



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412812 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102133088

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01) H01L51/46 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/14	日本	2012-202264
2013/02/04	日本	2013-019105
2013/05/29	日本	2013-112559

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)
日本

(72)發明人：渡邊伸博 WATANABE, NOBUHIRO (JP)；北澤大輔 KITAZAWA, DAISUKE (JP)；山本修平 YAMAMOTO, SHUHEI (JP)；下村悟 SHIMOMURA, SATORU (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 75 頁

(54)名稱

共軛系聚合物、使用其之電子供給性有機材料、光伏元件用材料及光伏元件

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種光電轉換效率高的光伏元件，係使用含有具有特定的烷基部分為直鏈烷基之烷氧羰基或烷基部分為直鏈烷基之烷醯基(alkanoyl group)之噻吩并[3,4-b]噻吩骨架及具有雜芳基的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料。

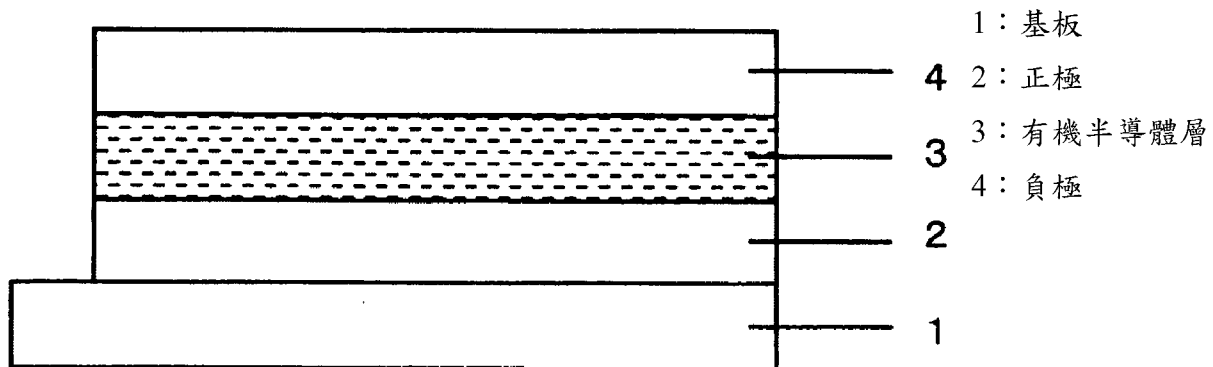


圖1



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201412812 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：102133088

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G61/12 (2006.01)

H01L51/46 (2006.01)

(30)優先權：2012/09/14 日本

2012-202264

2013/02/04 日本

2013-019105

2013/05/29 日本

2013-112559

(71)申請人：東麗股份有限公司 (日本) TORAY INDUSTRIES, INC. (JP)

日本

(72)發明人：渡邊伸博 WATANABE, NOBUHIRO (JP)；北澤大輔 KITAZAWA, DAISUKE

(JP)；山本修平 YAMAMOTO, SHUHEI (JP)；下村悟 SHIMOMURA, SATORU (JP)

(74)代理人：丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 75 頁

(54)名稱

共軛系聚合物、使用其之電子供給性有機材料、光伏元件用材料及光伏元件

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種光電轉換效率高的光伏元件，係使用含有具有特定的烷基部分為直鏈烷基之烷氧羰基或烷基部分為直鏈烷基之烷醯基(alkanoyl group)之噻吩并[3,4-b]噻吩骨架及具有雜芳基的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料。

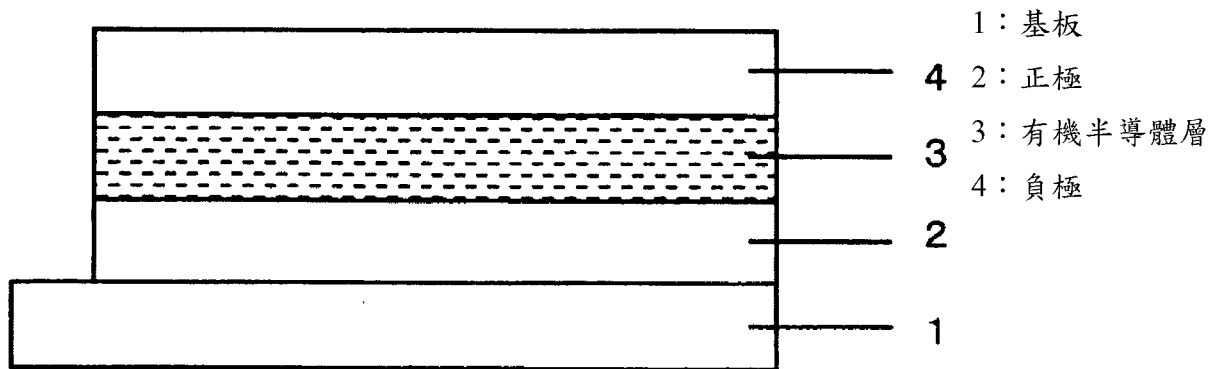


圖1

發明摘要

※ 申請案號：102133088

※ 申請日：102. 9. 13

※IPC 分類：

C08G61/2 (2006.01)
H01L51/46 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

共軛系聚合物、使用其之電子供給性有機材料、光伏元件用材料及光伏元件。

○ 【中文】

本發明之目的在於提供一種光電轉換效率高的光伏元件，係使用含有具有特定的烷基部分為直鏈烷基之烷氧羰基或烷基部分為直鏈烷基之烷醯基(alkanoyl group)之噻吩并[3,4-b]噻吩骨架及具有雜芳基的苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料。

○ 【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 基板
- 2 正極
- 3 有機半導體層
- 4 負極

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

共軛系聚合物、使用其之電子供給性有機材料、光伏元件用材料及光伏元件

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種共軛系聚合物、使用其之電子供給性有機材料、光伏元件用材料及光伏元件。

【先前技術】

【0002】太陽能電池，作為對環境佳的電能源，相對於目前變嚴重的能量問題，被人矚目為有力的能源。目前作為太陽能電池的光伏元件之半導體材料，係使用單晶矽、多晶矽、非晶矽、化合物半導體等之無機物。但是，使用無機半導體製造的太陽能電池，因為其成本高，所以並未廣泛普及至一般家庭。成本高的原因主要為在真空或高溫下製造半導體薄膜的程序。因此，作為期待製造程序之簡略化的半導體材料，有人探討使用共軛系聚合物或有機結晶等之有機半導體或有機色素的有機太陽能電池。

【0003】但是，使用共軛系聚合物等之有機太陽能電池，與使用習知的無機半導體之太陽能電池相比，其光電轉換效率低為最大的問題，尚未達到實用化。使用習知的共軛系聚合物之有機太陽能電池的光電轉換效率低，係因為太陽光之吸收效率低、藉由太陽光形成生成的電子與電洞難以分離之稱為激子的束縛狀態、捕捉載體(

電子、電洞)之陷阱容易形成，因此生成的載體容易被陷阱捕捉、載體之移動度慢等。

【0004】至今為止之利用有機半導體的光電轉換元件，目前可分類成使電子供給性有機材料(p型有機半導體)與功函數小的金屬接合的蕭特基(Schottky)型、使電子接受性有機材料(n型有機半導體)與電子供給性有機材料(p型有機半導體)接合的異質接合型。該等元件，僅接合部的有機層(多分子層程度)對光電流生成有貢獻，因此光電轉換效率低，其提升係成爲課題。

【0005】作爲用以提升光電轉換元件之光電轉換效率的一種方法，有將電子接受性有機材料(n型有機半導體)與電子供給性有機材料(p型有機半導體)混合，並作爲增加對光電轉換貢獻的接合面之塊狀異質接合型的方法。其中，有人報導出使用共軛系聚合物作爲電子供給性有機材料(p型有機半導體)，使用具有n型之半導體特性的導電性高分子、C₆₀等之富勒烯或富勒烯衍生物作爲電子接受性有機材料的塊狀異質接合型光電轉換元件。

【0006】然後，因爲可有效地吸收在太陽光光譜之廣泛範圍的放射能量，並提升光電轉換效率，所以使能帶間隙變窄的電子供給性有機材料係爲有用(例如，參照非專利文獻1及2)。作爲如前述之窄能帶間隙電子供給性有機材料，有人報導出組合噻吩并[3,4-b]噻吩骨架與苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架的共聚合物係顯示特別優異的光伏特性，且至今為止合成有許多的衍生物(例如，參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1]國際公開第2011/011545號小冊

[非專利文獻]

【0008】

[非專利文獻1]E.Bundgaard、F.C.Krebs著、「Solar Energy Materials & Solar Cells」、2007年、91卷、954頁

[非專利文獻2]H.Zhou、L.Yang、W.You著、「Macromolecules」、2012年、45卷、607頁

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】然而，至今為止之在利用噻吩并[3,4-b]噻吩骨架與苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架的共聚合的電子供給性有機材料中，無法兼具窄能帶間隙化與高的載體移動度、以及與富勒烯衍生物所代表的電子接受性材料之相溶性，且無法得到足夠的轉換效率。本發明的目的在於提供一種藉由選擇最適當的取代基及側鏈而兼具窄能帶間隙化與高的載體移動度及與電子接受性材料之相溶性的電子供給性有機材料，並提供一種光電轉換效率高的光伏元件。

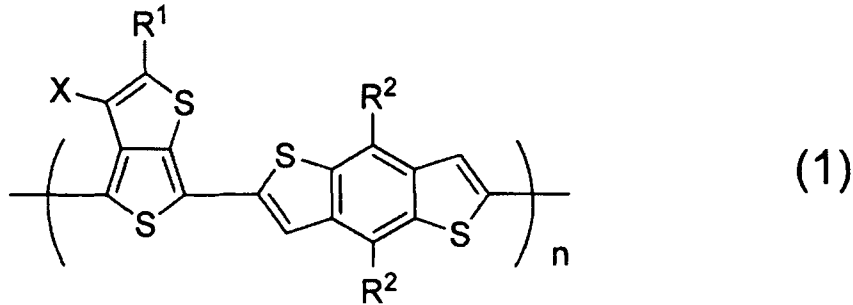
[解決課題之手段]

【0010】探討噻吩并[3,4-b]噻吩骨架及苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架所構成之共軛系聚合物的取代

基及側鏈之種類的結果發現：可改善電子供給性材料的性能，並提高光伏元件之轉換效率的結構。

【0011】亦即，本發明為一種具有以通式(1)所示的結構之共軛系聚合物、使用其之電子供給性有機材料、光伏元件用材料及光伏元件。

【0012】



【0013】(上述通式(1)中， R^1 表示烷基部分為直鏈烷基之烷氧羰基或烷基部分為直鏈烷基之烷醯基(alkanoyl group)，該等只要保持直鏈結構，其可經取代亦無妨； R^2 表示可各自相同或相異且可經取代的雜芳基；X表示氫原子或鹵素原子；n顯示聚合度且表示2以上1000以下之整數。)

[發明之效果]

【0014】根據本發明，可提供一種光電轉換效率高的光伏元件。

【圖式簡單說明】

【0015】

圖1為本發明的光伏元件之一態樣的示意圖。

圖2為本發明的光伏元件之另一態樣的示意圖。

圖3為本發明的光伏元件之另一態樣的示意圖。

圖 4 為本發明的光伏元件之另一態樣的示意圖。

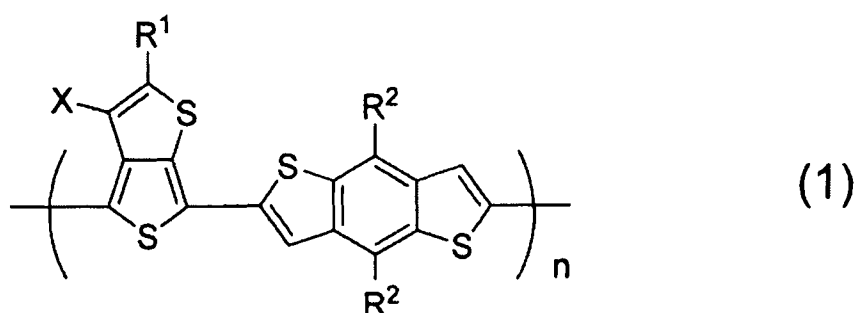
圖 5 為實施例 1(施體受體比 1:1)的電壓-電流密度曲線。

【實施方式】

[實施發明之形態]

【0016】本發明的共軛系聚合物係包含以通式(1)所示的結構。

【0017】



【0018】上述通式(1)中， R^1 表示烷基部分為直鏈烷基之烷氧羰基或烷基部分為直鏈烷基之烷醯基，該等只要保持直鏈結構，其可經取代亦無妨。藉由在噻吩并[3,4-b]噻吩骨架之2位配置具有羰基的取代基，可加深共軛系聚合物的HOMO能階，且作為電子供給性有機材料使用時，可提高光伏元件的開路電壓。直鏈狀的烷基，相較於分支狀的烷基，可提高共聚合物的堆疊性，因此可提升共軛系聚合物的載體移動度。

【0019】 R^2 表示可各自相同或相異且可經取代的雜芳基。藉由在通式(1)之 R^2 的位置導入雜芳基，可提高共聚合物的平面性，並提高共軛系聚合物的載體移動度。

