算出的光电转换效率为 6.78%。

【表1】

	供电子性有机材料	施主受主比	电子传输层	电子取出层	负极	短路电流密度 (mA/cm ²)	开路电压 (V)	填充因子	光电转换效率 (%)
实施例1	A-1	1:1	-	LIF	Al	15.99	0.76	0.69	8.39
实施例2	A-2	1:1.5	-	LIF	Al	13.56	0.76	0.68	7.01
实施例3	A-3	1:1	-	LIF	Al	13.71	0.81	0.65	7.22
实施例4	A-4	1:1.5	-	LIF	Al	14.04	0.81	0.66	7.51
比较例1	B-1	1:1	-	LIF	Al	13.71	0.73	0.68	6.81
比较例2	B-2	1:1.5	-	LIF	Al	13.94	0.73	0.68	6.92
比较例3	B-3	1:1	-	LIF	Al	13.75	0.76	0.68	7.11
比较例4	B-4	1:1.5	-	LIF	Al	13.42	0.76	0.67	6.83
实施例5	A-1	1:1	-	LIF	Al	11.20	0.74	0.59	4.89
实施例6	A-1	1:1.5	-	LIF	Al	12.74	0.74	0.66	6.39
实施例7	A-1	1:1	-	LIF	Al	11.44	0.74	0.62	5.25
实施例8	A-1	1:1.5	-	LIF	Al	11.22	0.74	0.60	4.98
实施例9	A-1	1:1	-	LIF	Al	11.19	0.68	0.57	4.34
实施例10	A-1	1:1.5	-	LIF	Al	12.56	0.68	0.55	4.70
实施例11	A-1	1:1	-	LIF	Al	13.51	0.74	0.59	5.90
实施例12	A-1	1:1.5	-	LIF	Al	15.02	0.74	0.61	6.78
实施例13	A-1	1:1.2	-	LIF	Al	14.08	0.77	0.69	7.52
实施例14	A-1	1:1.2	ZnO	-	Al	14.95	0.77	0.66	7.63
实施例15	A-1	1:1.2	E-1	-	Al	14.89	0.79	0.69	8.13
实施例16	A-1	1:1.2	E-2	-	Al	14.63	0.78	0.72	8.17
实施例17	A-1	1:1.2	E-2	-	Ag	15.26	0.77	0.70	8.20
实施例18	A-1	1:1.2	E-2	LIF	Ag	15.36	0.78	0.71	8.50
实施例19	A-1	1:1.2	E-3	-	Al	14.55	0.78	0.69	7.87
实施例20	A-1	1:1.2	E-4	-	Al	14.17	0.76	0.72	7.79
实施例21	A-1	1:1.2	E-5	LIF	Al	14.61	0.78	0.70	7.93
实施例22	A-1	1:1.2	E-5	LIF	Ag	14.67	0.77	0.70	7.93
实施例23	A-1	1:1.2	E-6	LIF	Al	14.96	0.78	0.70	8.15

[0152] 由表 1 可知,由使用了具有通式 (1) 所示结构的共轭系聚合物的供电子性有机材料制作的光伏元件 (实施例 1~4),与在相同的条件下制作的其它的光伏元件 (比较例 1~4) 相比,表现出高的光电转换效率。

[0153] 实施例 5

将上述 (A-1) 0.9mg、PC₇₀BM (Solenne 公司制) 1.1mg 加入到以 2% 的体积浓度的比率含有 1,8-二碘辛烷 (和光纯药工业 (株) 制) 的氯仿溶液 0.20ml, 将装有溶液的容器在超声波洗涤机 ((株) 井内盛荣堂制 US-2 (商品名)、输出功率 120W) 中进行 30 分钟超声波照射, 由此得到溶液 C (施主受主重量比 = 1:1.2)。

[0154] 以 0.5nm 的厚度蒸镀氟化锂层, 除此之外与实施例 1 完全同样地制作面积 5mm×5mm 的光伏元件, 测定电流-电压特性。短路电流密度为 14.08mA/cm², 开路电压为 0.77V, 填充因子 (FF) 为 0.69, 由这些值算出的光电转换效率为 7.52%。