【0020】在此，烷氧羰基係表示隔著酯鍵的烷基。烷

醯基係表示隔著酮基的烷基。

【0021】又，直鏈烷基，例如為如丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基之直鏈狀的飽和脂肪族烴基，可為無取代，且保持直鏈結構的話，可經取代亦無妨。又，只要保持直鏈結構，取代基可進一步經取代亦無妨。作為保持直鏈結構同時經取代之情況中的取代基之例，可舉出烷氧基、硫代烷氧基、鹵素。為了兼具共軛系聚合物之足夠的溶解性與載體移動度，烷基的碳數為4以上10以下較佳，7以上9以下特佳。作為烷基上的取代基之鹵素，有改善共軛系聚合物之凝聚狀態的效果，宜使用原子半徑小的氟。

【0022】又，雜芳基，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、嘧啶基、噻吩并噻吩基等之具有碳以外的原子之雜芳香環基。為了保持載體移動度，用於 R^2 的雜芳基之碳數為2以上6以下較佳，為了抑制與苯并二噻吩骨架之扭曲並提高堆疊性，尤宜使用分子尺寸小之5員環結構的噻吩基或呋喃基。作為雜芳基上的取代基，為了兼具共軛系聚合物之溶解性與載體移動度，碳數為6以上10以下的烷基或烷氧基較佳，該等可為直鏈狀，亦可為分支狀。

【0023】上述通式(1)中，X表示氫原子或鹵素。在此之鹵素為氟、氯、溴、碘中之任一者。為了有效地加深共軛系聚合物之HOMO能階，並且保持堆疊性，尤宜使用原子半徑小的氟。

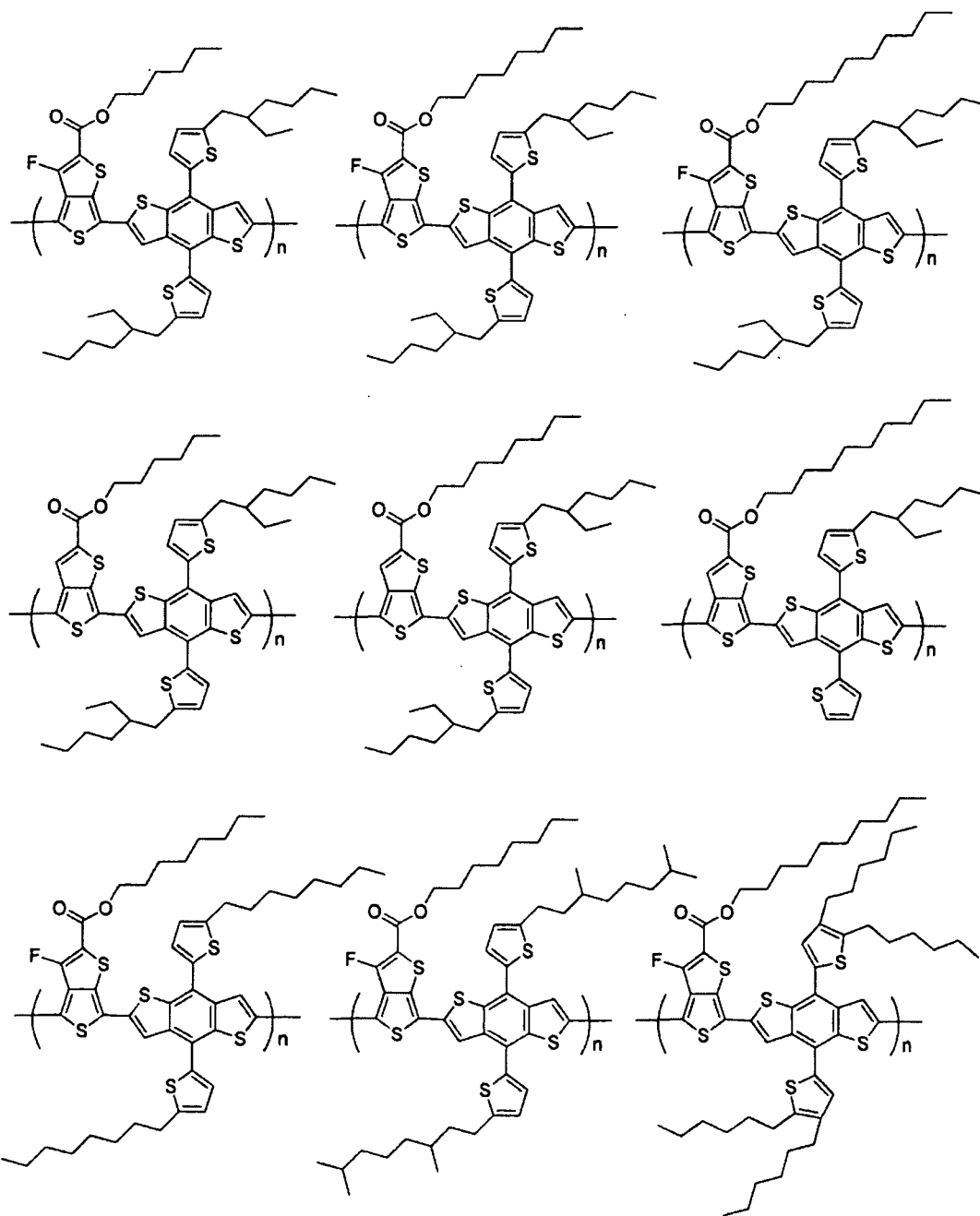
【0024】又，n顯示聚合度且表示2以上1,000以下之整

數。藉由使 n 成爲 5 以上，可提高共軛系聚合物的載體移動度，而且在前述之塊狀異質接合薄膜中形成有效的載體路徑，因此可提高光電轉換效率。從合成上之容易度的觀點， n 小於 100 較爲理想。聚合度，可由重量平均分子量求出。重量平均分子量，可使用 GPC(膠體滲透層析)測定，並換算爲聚苯乙烯之標準試料而求得。再者，共軛系聚合物的噻吩并 [3,4-*b*]噻吩骨架之方向可爲無規，亦可爲立體規則 (regioregular)。

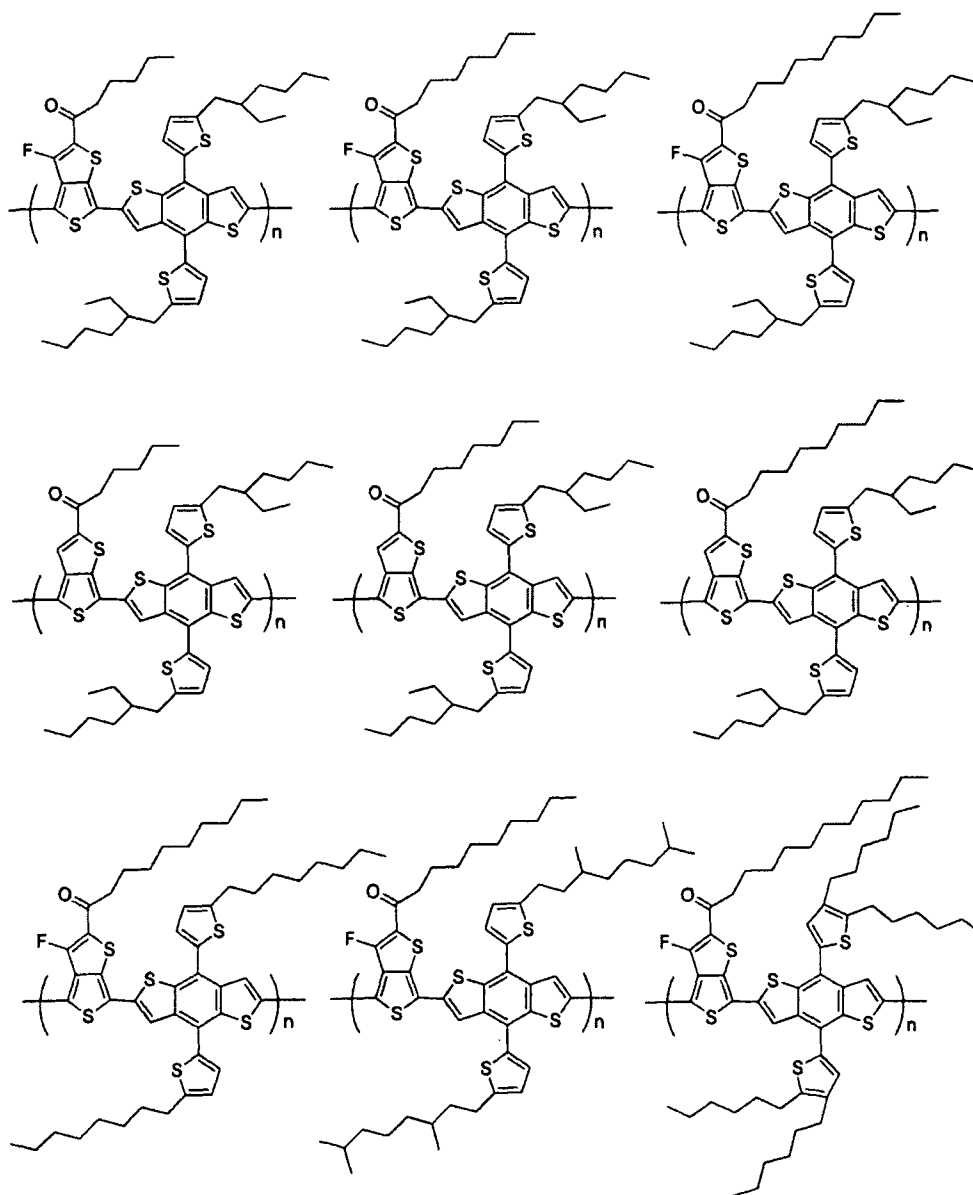
【0025】前述塊狀異質接合型光伏元件之電子供給性有機材料中，需要很多特性：窄能帶間隙、高載體移動度、對於有機溶媒的溶解性、然後與富勒烯衍生物所代表的電子接受性材料之相溶性等。在噻吩并 [3,4-*b*]噻吩骨架及苯并 [1,2-*b*:4,5-*b'*]二噻吩骨架所構成的共軛系聚合物具有配置特定的取代基及側鏈之通式 (1) 所示的結構之共軛系聚合物，可滿足全部該等之特性，且可適當作爲塊狀異質接合型光伏元件之電子供給性有機材料使用。