[0155] 实施例 6

对上述洗涤完了的基板进行 30 分钟 UV/ 臭氧处理后, 在基板上以 1500rpm 旋涂乙酸锌 2 水合物 (和光纯药工业社制) 20mg 溶解于 1ml 的乙醇·水混合溶剂 (100:1) 而成的溶液, 在加热板上在 200℃ 下加热 1 小时。加热后, 冷却到室温后, 进而以 1000rpm 旋涂肉豆蔻酸钠 (东京化成工业社制) 0.5mg 溶解于 1ml 的乙醇而成的溶液, 在加热板上在 110℃ 下加热 10 分钟, 形成电子传输层。在上述电子传输层上滴加上述溶液 C, 通过旋涂法形成膜厚 130nm 的有机半导体层。然后, 将形成有有机半导体层的基板和阴极用掩模设置于真空蒸镀装置内, 再次进行排气直至装置内的真空度为 1×10⁻³Pa 以下, 通过电阻加热法, 以 10nm 厚度蒸镀氧化钼层。然后, 以 80nm 的厚度蒸镀成为负极的铝层。如以上所述, 制作条纹状的 ITO 层和铝层交叉的部分的面积为 5mm×5mm 的光伏元件, 并测定电流-电压特性。短路电流密度为 14.95mA/cm², 开路电压为 0.77V, 填充因子 (FF) 为 0.66, 由这些值算出的光电转换效率为 7.63%。

[0156] 合成例 9

化合物 E-1 通过以下的方法合成。使得 1,10-菲咯啉 9.64g 在甲苯 250ml 中与苯基锂 (1.07M 环己烷/乙醚溶液) 100ml 在 0℃ 下反应 1.5 小时, 通过常规方法进行处理。使所得到的产物在二氯甲烷 300ml 中与二氧化锰 93.0g 在室温下反应 56 小时, 通过常规方法进行处理, 得到 9.44g 的 2-苯基-1,10-菲咯啉。向 1,3-二溴苯 0.34ml 的 THF 溶液 25ml 在 -78℃ 下加入叔丁基锂 (1.53M 戊烷溶液) 7.35ml, 搅拌 1 小时后, 升温到 0℃。将该溶液加入到上述得到的 2-苯基-1,10-菲咯啉 1.44g 的 THF 溶液 85ml 中, 室温下搅拌 20 小时后, 通过常规方法进行处理。使所得到的产物在二氯甲烷 85ml 中与二氧化锰 8.50g 在室温下反应 23 小时, 通过常规方法进行处理, 得到 1.08g 的 E-1。

[0157] 合成例 10

化合物 E-2 通过以下的方法合成。将 1,3-二乙酰基苯 5.0g 和 8-氨基-7-喹啉甲醛 11.1g 在氮气氛下溶解于乙醇 180ml, 搅拌的同时滴加氢氧化钾 8.52g 的乙醇 130ml 溶液。加热回流 11 小时后, 通过常规方法进行处理, 得到 11.0g 的 E-2。

[0158] 合成例 11

化合物 E-6 通过以下的方法合成。氮气氛下将 2,2'-二羟基联苯 11g 溶解于二氯甲烷 100ml、吡啶 23.8ml, 0℃ 下滴加三氟甲磺酸酐 35g。0℃ 下搅拌 2 小时后, 通过常规方法进行处理, 得到 2,2'-双(三氟甲磺酰氧基苯基)联苯 26.3g。氮气氛下, 向乙腈 100ml 加入 2,2'-双(三氟甲磺酰氧基苯基)联苯 10g、4-乙酰基苯基硼酸 10.92g、氟化铯 16.78g、四(三苯基膦)钼 1.28g, 加热回流 2 天, 通过常规方法进行处理, 得到 5.59g 的 2,2'-二(4-乙酰基苯基)联苯。由 2,2'-二(4-乙酰基苯基)联苯和 8-氨基-7-喹啉甲醛 2.78g

通过与合成例 10 同样的反应处理,得到 4.9g 的 E-6。

[0159] 需要说明的是,该 E-1、E-2、E-6 分别进行升华精制后使用。

[0160] 实施例 7

使用 E-1 (5nm) 来替代氟化锂 (0.1nm),除此之外与实施例 5 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.89\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.79V,填充因子 (FF) 为 0.69,由这些值算出的光电转换效率为 8.13%。

[0161] 实施例 8

使用 E-2 来替代 E-1,除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.63\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.78V,填充因子 (FF) 为 0.72,由这些值算出的光电转换效率为 8.17%。

[0162] 实施例 9

使用 E-2 来替代 E-1,使用银来替代铝,除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $15.26\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.77V,填充因子 (FF) 为 0.70,由这些值算出的光电转换效率为 8.20%。

[0163] 实施例 10

使用 E-2 (5nm)/LiF (0.5nm) 来替代 E-1 (5nm),使用银来替代铝,除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $15.36\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.78V,填充因子 (FF) 为 0.71,由这些值算出的光电转换效率为 8.50%。