【0026】作爲具有上述通式 (1) 所示的結構之共軛系聚合物，具體而言，可舉出如下述的結構。但是， n 表示 2 以上 1,000 以下的整數。

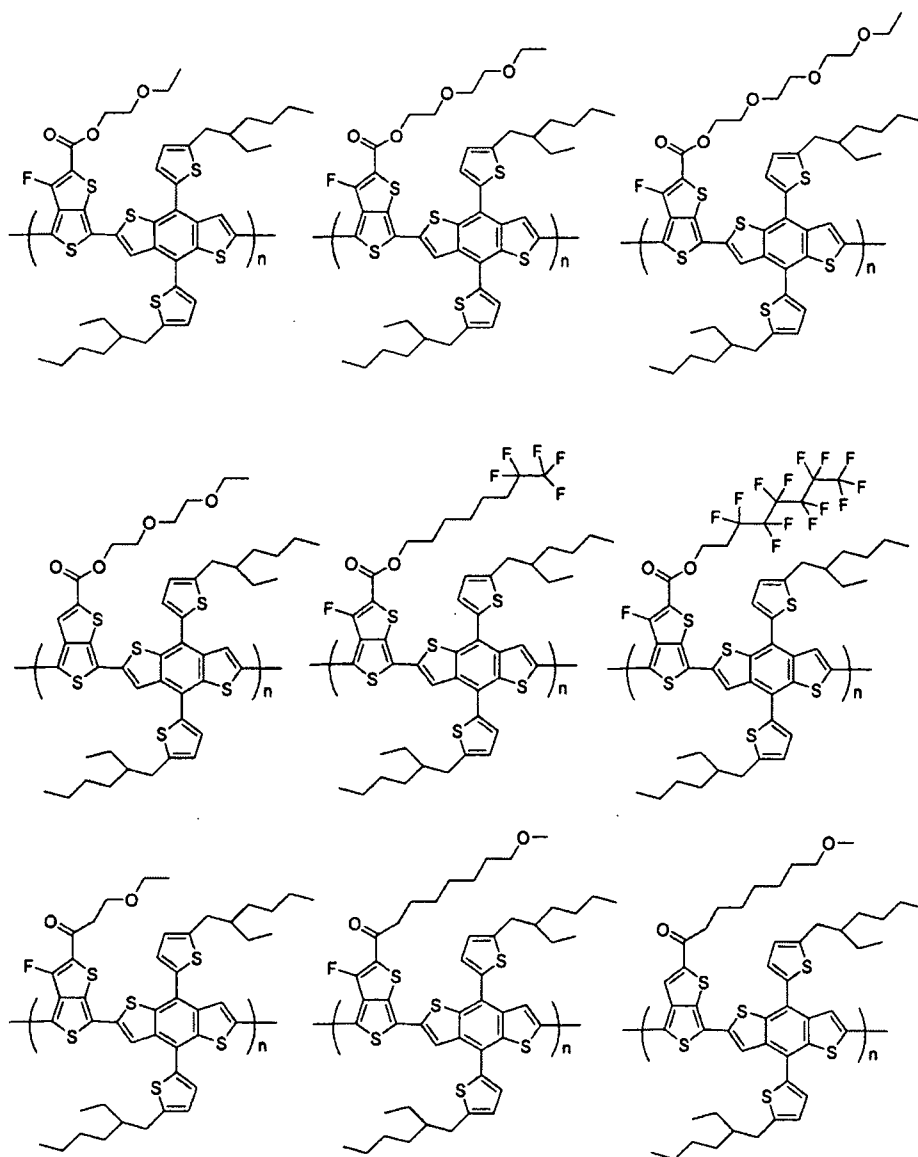
【0027】



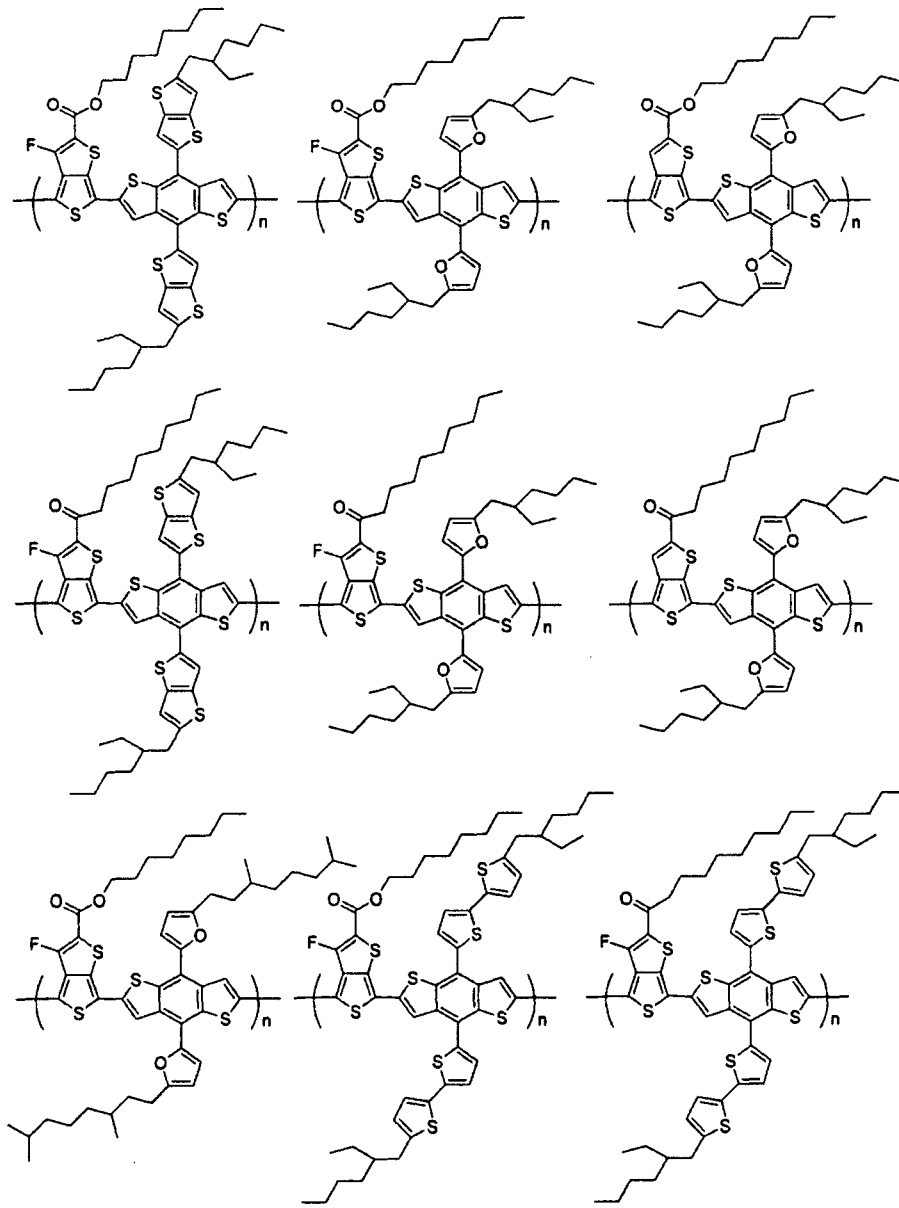
【0028】



【0029】

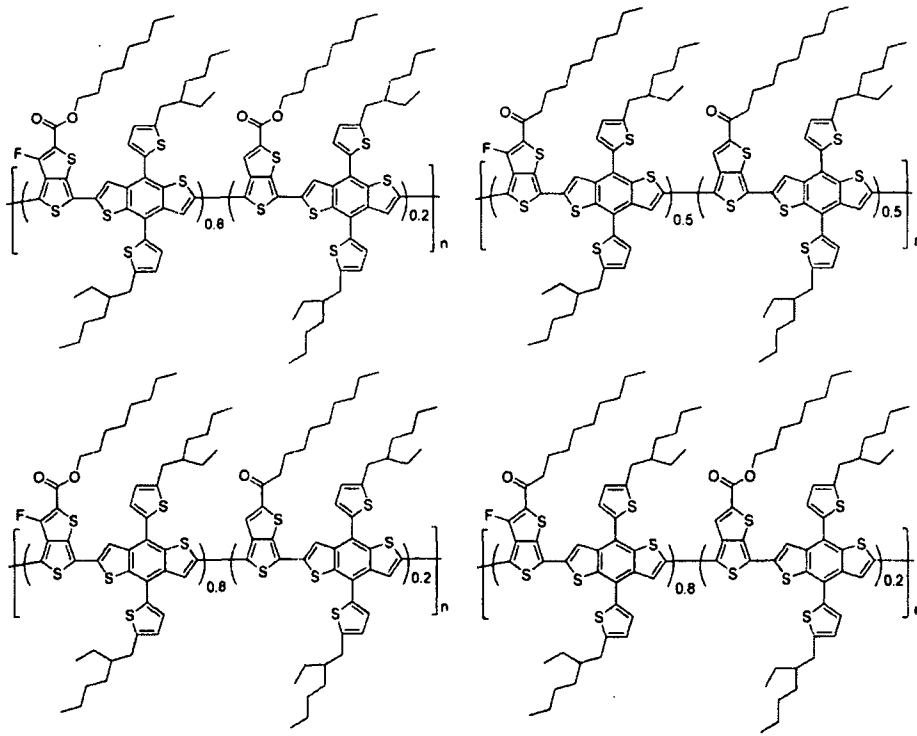


【0030】



【0031】又，在具有上述通式(1)所示的結構之共軛系聚合物中，上述通式(1)所示的結構，只要滿足上述通式(1)所示的結構，組合 R^1 、 R^2 、 X 為相異的結構亦無妨。例如，可舉出如以下的結構。在括弧所包括的重複單元添加的數字係表示重複單元的比率。 n 表示2以上1,000以下的整數。

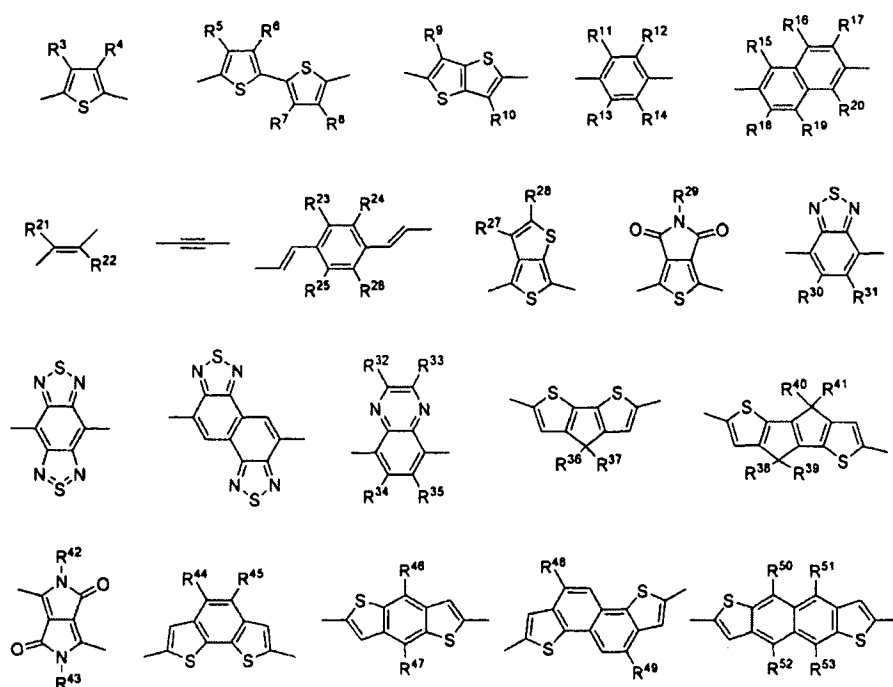
【0032】



【0033】又，具有上述通式(1)所示的結構之共軛系聚合物，亦可為進一步含有2價的共軛系連結基之共聚合物。相對於共軛系聚合物整體，2價的共軛系連結基為20重量%以下，可保持共軛系聚合物的載體移動度，因而較為理想。2價的共軛系連結基為10重量%以下更為理想。

【0034】作為較佳之2價的共軛系連結基之例，可舉出如下述的結構。其中，噻吩并[3,4-b]噻吩骨架及苯并[1,2-b:4,5-b']二噻吩骨架所構成的結構可保持共軛系聚合物的載體移動度，因而較為理想。

【0035】



【0036】在此，R³~R⁵³可相同亦可為相異，且選自於氫、烷基、烷氧基、烷氧羰基、烷基硫酯基、烷醯基、芳基、雜芳基、鹵素之中。

【0037】再者，具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物，可採用例如類似於前述專利文獻1所記載的方法、或類似於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頁、或是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頁所記載的方法之方法等合成。

【0038】本發明的光伏元件用材料，可為僅含有使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料者，亦可含有其他的電子供給性有機材料。作為其他的電子供給性有機材料，例如，可舉出聚噻吩系聚合物、苯并噻二唑-噻吩系衍生物、苯并噻二唑-噻吩

系共聚合物、聚對苯乙烯系聚合物、聚對苯系聚合物、聚萘系聚合物、聚吡咯系聚合物、聚苯胺系聚合物、聚乙炔系聚合物、聚噻吩乙烯系聚合物等之共軛系聚合物、 H_2 酞花青(H_2Pc)、銅酞花青($CuPc$)、鋅酞花青($ZnPc$)等之酞花青衍生物、卟啉(porphyrin)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)等之三芳胺衍生物、4,4'-二(咔唑-9-基)聯苯(CBP)等之咔唑衍生物、寡噻吩衍生物(三聯噻吩、季噻吩、六噻吩、八噻吩等)等之低分子有機化合物。

【0039】具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物，係為顯示p型半導體特性的電子供給性有機材料，本發明的光伏元件用材料為了得到更高的光電轉換效率，與電子接受性有機材料(n型有機半導體)較為理想。

【0040】作為顯示n型半導體特性的電子接受性有機材料，例如，可舉出1,4,5,8-萘四羧酸二酐(NTCDA)、3,4,9,10-萘四羧酸二酐(PTCDA)、3,4,9,10-萘四羧酸雙苯并咪唑(PTCBI)、 N,N' -二辛基-3,4,9,10-萘基四羧基二醯亞胺(PTCDI- C_8H)、2-(4-聯苯基)-5-(4-第三丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、2,5-二(1-萘基)-1,3,4-噁二唑(BND)等之噁二唑衍生物、3-(4-聯苯基)-4-苯基-5-(4-第三丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)等之三唑衍生物、啡啉衍生物、磷氧化物衍生物、富勒烯化合物(以 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{82} 、 C_{84} 、 C_{90} 、 C_{94} 為例之無取代者與[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 丁酸十二酯([6,6]-PCBD)、苯基 C71 丁酸甲酯(PC₇₀BM)、苯基 C85 丁酸甲酯(PC₈₄BM)等)、碳奈米管(CNT)、在聚對苯乙烯系聚合物導入氰基的衍生物(CN-PPV)等。其中，富勒烯化合物，因為電荷分離速度與電子移動速度快，因此較宜使用。富勒烯化合物之中，C₇₀衍生物(上述PC₇₀BM等)，其光吸收特性佳，可得到更高的光電轉換效率，因此更為理想。

【0041】在本發明之組合使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料的光伏元件用材料中，電子供給性有機材料與電子接受性有機材料之含有比率(重量分率)並沒有特別限定，但電子供給性有機材料與電子接受性有機材料之含有比率(施體受體比)為1：99～99：1的範圍較佳，更佳為10：90～90：10的範圍，特佳為20：80～60：40的範圍。

【0042】電子供給性有機材料與電子接受性有機材料，可混合而使用，亦可積層而使用。混合方法並沒有特別限定，但可舉出以所需的比率添加於溶媒後，使用加熱、攪拌、超音波照射等之方法之1種或組合多種而溶解於溶媒中的方法。再者，如後述，光伏元件用材料形成一層有機半導體層時，上述的含有比率係成為其一層所含的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料之含有比率，有機半導體層為二層以上的積層結構時，意指有機半導體層整體的電子供給性有機材料與電子接受性有

機材料之含有比率。

【0043】爲了進一步提升光電轉換效率，極力去除如成爲載體之陷阱的雜質較爲理想。本發明中，將使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料、或電子接受性有機材料之雜質除去的方法並沒有特別限定，可使用管柱層析法、再結晶法、昇華法、再沉澱法、索氏萃取法、利用GPC的分子量分劃法、過濾法、離子交換法、螯合法等。一般而言，在低分子有機材料之精製，宜使用管柱層析法、再結晶法、昇華法。另一方面，在高分子量體之精製，於除去低分子量成分時，宜使用再沉澱法或索氏萃取法、利用GPC的分子量分劃法，於除去金屬成分時，宜使用再沉澱法或螯合法、離子交換法。該等方法之中，亦可組合多種。

【0044】其次，對於本發明的光伏元件進行說明。本發明的光伏元件至少具有正極與負極，且在該等之間含有本發明的光伏元件用材料。圖1爲本發明的光伏元件之一例的示意圖。圖1中，符號1爲基板，符號2爲正極，符號3爲包含本發明之光伏元件用材料的有機半導體層，符號4爲負極。又，本發明的光伏元件，如圖2所示例，亦可爲基板1/負極4/有機半導體層3/正極2之順序。

【0045】有機半導體層3係含有本發明的光伏元件用材料。亦即，係含有使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料及電子接受性有機材料。光伏元件之有機發電層之有機半導體層3含有電子供給性有機材料與電子接受性材料時，該等材料可混合，亦

可積層，但混合較為理想。亦即，可如圖1、圖2，含有光伏元件用材料的有機半導體層為電子供給性有機材料與電子接受性有機材料混合的層，亦可如圖3、圖4，含有光伏元件用材料的有機半導體層為具有電子供給性有機材料的層與具有電子接受性有機材料的層之積層構成，但含有光伏元件用材料的有機半導體層為電子供給性有機材料與電子接受性有機材料混合的層較為理想。

【0046】藉由混合電子供給性有機材料與電子接受性有機材料，增加對光電轉換貢獻的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料之接合面的塊狀異質接合型光伏元件較為理想。在該塊狀異質接合型之有機發電層之有機半導體層3中，使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料係以奈米的尺寸進行相分離較為理想。該相分離結構的區域尺寸並沒有特別限定，但通常為1nm以上50nm以下。

【0047】又，積層有使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料時，具有顯示p型半導體特性之電子供給性有機材料的層為正極側，具有顯示n型半導體特性之電子接受性有機材料層為負極側較為理想。將如前述積層有有機半導體層3時的光伏元件之一例示於圖3及圖4。符號5為具有使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料之層，符號6為具有電子接受性有機材料的層。有機半導體層為5nm~500nm之厚度較佳，更佳為30nm~300nm。具有本發明之電子供給性有機材料的層具有

上述厚度中之1nm~400nm的厚度較佳，更佳為15nm~150nm。

【0048】在本發明的光伏元件中，在正極2或負極4中之任一者具有光透射性較為理想。電極的光透射性，只要為入射光到達有機半導體層3而產生電動勢的程度即可，並沒有特別限定。在此，本發明之光透射性，係以[透射光強度(W/m²)/入射光強度(W/m²)]×100(%)所求出的值。電極的厚度，只要為具有光透射性與導電性的範圍即可，且因電極材料而不同，但20nm~300nm較為理想。再者，另一方面的電極有導電性的話，未必需要光透射性，且厚度也沒有特別限定。

【0049】作為電極材料，除金、鉑、銀、銅、鐵、鋅、錫、鋁、銮、鉻、鎳、鈷、鈦、鈇、鈇、鈇、鈇、鈇、鈇、鈇、鈇、鈇、鈇等之金屬以外，也宜使用銮、錫、鉍、鎳等之金屬氧化物、複合金屬氧化物(銮錫氧化物(ITO)、銮鋅氧化物(IZO)、鋁鋅氧化物(AZO)、鎳鋅氧化物(GZO)等)、鹼金屬或鹼土金屬等，具體而言為鋰、鎂、鈉、鉀、鈣、鋇、鋇。再者，也宜使用含有前述金屬的合金或含有前述的金屬之積層體的電極。又，也宜使用含有石墨、石墨層間化合物、碳奈米管、石墨烯、聚苯胺及其衍生物、聚噻吩及其衍生物的電極。此時，至少正極、及負極之一方為透明或半透明較佳。又，上述的電極材料亦可為由2種以上的材料組成的混合層、以及積層結構。

【0050】在此，用於正極2的導電性材料，與有機半導體層3歐姆接合者較為理想。再者，在使用後述的電洞輸

送層的情況中，用於正極2的導電性材料，與電洞輸送層歐姆接合者較為理想。又，用於負極4的導電性材料，與有機半導體層3或電子輸送層歐姆接合者較為理想。在此，作為改善接合的方法，可舉出在負極導入氟化鋰(LiF)或氟化銫等之金屬氟化物作為電子取出層的方法。藉由電子取出層之導入，可提升取出電流。

【0051】基板1，因應光電轉換材料之種類或用途，可使用可積層電極材料或有機半導體層的基板，例如，可使用由無鹼玻璃、石英玻璃、鋁、鐵、銅、及不鏽鋼等之合金等之無機材料、聚酯、聚碳酸酯、聚烯烴、聚醯胺、聚醯亞胺、聚苯硫醚、聚對二甲苯聚甲基丙烯酸甲酯、環氧樹脂或氟系樹脂等之有機材料藉由任意的的方法製作的薄膜或板。又，自基板側使光入射而使用時，預先使上述所示的各基板具有80%以上的光透射性較為理想。

【0052】本發明中，亦可在正極2與有機半導體層3之間設置電洞輸送層。作為形成電洞輸送層的材料，宜使用聚噻吩系聚合物、聚對苯乙烯系聚合物、聚萘系聚合物、聚吡咯聚合物、聚苯胺聚合物、聚咪喃聚合物、聚吡啶聚合物、聚吡嗪聚合物等之導電性高分子、酞花青衍生物(H₂Pc、CuPc、ZnPc等)、卟啉衍生物、并苯系化合物(稠四苯、稠五苯等)等之顯示p型半導體特性的低分子有機化合物、石墨烯或氧化石墨烯等之碳化合物、MoO₃等之氧化鉬(MoO_x)、WO₃等之氧化鎢(WO_x)、NiO等之氧化鎳(NiO_x)、V₂O₅等之氧化釩(VO_x)、ZrO₂等之氧

化鋯 (ZrO_x)、 Cu_2O 等之氧化銅 (CuO_x)、碘化銅、 RuO_4 等之氧化鈦 (RuO_x)、 Re_2O_7 等之氧化銻 (ReO_x)等之無機化合物。尤宜使用在作為聚噻吩系聚合物之聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT)或PEDOT添加聚苯乙烯磺酸酯 (PSS)者、氧化鋇、氧化釩、氧化鎢。又，上述電洞輸送層可為由單獨的化合物組成之層，亦可為由2種以上的化合物組成之混合層、以及積層結構。又，電洞輸送層為5nm至600nm的厚度較佳，更佳為10nm至200nm。

【0053】又，本發明的光伏元件，亦可在有機半導體層3與負極4之間設置電子輸送層。作為形成電子輸送層的材料，並沒有特別限定，但宜使用如上述之電子接受性有機材料 (NTCDA、PTCDA、PTCDI-C8H、噁唑衍生物、三唑衍生物、啡啉衍生物、磷氧化物衍生物、硫化磷衍生物、噻啉衍生物、富勒烯化合物、CNT、CN-PPV等)，顯示n型半導體特性的有機材料。又，離子性之取代萘系聚合物 (「Advanced Materials」，2011年、23卷、4636-4643頁、「Organic Electronics」，2009年、10卷、496-500頁)、離子性之取代萘系聚合物與取代噻吩系聚合物之組合 (「Journal of American Chemical Society」，2011年、133卷、8416-8419頁)等之離子性化合物、聚環氧乙烷 (「Advanced Materials」，2007年、19卷、1835-1838頁)等也可作為電子輸送層使用。

【0054】又，具有離子性基的化合物，例如，銨鹽、胺鹽、吡啶鎂鹽、咪唑鎂鹽、鎂鹽、羧酸鹽、磺酸鹽、磷酸鹽、硫酸酯鹽、磷酸酯鹽、硫酸鹽、硝酸鹽、丙酮

酸鹽、含氧酸鹽、以及金屬錯體等也可作為電子輸送層使用。具體而言，可舉出氯化銨、乙酸銨、磷酸銨、己基三甲基溴化銨、四丁基溴化銨、十八基三甲基溴化銨、十六基溴化吡啶鎂、1-丁基-3-甲基溴化咪唑鎂、三丁基十六基溴化鎂、甲酸鋅、乙酸鋅、丙酸鋅、丁酸鋅、草酸鋅、十七氟壬酸鈉、肉豆蔻酸鈉、苯甲酸鈉、1-十六烷磺酸鈉、十二基硫酸鈉、磷酸單十二基鈉、乙醯丙酮酸鋅、鉻酸銨、偏鈳酸銨、鉬酸銨、六氟化鉻酸銨、鎢酸鈉、四氫鋅酸銨、鄰鈦酸四異丙酯、鎳酸鋰、過錳酸鉀、銀啡啉錯體、AgTCNQ或日本特開2013-58714記載之用於電子輸送層的化合物等。

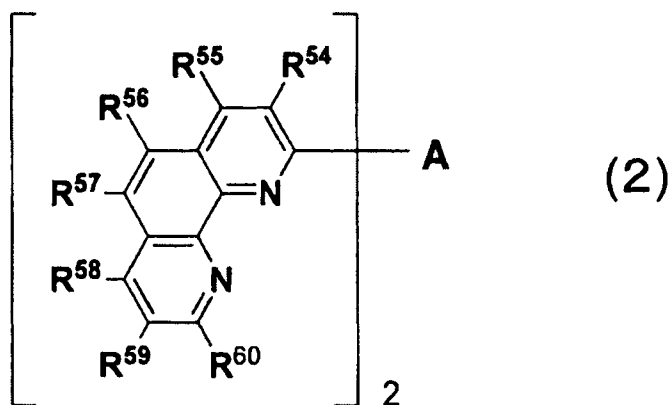
【0055】又，如 TiO_2 等之氧化鈦(TiO_x)、 ZnO 等之氧化鋅(ZnO_x)、 SiO_2 等之氧化矽(SiO_x)、 SnO_2 等之氧化錫(SnO_x)、 WO_3 等之氧化鎢(WO_x)、 Ta_2O_3 等之氧化鉭(TaO_x)、 BaTiO_3 等之鈦酸鋇(BaTi_xO_y)、 BaZrO_3 等之鋯酸鋇(BaZr_xO_y)、 ZrO_2 等之氧化鋯(ZrO_x)、 HfO_2 等之氧化鈦(HfO_x)、 Al_2O_3 等之氧化鋁(AlO_x)、 Y_2O_3 等之氧化釷(YO_x)、 ZrSiO_4 等之矽酸鋯(ZrSi_xO_y)之類的金屬氧化物、如 Si_3N_4 等之氮化矽(SiN_x)之類的氮化物、如 CdS 等之硫化鎘(CdS_x)、 ZnSe 等之硒化鋅(ZnSe_x)、 ZnS 等之硫化鋅(ZnS_x)、 CdTe 等之碲化鎘(CdTe_x)之類的半導體等之無機材料也宜作為電子輸送層使用。

【0056】作為以上述無機材料形成電子輸送層的方法，有將其金屬鹽或金屬烷氧化物等之前驅體溶液塗布後，進行加熱而形成層的方法、或將奈米粒子分散液塗布

於基板而形成層的方法。此時，根據加熱溫度或時間、及奈米粒子之合成，藉由沒有完全地進行反應、部分地水解、部分地縮合而成為中間生成物，且亦可成為前驅體與中間性生物、最終生成物等之混合物。

【0057】又，上述啡啉衍生物並沒有特別限定，例如，可舉出浴銅靈(BCP)或二苯基鄰二氮菲(Bphen)、2-萘-2-基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(HNBphen)、2,9-雙萘-2-基-4,7-二苯基-1,10-啡啉(NBphen)等之啡啉單量體化合物或日本特開2012-39097記載的啡啉多量體化合物。啡啉二量體化合物，係為如上述日本特開2012-39097記載的化合物，且為下述通式(2)所示的化合物。

【0058】



【0059】在此， $R^{54} \sim R^{60}$ 各自可為相同亦可為相異，且選自於氫、烷基、及芳基之中。A為2價的芳香族烴基。又，具有2個啡啉骨架的取代基可各自相同亦可相異。在此，烷基，例如表示甲基、乙基、丙基、丁基等之飽和脂肪族烴基，芳基，例如表示苯基、甲苯基、聯苯基、萘基、菲基、蔥基等之芳香族烴基，且可為無取代，經取代亦無妨。烷基或芳基的碳數為1~20左右較為理想