[0164] 实施例 11

使用 E-3 (Luminescence Technology 公司制 8-羟基喹啉锂 (Liq)) (2.5nm) 来替代 E-1 (5nm),除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.55\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.78V,填充因子 (FF) 为 0.69,由这些值算出的光电转换效率为 7.87%。

[0165] 实施例 12

使用 E-4 (Luminescence Technology 公司制苯基二苊基氧化磷 (POPy₂)) (2.5nm) 来替代 E-1 (5nm),除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.17\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.76V,填充因子 (FF) 为 0.72,由这些值算出的光电转换效率为 7.79%。

[0166] 实施例 13

使用 E-5 (Luminescence Technology 公司制 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (BCP)) (5nm)/LiF (0.5nm) 来替代 E-1 (5nm),除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.61\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.78V,填充因子 (FF) 为 0.70,由这些值算出的光电转换效率为 7.93%。

[0167] 实施例 14

使用 E-5 (5nm)/LiF (0.5nm) 来替代 E-1 (5nm),使用银来替代铝,除此之外与实施例 7 完全同样地制作面积 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件,测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.67\text{mA}/\text{cm}^2$,开路电压为 0.77V,填充因子 (FF) 为 0.70,由这些值算出的光电转换效率为 7.93%。

[0168] 实施例 15

使用 E-6 (5nm)/LiF (0.5nm) 来替代 E-1 (5nm),除此之外与实施例 7 完全同样地制作面

积 $5\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的光伏元件, 测定电流 - 电压特性。短路电流密度为 $14.96\text{mA}/\text{cm}^2$, 开路电压为 0.78V , 填充因子 (FF) 为 0.70 , 由这些值算出的光电转换效率为 8.15% 。

[0169] 由表 1 可知, 在负极与光伏元件用材料层之间具有电子传输层的光伏元件 (实施例 6 ~ 15), 与不具有电子传输层的光伏元件 (实施例 5) 相比, 表现出高的光电转换效率。另外, 电子传输层材料使用菲咯啉衍生物时 (实施例 7 ~ 10、实施例 13 ~ 15) 与将其它材料用于电子传输层时 (实施例 11 和 12) 相比, 表现出高的光电转换效率, 使用了菲咯啉二聚物化合物时 (实施例 7 ~ 10、实施例 15) 表现出特别高的光电转换效率。