。又，具有2個啡啉骨架的基，可各自相同亦可相異。

【0060】又，上述磷氧化物衍生物並沒有特別限定，例如，可舉出苯基二芘基磷氧化物(POP_y)等之磷化合物。

【0061】又，上述喹啉衍生物並沒有特別限定，例如，可舉出8-羥基喹啉鋰(Liq)或參(8-羥基喹啉)鋁等之化合物。

【0062】利用該等之電子輸送層的特性提升之機制並不明確，但在與負極之界面接合中藉由減低能量障壁、或防止在電子供給性有機半導體與電子接受性有機半導體所產生之激子的負極界面之失活，可提升電子取出效率或電荷產生效率。

【0063】上述電子輸送層之中，從容易得到電子輸送性或均質的膜等之觀點，宜使用啡啉衍生物。再者，從容易得到玻璃轉化點高之穩定的膜之觀點，宜使用啡啉多量體化合物，考慮到合成之容易度等時，尤宜使用啡啉二量體化合物。啡啉二量體化合物之中，從真空蒸鍍時等之薄膜形成時的昇華性或薄膜形成能之平衡的觀點，上述通式(2)的A為取代或無取代之伸苯基、或取代或無取代之伸萘基較為理想。

【0064】上述電子輸送層為0.1nm~600nm的厚度較佳，更佳為1nm~200nm，特佳為1nm~20nm。又，上述電子輸送層可為由單獨的化合物組成之層，亦可為由2種以上的化合物組成之層。再者，上述電子輸送層可為鹼金屬或鹼土金屬，具體而言，可為鋰、鎂、鈣等或氟

化鋰、氟化銫等之金屬氟化物等之化合物與上述電子輸送層用材料的混合層，亦可為與該等的積層結構。

【0065】又，本發明的光伏元件，亦可隔著1個以上的中間電極，並將2層以上的有機半導體層積層而形成直列接合。有時也將如前述的構成稱為串聯構成。例如，可舉出基板/正極/第1有機半導體層/中間電極/第2有機半導體層/負極的串聯構成。其他亦可舉出基板/負極/第1有機半導體層/中間電極/第2有機半導體層/正極的串聯構成。藉由如前述成為串聯構成，可提升開路電壓。再者，亦可在正極與第1有機半導體層之間、及中間電極與第2有機半導體層之間設置上述電洞輸送層，亦可在第1有機半導體層與中間電極之間、及第2有機半導體層與負極之間設置上述電洞輸送層。

【0066】如前述之串聯構成的情況中，有機半導體層之至少1層包含本發明的光伏元件用材料，其他的層中，為了不使短路電流下降，使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料含有能帶間隙相異的電子供給性有機材料較為理想。作為如前述的電子供給性有機材料，例如，可舉出上述的聚噻吩系聚合物、聚對苯乙烯系聚合物、聚對苯系聚合物、聚萘系聚合物、聚吡咯系聚合物、聚苯胺系聚合物、聚乙炔系聚合物、聚噻吩乙烯系聚合物、苯并噻二唑系聚合物(例如，PCPDTBT(聚[2,6-(4,4-雙-(2-乙基己基)-4H-環戊[2,1-b;3,4-b']二噻吩)-交替-4,7-(2,1,3-苯并噻二唑)])、或PSBTBT(聚[(4,4-雙-(2-乙基己基)二噻吩并

[3,2-b:2',3'-d]噻咯)-2,6-二基-交替-(2,1,3-苯并噻二唑)-4,7-二基]))等之共軛系聚合物、 H_2Pc 、銅酞花青($CuPc$)、鋅酞花青($ZnPc$)等之酞花青衍生物、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)等之三芳胺衍生物、4,4'-二(咔唑-9-基)聯苯(CBP)等之咔唑衍生物、寡噻吩衍生物(三聯噻吩、季噻吩、六噻吩、八噻吩等)等之低分子有機化合物。

【0067】又，作為在此使用的中間電極用之材料，具有高導電性者較佳，例如，可舉出上述的金、鉑、鉻、鎳、鋰、鎂、鈣、錫、銀、鋁等之金屬、具有透明性的銦、錫、鉬等之金屬氧化物、複合金屬氧化物(銦錫氧化物(ITO)、銦鋅氧化物(IZO)等)、含有上述金屬的合金或上述金屬的積層體、在聚乙炔二氧噻吩(PEDOT)或PEDOT添加聚苯乙烯磺酸酯(PSS)者等。中間電極具有光透射性較為理想，但即使為如光透射性低的金屬之類的材料，也常有藉由將膜厚變薄而可確保足夠的光透射性之情況。

【0068】其次，關於本發明的光伏元件之製造方法。可舉例說明。在基板上利用濺鍍法等形成ITO等之透明電極(該情況中相當於正極)。使含有使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料、及視需要含有電子接受性有機材料光電轉換元件用材料溶解於溶媒，製作溶液，並塗布於透明電極上形成有機半導體層。

【0069】此時使用的溶媒，只要有機半導體可適當溶解、或分散於溶媒中者，則沒有特別限定，但有機溶媒較佳，例如，可舉出己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷、環己烷、十氫萘、聯環己烷等之脂肪族烴類、甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、乙二醇、甘油等之醇類、丙酮、甲基乙酮、環戊酮、環己酮、異佛爾酮等之酮類、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸甲酯、 γ -丁內酯、二乙二醇單丁醚乙酸酯、二甲基碳酸酯等之酯類、乙醚、甲基第三丁醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、四氫吡喃、3,4-二氫-2H-吡喃、異色滿(isochroman)、乙二醇單甲醚、二乙二醇二甲醚等之醚類、氨、乙醇胺等之胺類、N,N-二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、N-甲基-2-吡咯啉酮等之醯胺類、環丁砜等之砜類、二甲亞砜等之亞砜類、二硫化碳、1,8-辛烷二硫醇等之硫醇類、乙腈、丙烯腈等之腈類、乙酸、乳酸等之脂肪酸類、呋喃、噻吩、吡咯、吡啶等之雜環式化合物類、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、異丙苯、正丁苯、第二丁苯、第三丁苯、苯乙烯、均三甲苯、1,2,4-三甲苯、對異丙基甲苯、環己苯、二乙苯、戊苯、二戊苯、十二苯、乙炔苯、四氫萘、苯甲醚、苯乙醚、丁苯醚、戊苯醚、藜蘆醚、1,3-二甲氧苯、1,2,4-三甲氧苯、3,4,5-三甲氧基甲苯、2-甲氧基甲苯、2,5-二甲基苯甲醚、鄰氯酚、氯苯、二氯苯、三氯苯、1-氯萘、1-溴萘、1-甲基萘、鄰二碘苯、苯乙酮、2,3-苯并呋喃、2,3-二氫苯并呋喃、1,4-苯并二噁烷、乙酸苯酯、苯甲酸甲酯、甲酚、苯胺、硝基苯等之芳香族烴類、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、1,8-二碘辛烷等之鹵素烴類等。其中較為理想可舉出甲苯、二甲苯、均三甲苯、1,2,4-三甲苯、四氫萘、苯甲醚、苯乙醚、藜蘆醚、1,3-二甲氧苯、1,2,4-三甲氧苯、3,4,5-三甲氧基甲苯、2-甲氧基甲苯、2,5-二甲基苯甲醚、氯苯、二氯苯、三氯苯、1-氯萘等之芳香族烴類、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、1,8-二碘辛烷等之鹵素烴類等。再者，亦可混合該等2種以上而使用。

【0070】混合使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料及電子接受性有機材料形成有機半導體層時，將電子供給性有機材料與電子接受性有機材料以所需的比率添加至溶媒，使用加熱、攪拌、超音波照射等之方法製作溶解的溶液，並塗布於透明電極上。該情況中，亦可藉由混合2種以上的溶媒使用而提升光伏元件的光電轉換效率。茲推測此為因為電子供

給性有機材料與電子接受性有機材料在奈米等級引起相分離，並形成成爲電子與電洞之通道的載體路徑。

【0071】組合的溶媒，可根據使用的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料之種類而選擇最適當的組合之種類。利用使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料時，作爲較適合組合的溶媒，前述之中也可舉出氯仿與氯苯。該情況中，各溶媒的混合體積比率爲氯仿：氯苯=5：95～95：5之範圍較佳，更佳爲氯仿：氯苯=10：90～90：10之範圍。

【0072】又，將使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料及電子接受性有機材料積層，形成有機半導體層時，例如，在塗布電子供給性有機材料之溶液，形成具有電子供給性有機材料的層之後，塗布電子接受性有機材料之溶液，形成層。在此，電子供給性有機材料及電子接受性有機材料，在分子量爲1000以下左右的低分子量體時，亦可使用蒸鍍法形成層。

【0073】在有機半導體層之形成中，可使用旋轉塗布、刮刀塗布、縫模塗布、網版印刷塗布、棒塗布、鑄型塗布、印刷轉印法、浸漬拉出法、噴墨法、噴灑法、真空蒸鍍法等之任何方法，只要因應膜厚控制或配向控制等之欲得到的有機半導體層特性選擇形成方法即可。例如，進行旋轉塗布的情況中，使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料及電子接受性有機材料爲1～20g/l的濃度(相對於包含電子供給性有機

材料與電子接受性有機材料與溶媒的溶液之體積的電子供給性有機材料與電子接受性有機材料之重量)較佳，藉由成爲該濃度，可輕易地得到厚度5~200nm之均質的有機半導體層。

【0074】相對於形成的有機半導體層，爲了除去溶媒，亦可在減壓下或惰性氣體環境下(氮或氬氣體環境下)等進行退火處理。退火處理之較佳的溫度爲40℃~300℃，更佳爲50℃~200℃。又，藉由進行退火處理，可增加積層的層在界面相互浸透而接觸的實行面積，並增大短路電流。該退火處理，亦可在負極之形成後進行。

【0075】其次，在有機半導體層上利用真空蒸鍍法或濺鍍法形成Al等之金屬電極(該情況中相當於負極)。金屬電極，在電子輸送層使用低分子有機材料進行真空蒸鍍時，一直保持真空連續形成較爲理想。

【0076】在正極與有機半導體層之間設置有電洞輸送層時，將所需的p型有機半導體材料(PEDOT等)以旋塗法、棒塗法、利用刮刀的鑄造法等塗布於正極上後，使用真空恆溫槽或熱板等除去溶媒，形成電洞輸送層。使用酞花青衍生物或卟啉衍生物等之低分子有機材料時，亦可應用使用真空蒸鍍機的真空蒸鍍法。

【0077】在有機半導體層與負極之間設置有電子輸送層時，將所需的n型有機半導體材料(富勒烯衍生物等)n型無機半導體材料(氧化鈦膠等)以旋塗法、棒塗法、利用刮刀的鑄造法、噴灑法等塗布於有機半導體層上後，使用真空恆溫槽或熱板等除去溶媒，形成電子輸送層。

使用啡啉衍生物或 C₆₀ 等之低分子有機材料時，亦可應用使用真空蒸鍍機的真空蒸鍍法。

【0078】本發明的光伏元件，可應用於利用光電轉換機能、光整流機能等之種種的光電轉換裝置。例如，對光電池(太陽能電池等)、電子元件(光學感測器、光交換機、光電晶體等)、光記錄材(光學儲存等)、拍攝元件等為有用。

[實施例]

【0079】以下基於實施例進一步具體地說明本發明。再者，本發明並沒有限定於下述實施例。又，實施例等所使用的化合物之中，關於使用簡寫者，係示於以下。

ITO：銦錫氧化物

PEDOT：聚乙烯二氧噻吩

PSS：聚苯乙烯磺酸酯

PC₇₀BM：苯基 C71 丁酸甲酯

E_g：能帶間隙

HOMO：最高被占分子軌道

I_{sc}：短路電流密度

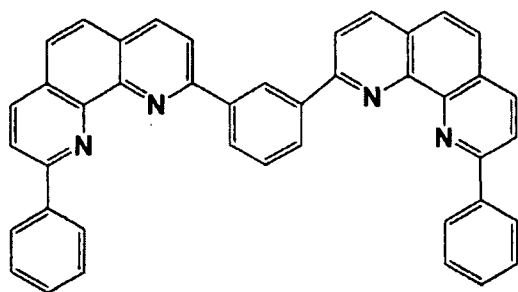
V_{oc}：開路電壓

FF：填充因數

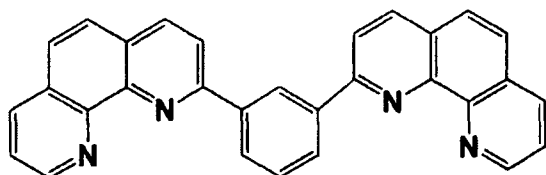
η：光電轉換效率

E-1～E-6：下述式所示的化合物

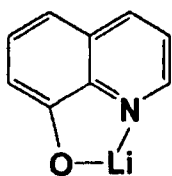
【0080】



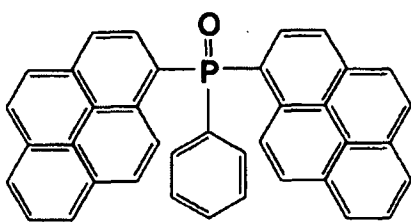
E-1



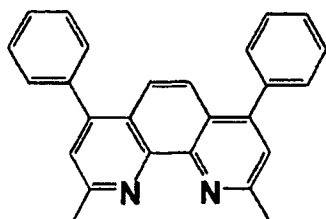
E-2



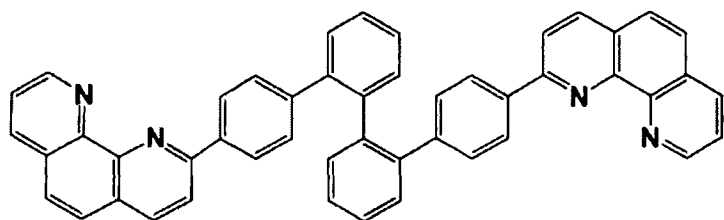
E-3



E-4



E-5



E-6

【0081】再者，在 $^1\text{H-NMR}$ 測定使用FT-NMR裝置(日本電子(股)製JEOL JNM-EX270)。

【0082】又，平均分子量(數量平均分子量、重量平均分子量)係使用GPC裝置(液體輸送氯仿之TOSOH公司製、高速GPC裝置HLC-8320GPC)，且藉由絕對檢量線法算

出。聚合度 n 係以下述式算出。

聚合度 $n = [(重量平均分子量)/(重複單元的分子量)]$

又，光吸收端波長，對於在玻璃上形成約 60 nm 之厚度的薄膜，使用日立製作所(股)製的 U-3010 型分光光度計，由測定的薄膜之紫外可見吸收光譜(測定波長範圍：300 ~ 900 nm)得到。

【0083】能帶間隙 (E_g) 係根據下式，由光吸收端波長算出。再者，薄膜，將氯仿用於溶媒，並利用旋塗法形成。

$E_g(eV) = 1240 / 薄膜的光吸收端波長(nm)$

又，最高被占分子軌道(HOMO)能階，對於在 ITO 玻璃上形成為約 60 nm 之厚度的薄膜，使用表面分析裝置(大氣中紫外線光電子分光裝置 AC-2 型、理研機器(股)製)測定。再者，薄膜，將氯仿用於溶媒，並利用旋塗法形成。

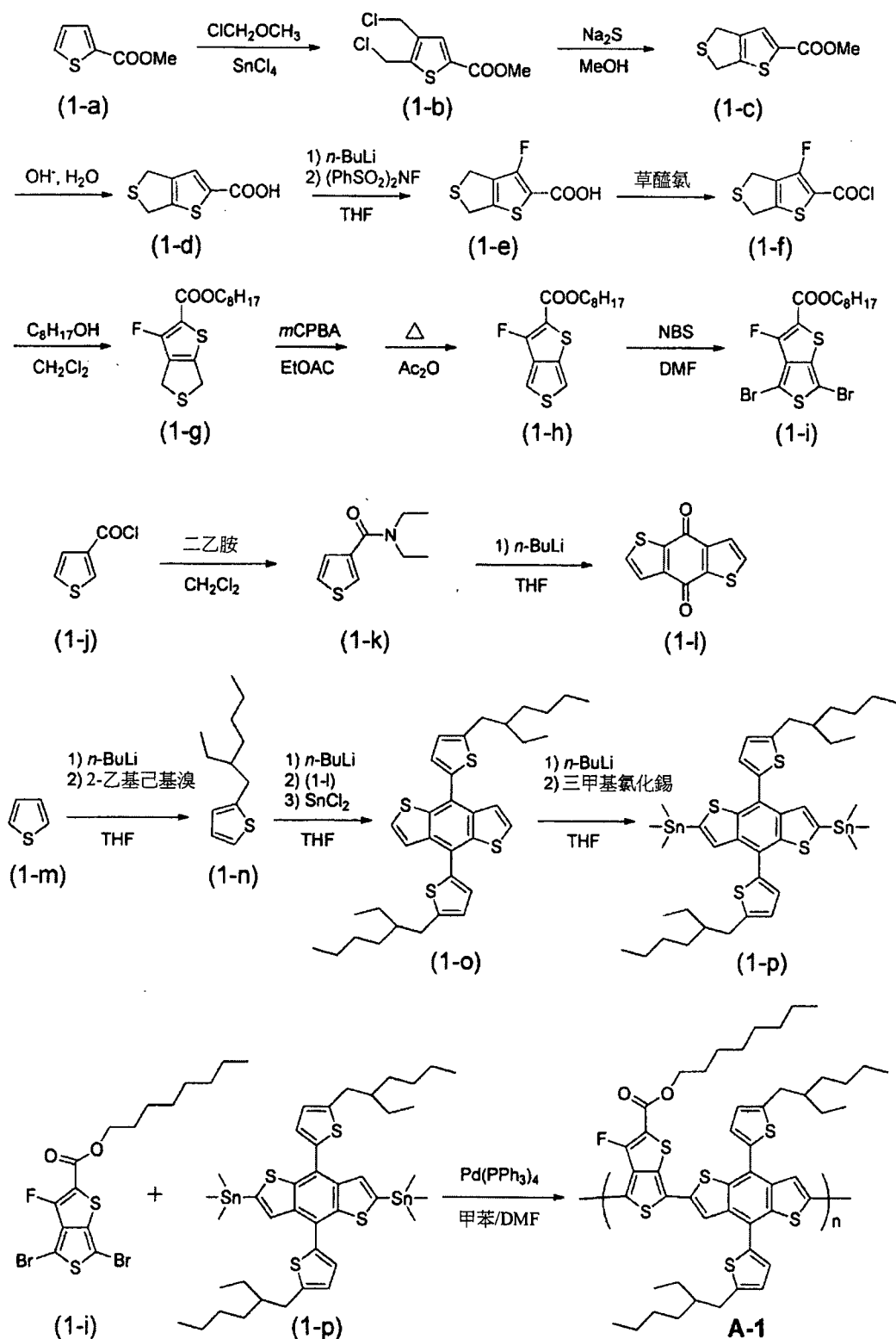
【0084】再者，電子供給性有機材料或電子接受性有機材料，亦即，p 型半導體特性或 n 型半導體特性，可藉由將前述的薄膜進行 FET 測定或能量能階測定而予以評價。

【0085】合成例 1

將化合物 A-1 以示於方案 1 的方法合成。再者，合成例 1 記載的化合物 (1-i)，係參考記載於 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 頁的方法而合成，化合物 (1-p)，參考記載於 Angewandte Chem Internatioal Edition、2011 年、50 卷、9697-9702 頁

的方法而合成。

【0086】



方案1

【0087】將甲基-2-噻吩羧酸酯(東京化成工業(股)製)

38g(0.27mol)及氯甲基甲醚(東京化成工業(股)製)108g(1.34mol)於0°C攪拌時,花費1小時加入四氯化錫(和光純藥工業(股)製)125g(0.48mol),之後在室溫攪拌8小時。攪拌結束後,在0°C緩慢添加水100ml,並以氯仿萃取3次。將有機層以飽和食鹽水清洗,並以無水硫酸鎂將溶媒乾燥後,減壓除去溶媒。藉由將得到的茶褐色固體由甲醇進行再結晶而得到薄黃色固體(24.8g、產率39%)之化合物(1-b)。化合物(1-b)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.71(s,1H),4.79(s,1H),4.59(s,1H),3.88(s,3H)ppm。

【0088】將上述化合物(1-b)24.8g(0.10mmol)溶解於甲醇(佐佐木化學工業(股)製)1.2L,於60°C攪拌時花費1小時滴加硫化鈉(和光純藥工業(股)製)8.9g(0.11mol)的甲醇溶液100ml,並且於60°C攪拌4小時。反應結束後,減壓除去溶媒,加入氯仿200ml與水200ml,並將不溶物過濾。將有機層以水清洗2次,以飽和食鹽水清洗1次,並以無水硫酸鎂乾燥後,減壓除去溶媒。藉由將生成物以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿)精製而得到白色固體(9.8g、產率48%)之化合物(1-c)。化合物(1-c)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.48(s,1H),4.19(t,J=3.0Hz,2H),4.05(t,J=3.0Hz,2H),3.87(s,3H)ppm。

【0089】在上述化合物(1-c)9.8g(49mmol)加入水100ml,接著加入3M氫氧化鈉水溶液30ml,在80°C加熱

攪拌4小時。反應結束後，在0℃加入濃鹽酸15ml，將析出的固體過濾，以水清洗數次。將得到的固體乾燥，得到白色固體(8.9g、產率98%)之化合物(1-d)。化合物(1-d)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,DMSO-d₆):7.46(s,1H),4.18(t,J=3.2Hz,2H),4.01(t,J=3.2Hz,2H)ppm。

【0090】將上述化合物(1-d)1.46g(7.8mmol)溶解於脫水四氫呋喃(和光純藥工業(股)製)60ml，在-78℃攪拌時，滴加正丁基鋰己烷溶液(1.6M、和光純藥工業(股)製)10.7ml(17.2mmol)，並於-78℃攪拌1小時。其次，將N-氟苯磺醯亞胺(東京化成工業(股)製)3.19g(10.1mmol)的乾燥四氫呋喃溶液20ml於-78℃花費10分鐘滴加，並在室溫攪拌12小時。反應結束後，緩慢加入水50ml。加入3M鹽酸使水層成爲酸性後，以氯仿萃取3次。將有機層以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由在以矽膠管柱層析(溶離液、乙酸乙酯)除去副產物後，由乙酸乙酯進行再結晶而得到薄黃色粉末(980mg、產率61%)之化合物(1-e)。化合物(1-e)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,DMSO-d₆):13.31(brs,1H),4.20(t,J=3.0Hz,2H),4.03(t,J=3.0Hz,2H)ppm。

【0091】在上述化合物(1-e)800mg(3.9mmol)的脫水二氯甲烷(和光純藥工業(股)製)溶液10ml加入草醯氯(東京化成工業(股)製)1ml，接著加入二甲基甲醯胺(和光純藥工業(股)製)1滴，在室溫攪拌3小時。藉由減壓除去溶媒與過剩的草醯氯，得到黃色油之化合物(1-f)。化合物(1-f)

係直接使用於下一反應。

【0092】將上述化合物(1-f、粗精製物)二氯甲烷溶液10ml於室溫加入至1-辛醇(和光純藥工業(股)製)1.3g(10mmol)及三乙胺(和光純藥工業(股)製)800mg(8mmol)的二氯甲烷溶液15ml，在室溫攪拌6小時。將反應溶液以1M鹽酸清洗2次，以水清洗1次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿)進行精製而得到薄黃色固體(1.12g、產率90%)之化合物(1-g)。化合物(1-g)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):4.27(t,J=6.7Hz,2H),4.16(t,J=3.0Hz,2H),4.01(t,J=3.0Hz,2H),1.72(m,2H),1.5-1.3(m,12H),0.88(t,J=7.0Hz,3H)ppm。

【0093】在上述化合物(1-g)1.1g(3.5mmol)的乙酸乙酯溶液40ml，於0℃加入間氯苯甲酸(Nacalai Tesque(股)製)630mg(3.6mmol)的乙酸乙酯溶液10ml，在室溫攪拌5小時。在減壓除去溶媒後加入乙酸酐30ml，進行加熱回流3小時。再度減壓除去溶媒後，藉由以矽膠管柱層析(溶離液、二氯甲烷：己烷=1：1)進行精製而得到薄黃色油(1.03g、產率94%)之化合物(1-h)。化合物(1-h)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.65(d,J=2.7Hz,1H),7.28(dd,J=2.7Hz and 5.4Hz,1H),4.31(t,J=6.8Hz,2H),1.75(m,2H),1.42-1.29(m,12H),0.89(t,J=6.8Hz,3H)ppm。

【0094】在上述化合物(1-h)1.0g(3.2mmol)的二甲基

甲醯胺溶液 20ml，於室溫加入 N-溴代丁二醯亞胺 (和光純藥工業(股)製) 1.25g (7.0mmol)，在室溫攪拌 3 小時。反應結束後，加入乙酸乙酯 80ml，將有機層以水清洗 5 次，以飽和食鹽水清洗 1 次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析 (溶離液、氯仿：己烷 = 1：3) 進行精製而得到薄黃色固體 (1.2g、產率 79%) 之化合物 (1-i)。化合物 (1-i) 的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

$^1\text{H-NMR}$ (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。

【0095】在二乙胺 (和光純藥工業(股)製) 110g (1.5mol) 的二氯甲烷溶液 300ml，於 0°C 花費 1 小時加入 3-噻吩碳醯氯 (和光純藥工業(股)製) 100g (0.68mol)，在室溫攪拌 3 小時。攪拌結束後，加入水 200ml，將有機層以水清洗 3 次，以飽和食鹽水清洗 1 次。以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由將殘渣減壓蒸餾而得到淡橙色液體 (102g、產率 82%) 之化合物 (1-k)。化合物 (1-k) 的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