[0170] 符号说明

- 1: 基板
- 2: 正极
- 3: 有机半导体层
- 4: 负极
- 5: 具有供电子性有机材料的层
- 6: 具有受电子性有机材料的层。

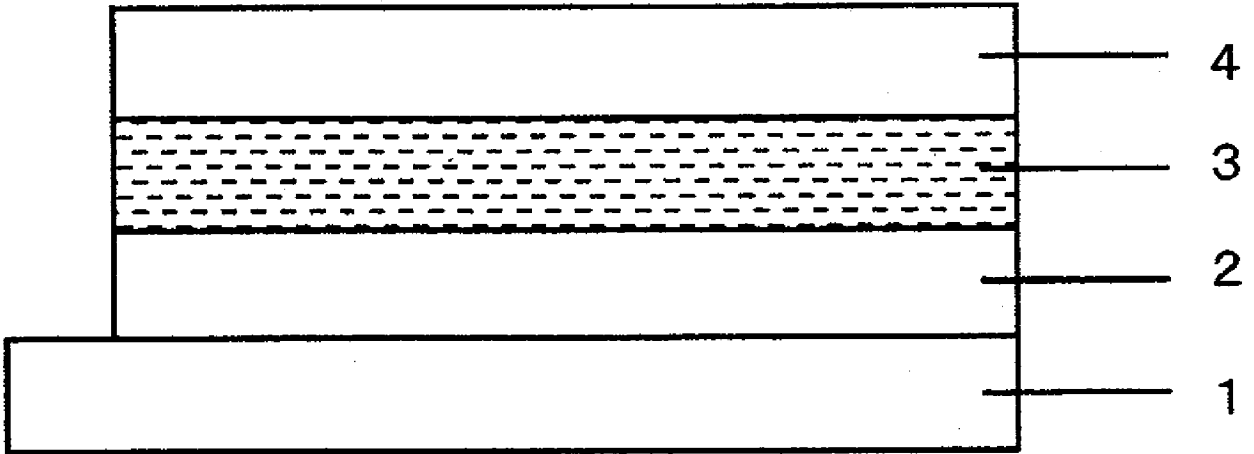


图 1

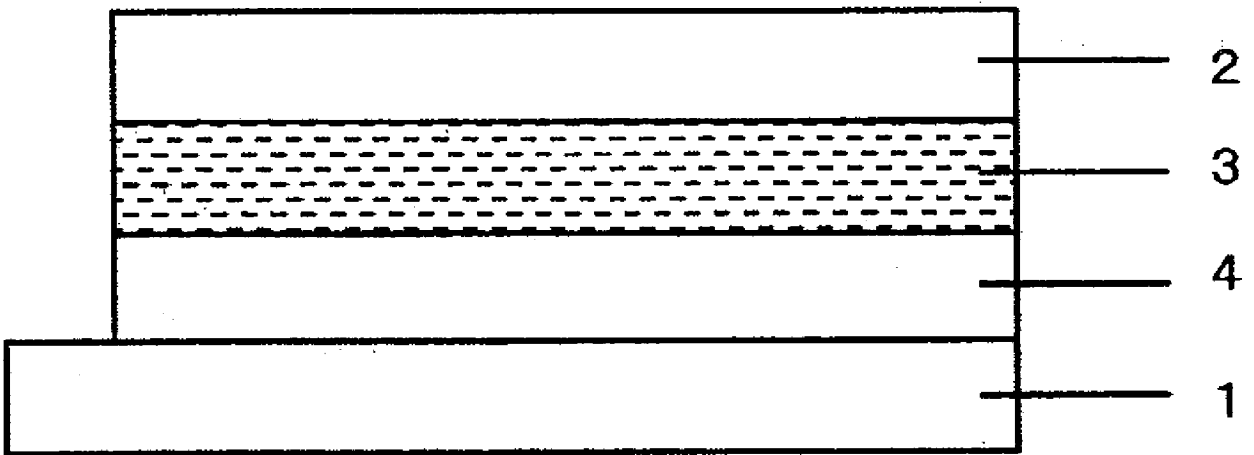


图 2

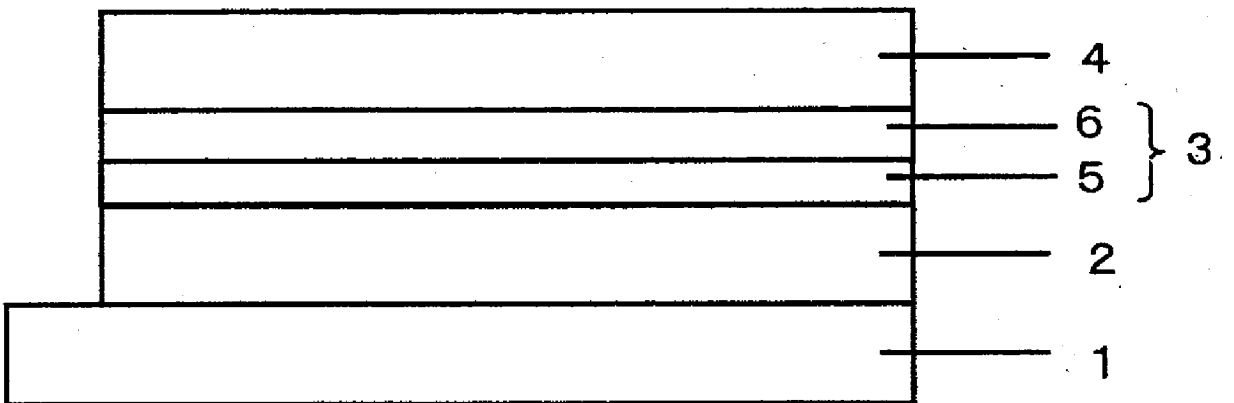


图 3

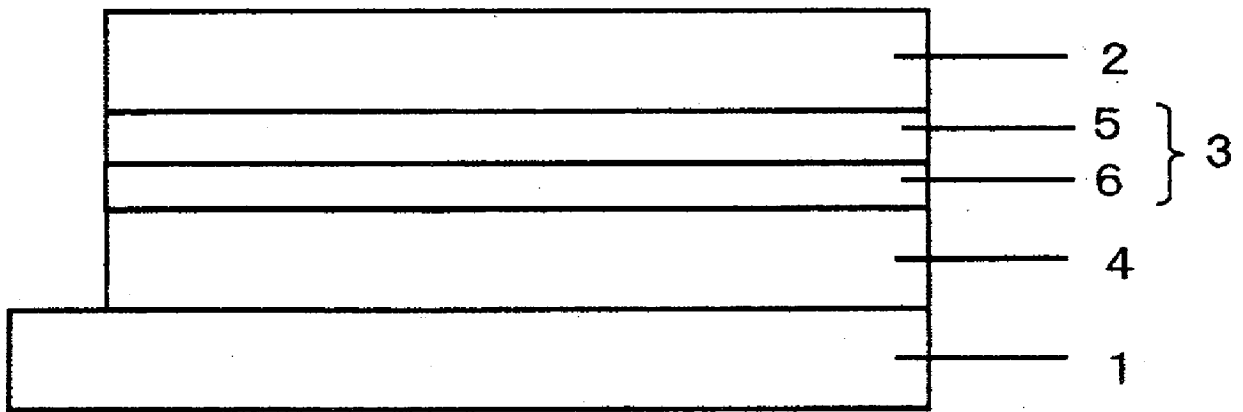


图 4

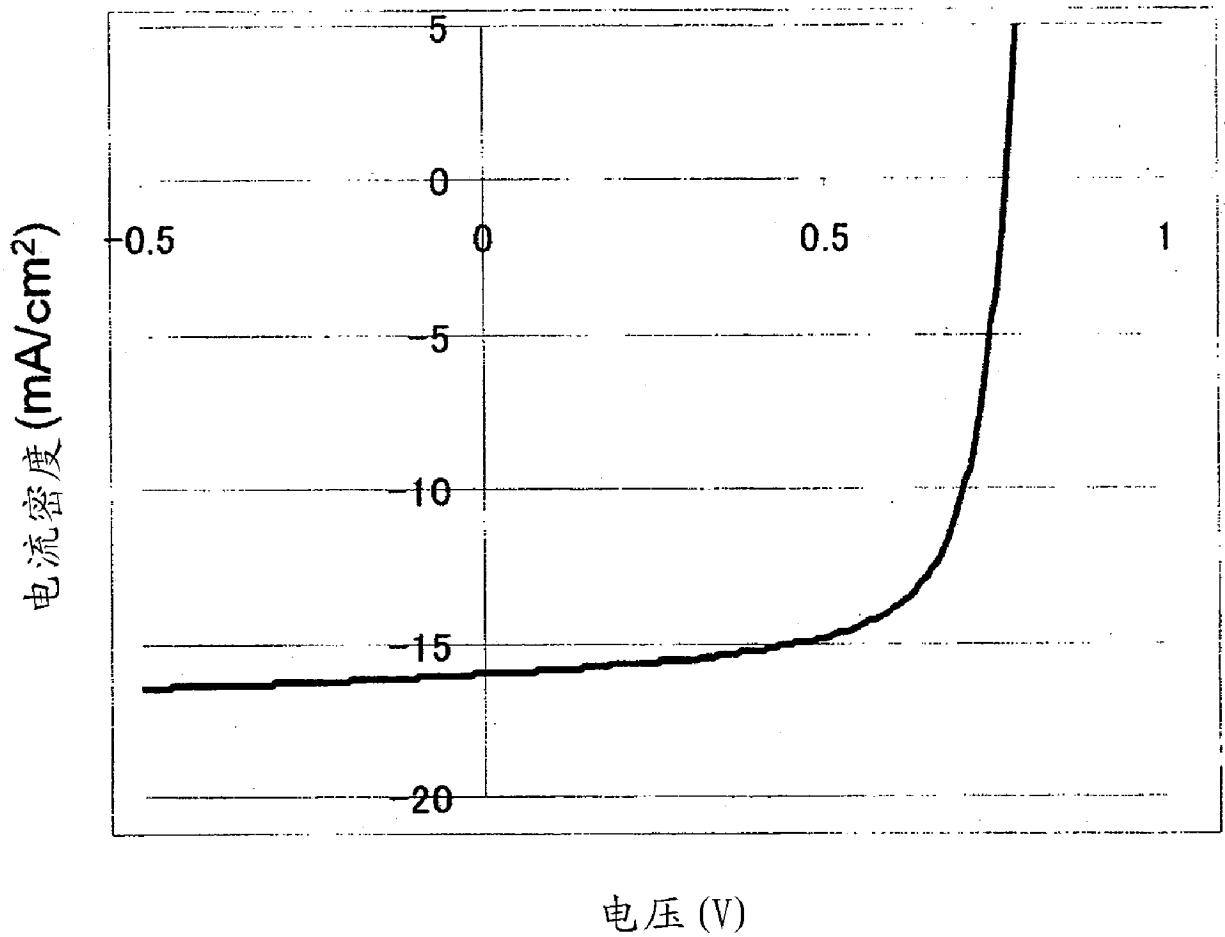


图 5