$^1\text{H-NMR}$ (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。

【0096】在上述化合物 (1-k) 73.3g (0.40mol) 的脫水四氫呋喃 (和光純藥工業(股)製) 溶液 400ml，於 0°C 花費 30 分鐘滴加正丁基鋰己烷溶液 (1.6M、和光純藥工業(股)製) 250ml (0.40mol)。滴加結束後，在室溫攪拌 4 小時。攪拌結束後，緩慢加入水 100ml，攪拌一陣子後，將反應混合

物注入至水800ml。藉由將析出的固體過濾，以水、甲醇、接著己烷的順序清洗而得到黃色固體(23.8g、產率27%)之化合物(1-1)。化合物(1-1)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.69(d,J=4.9Hz,2H),7.64(d,J=4.9Hz,2H)ppm。

【0097】在噻吩42g(0.50mol)的脫水四氫呋喃(和光純藥工業(股)製)溶液400ml，將正丁基鋰己烷溶液(1.6M、和光純藥工業(股)製)250ml(0.40mol)於-78℃花費30分鐘滴加。將反應混合物於-78℃攪拌1小時後，將2-乙基己基溴(和光純藥工業(股)製)76.4g(0.40mol)於-78℃花費15分鐘滴加。將反應溶液在室溫攪拌30分鐘後，在60℃加熱攪拌6小時。攪拌結束後，將反應溶液冷卻至室溫，並加入水200ml及醚200ml。將有機層以水清洗2次，以飽和食鹽水清洗後，並以無水硫酸鎂乾燥，減壓餾去溶媒。藉由將殘渣減壓蒸餾而得到無色液體(28.3g、36%)之化合物(1-n)。化合物(1-n)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.11(d,4.9Hz,1H),6.92(dd,4.9Hz and 3.2Hz,1H),6.76(d,J=3.2Hz,1H),2.76(d,J=6.8Hz,2H),1.62(m,1H),1.4-1.3(m,8H),0.88(m,6H)ppm。

【0098】在上述化合物(1-n)17.5g(89mmol)的脫水四氫呋喃(和光純藥工業(股)製)溶液400ml，將正丁基鋰己烷溶液(1.6M、和光純藥工業(股)製)57ml(89mmol)於0℃花費30分鐘滴加。將反應溶液於50℃攪拌1小時後，將上

述化合物(1-l)4.9g(22mmol)於50°C加入，並直接攪拌1小時。攪拌結束後，將反應溶液冷卻為0°C，加入在10%鹽酸80ml溶解有氯化錫二水合物(和光純藥工業(股)製)39.2g(175mmol)的溶液，在室溫攪拌1小時。攪拌結束後，加入水200ml、二乙醚200ml，將有機層以水清洗2次，接著以飽和食鹽水清洗。以無水硫酸鎂乾燥，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、己烷)進行精製而得到黃色油(7.7g、產率59%)之化合物(1-o)。化合物(1-o)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.63(d,J=5.7Hz,1H),7.45(d,J=5.7Hz,1H),7.29(d,J=3.6Hz,1H),6.88(d,J=3.6Hz,1H),2.86(d,J=7.0Hz,2H),1.70-1.61(m,1H),1.56-1.41(m,8H),0.97-0.89(m,6H)ppm。

【0099】在上述化合物(1-o)870mg(1.5mmol)的脫水四氫呋喃(和光純藥工業(股)製)溶液25ml，將正丁基鋰己烷溶液(1.6M、和光純藥工業(股)製)2.0ml(3.3mmol)於-78°C使用注射器加入，在-78°C攪拌30分鐘，在室溫攪拌30分鐘。將反應混合物冷卻至-78°C後，將三甲基氯化錫(和光純藥工業(股)製)800mg(4.0mmol)於-78°C一次加入，在室溫攪拌4小時。攪拌結束後，加入二乙醚50ml及水50ml並於室溫攪拌5分鐘後，將有機層以水清洗2次，接著以飽和食鹽水清洗。以無水硫酸鈉將溶媒乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由將得到的橙色油利用乙醇進行再結晶而得到薄黃色固體(710mg、產率52%)之化合物(1-p)。化合物(1-p)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

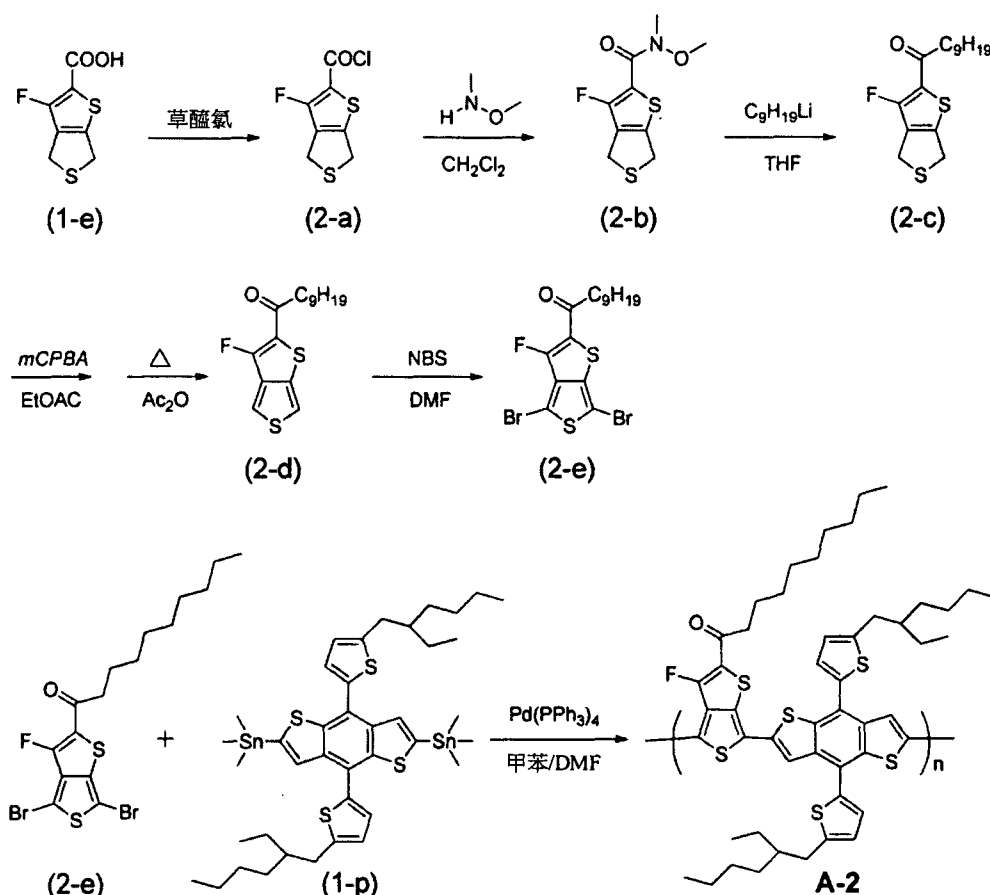
$^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3): 7.68 (s, 2H), 7.31 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 6.90 (d, $J=3.2\text{Hz}$, 2H), 2.87 (d, $J=6.2\text{Hz}$, 4H), 1.69 (m, 2H), 1.40-1.30 (m, 16H), 1.0-0.9 (m, 12H), 0.39 (s, 18H) ppm。

【0100】將化合物 (1-i) 71 mg (0.15 mmol) 及化合物 (1-p) 136 mg (0.15 mmol) 溶解於甲苯 (和光純藥工業(股)製) 4 ml 及二甲基甲醯胺 (和光純藥工業(股)製) 1 ml 時，加入肆三苯基磷鈮 (東京化成工業(股)製) 5 mg，在氮氣體環境下於 100°C 攪拌 15 小時。接著，加入溴苯 (東京化成工業(股)製) 15 mg，在 100°C 攪拌 1 小時。接著，加入三丁基 (2-噻吩基) 錫 (東京化成工業(股)製) 40 mg，在 100°C 進一步攪拌 1 小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇 100 ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入 Celite (Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱 (溶離液、氯仿) 後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後，在甲醇中再沉澱，得到化合物 A-1 (85 mg)。重量平均分子量為 25,000，數量平均分子量為 16,000。又，光吸收端波長為 783 nm，能帶間隙 (E_g) 為 1.58 eV，最高被占分子軌道 (HOMO) 能階為 -4.95 eV。

【0101】合成例 2

將化合物 A-2 以示於方案 2 的方法合成。

【0102】



方案2

【0103】在化合物(1-e)2.4g(11.7mmol)的脫水二氯甲烷(和光純藥工業(股)製)溶液30ml，加入草酰氯(東京化成工業(股)製)3ml，接著加入二甲基甲酰胺(和光純藥工業(股)製)1滴，在室溫攪拌3小時。藉由減壓除去溶媒與過剩的草酰氯，得到黃色油之化合物(2-a)。化合物(2-a)係直接使用於下一反應。

將上述化合物(2-a、粗精製物)的二氯甲烷溶液20ml於室溫加入至N-甲氧基-N-甲基胺氯化氫(和光純藥工業(股)製)2.7g(21mmol)及三乙胺(和光純藥工業(股)製)5.1g(50mmol)的二氯甲烷溶液40ml，在室溫攪拌6小時。將反應溶液以1M鹽酸清洗2次，以水清洗1次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。

藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿)進行精製而得到薄黃色固體(1.8g、產率62%)之化合物(2-b)。化合物(2-b)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃): 4.17(s, 2H), 4.04(s, 2H), 3.73(s, 1H), 3.36(s, 1H)ppm。

【0104】在上述化合物(2-b)1.5g(6.1mmol)的四氫呋喃溶液(60ml)，將壬基丁基鋰二乙醚溶液(1M、Chemical Soft開發研究所(股)製)10ml(10mmol)於0℃花費10分鐘滴加，並在0℃攪拌1小時。攪拌結束後，加入二乙醚80ml，以水清洗2次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：2)進行精製而得到薄黃色固體(1.0g、產率54%)之化合物(2-c)。化合物(2-c)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz, CDCl₃): 4.16(s, 2H), 4.01(s, 2H), 2.82(t, J=5.9Hz, 2H), 1.70(m, 2H), 1.4-1.2(m, 14H), 0.88(t, J=6.7Hz, 3H)ppm。

在上述化合物(2-c)1.0g(3.2mmol)的乙酸乙酯溶液40ml，於0℃加入間氯苯甲酸(Nacalai Tesque(股)製)600mg(3.4mmol)的乙酸乙酯溶液10ml，在室溫攪拌5小時。在減壓除去溶媒後加入乙酸酐30ml，並加熱回流3小時。將溶媒再度減壓除去後，藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：1)進行精製而得到薄黃色油(780mg、產率78%)之化合物(2-d)。化合物(2-d)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

$^1\text{H-NMR}$ (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。

【0105】在上述化合物(2-d)750mg(2.4mmol)的二甲基甲醯胺溶液20ml，將N-溴代丁二醯亞胺(和光純藥工業(股)製)940mg(5.3mmol)於室溫加入，並在室溫攪拌3小時。反應結束後，加入乙酸乙酯80ml，將有機層以水清洗5次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：3)進行精製而得到薄黃色固體(810mg、產率72%)之化合物(2-e)。化合物(2-e)的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

$^1\text{H-NMR}$ (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。

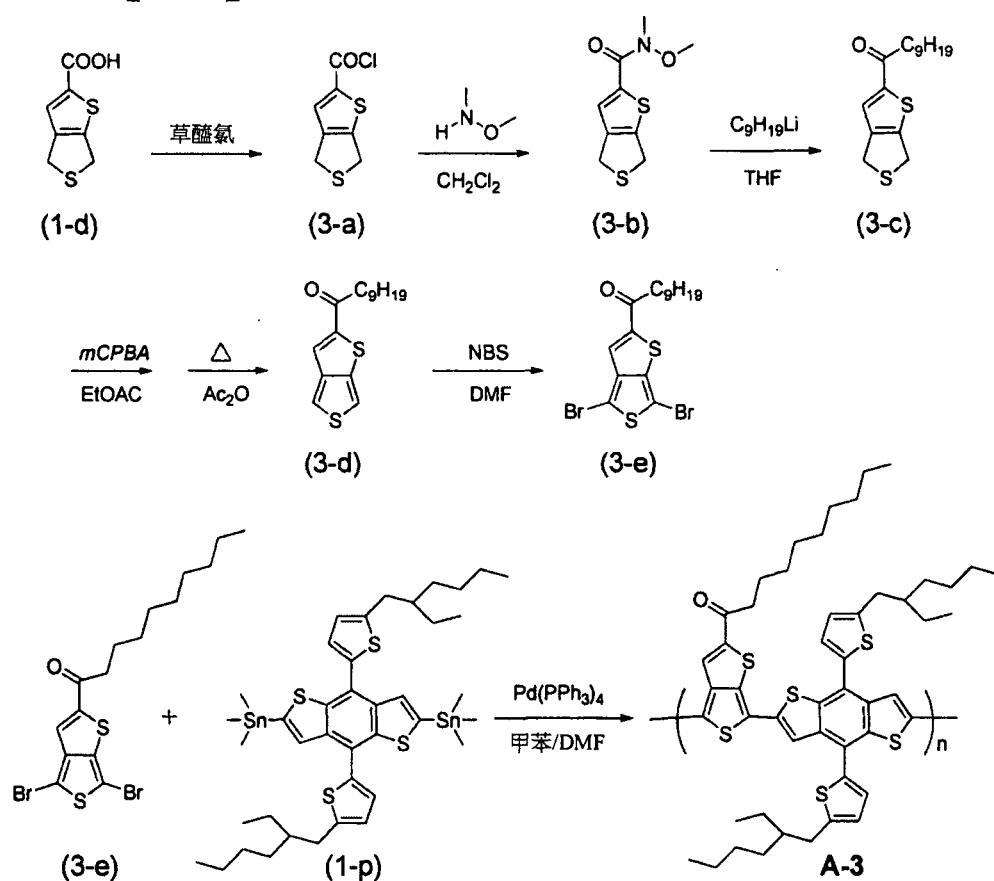
將化合物(2-e)71mg(0.15mmol)及化合物(1-p)136mg(0.15mmol)溶解於甲苯(和光純藥工業(股)製)4ml及二甲基甲醯胺(和光純藥工業(股)製)1ml時，加入肆三苯基膦鈰(東京化成工業(股)製)5mg，在氮氣體環境下於 100°C 攪拌15小時。其次，加入溴苯(東京化成工業(股)製)15mg，在 100°C 攪拌1小時。接著，加入三丁基(2-噻吩基)錫(東京化成工業(股)製)40mg，在 100°C 進一步攪拌1小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇100ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入Celite(Nacalai

Tesque(股)製), 接著通入矽膠管柱(溶離液、氯仿)後, 減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後, 在甲醇中再沉澱, 得到化合物 A-2(105mg)。重量平均分子量為 18,000, 數量平均分子量為 13,000。又, 光吸收端波長為 790nm, 能帶間隙(E_g)為 1.57eV, 最高被占分子軌道(HOMO)能階為 -5.01eV。

【0106】合成例 3

將化合物 A-3 以示於方案 3 的方法合成。

【0107】



方案3

【0108】在化合物 (1-d) 5.0g(26.8mmol) 的脫水二氯甲烷(和光純藥工業(股)製)溶液 80ml, 加入草醯氯(東京化成工業(股)製) 8ml, 接著加入二甲基甲醯胺(和光純藥工

業(股)製)2滴，在室溫攪拌3小時。藉由減壓除去溶媒與過剩的草醯氯，得到黃色油之化合物(3-a)。化合物(3-a)係直接使用於下一反應。

將上述化合物(3-a、粗精製物)的二氯甲烷溶液40ml於室溫加入至N-甲氧基-N-甲基胺氯化氫(和光純藥工業(股)製)4.7g(48mmol)及三乙胺(和光純藥工業(股)製)11.5g(115mmol)的二氯甲烷溶液100ml，在室溫攪拌6小時。將反應溶液以1M鹽酸清洗2次，以水清洗1次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿)進行精製而得到薄黃色固體(5.6g、產率91%)之化合物(3-b)。化合物(3-b)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.64(s,1H),4.20(s,2H),4.07(s,2H),3.77(s,1H),3.36(s,1H)ppm

在上述化合物(3-b)1.5g(6.5mmol)的四氫呋喃溶液(60ml)，將壬基溴化鎂二乙醚溶液(1M、Aldrich公司製)10ml(10mmol)於0℃花費10分鐘滴加，並在0℃攪拌1小時。攪拌結束後，加入二乙醚80ml，以水清洗2次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：2)進行精製而得到薄黃色固體(1.7g、產率87%)之化合物(3-c)。化合物(3-c)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

¹H-NMR(270MHz,CDCl₃):7.38(s,1H),4.20(s,2H),4.06(s,2H),2.81(t,J=7.3Hz,2H),1.70(m,2H),1.4-1.2(m,14H),0.88(t,J=7.0Hz,3H)ppm。

在上述化合物 (3-c) 1.5g (5.1mmol) 的乙酸乙酯溶液 60ml，於 0°C 加入間氯苯甲酸 (Nacalai Tesque(股)製) 900mg (5.2mmol) 的乙酸乙酯溶液 10ml，在室溫攪拌 5 小時。在減壓除去溶媒後加入乙酸酐 40ml，進行加熱回流 3 小時。再度減壓除去溶媒後，藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：1)進行精製而得到薄黃色油 (1.2g、產率 81%) 之化合物 (3-d)。化合物 (3-d) 的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

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

【0109】在上述化合物 (3-d) 1.0g (3.4mmol) 的二甲基甲醯胺溶液 30ml，於室溫加入 N-溴代丁二醯亞胺 (和光純藥工業(股)製) 1.33g (7.5mmol)，並在室溫攪拌 3 小時。反應結束後，加入乙酸乙酯 80ml，將有機層以水清洗 5 次，以飽和食鹽水清洗 1 次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：3)進行精製而得到薄黃色固體 (1.2g、產率 78%) 之化合物 (3-e)。化合物 (3-e) 的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

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

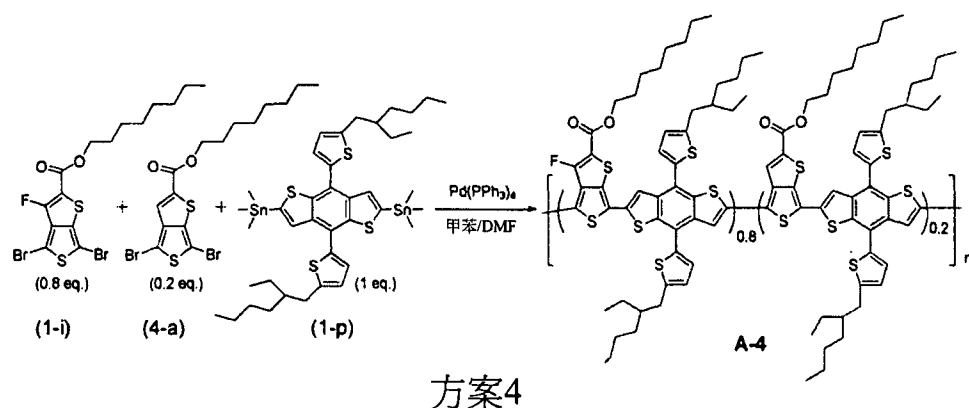
將化合物 (3-e) 68mg (0.15mmol) 及化合物 (1-p) 136mg (0.15mmol) 溶解於甲苯 (和光純藥工業(股)製) 4ml 及二甲基甲醯胺 (和光純藥工業(股)製) 1ml 時，加入肆三苯基膦鈣 (東京化成工業(股)製) 5mg，在氮氣體環境下於 100°C

攪拌 15 小時。其次，加入溴苯(東京化成工業(股)製) 15 mg，在 100°C 攪拌 1 小時。接著，加入三丁基(2-噻吩基)錫(東京化成工業(股)製) 40 mg，在 100°C 進一步攪拌 1 小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇 100 ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入 Celite(Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱(溶離液、氯仿)後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後，在甲醇中再沉澱，得到化合物 A-3(102 mg)。重量平均分子量為 36,000，數量平均分子量為 19,000。又，光吸收端波長為 800 nm，能帶間隙(Eg)為 1.55 eV，最高被占分子軌道(HOMO)能階為 -5.00 eV。

【0110】合成例 4

將化合物 A-4 以示於方案 4 的方法合成。再者，合成例 4 記載的化合物 (4-a) 係參考記載於 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 頁的方法而合成。

【0111】

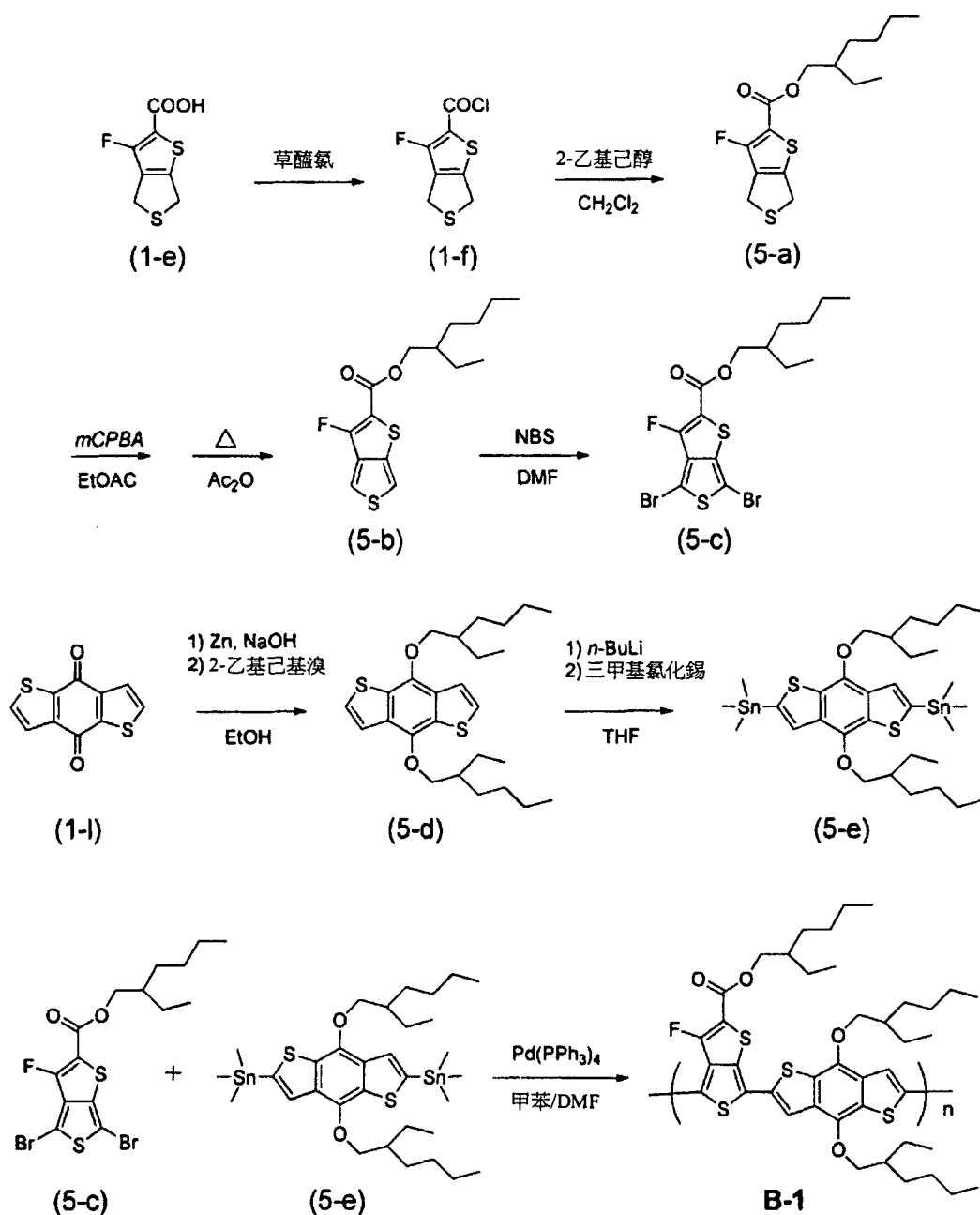


【0112】將化合物 (1-i)56.7mg(0.12mmol)、化合物 (4-a)13.6mg(0.03mmol)及化合物 (1-p)136mg(0.15mmol)溶解於甲苯(和光純藥工業(股)製)4ml及二甲基甲醯胺(和光純藥工業(股)製)1ml時，加入肆三苯基膦鈀(東京化成工業(股)製)5mg，在氮氣體環境下於100℃攪拌15小時。其次，加入溴苯(東京化成工業(股)製)15mg，在100℃攪拌1小時。接著，加入三丁基(2-噻吩基)錫(東京化成工業(股)製)40mg，在100℃進一步攪拌1小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇100ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入 Celite(Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱(溶離液、氯仿)後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後，在甲醇中再沉澱，得到化合物 A-4(92mg)。重量平均分子量為28,000，數量平均分子量為17,000。又，光吸收端波長為784nm，能帶間隙(E_g)為1.58eV，最高被占分子軌道(HOMO)能階為-4.95eV。

【0113】合成例 5

將化合物 B-1以示於方案 5 的方法合成。再者，合成例 5 記載的化合物 (5-c)及 (5-e)係參考記載於 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 頁的方法而合成。

【0114】



方案5

【0115】 在化合物 (1-e) 1.5g (7.8mmol) 的脫水二氯甲烷 (和光純藥工業(股)製) 溶液 15ml，加入草酞氯 (東京化成工業(股)製) 2ml，接著加入二甲基甲酞胺 (和光純藥工業(股)製) 1滴，在室溫攪拌 3 小時。藉由減壓除去溶媒與過剩的草酞氯，得到黃色油之化合物 (1-f)。化合物 (1-f) 係直接使用於下一反應。

【0116】將上述化合物(1-f、粗精製物)二氯甲烷溶液10ml於室溫加入至2-乙基己醇(和光純藥工業(股)製)2.6g(20mmol)及三乙胺(和光純藥工業(股)製)1g(10mmol)的二氯甲烷溶液15ml，在室溫攪拌6小時。將反應溶液以1M鹽酸清洗2次，以水清洗1次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿)進行精製而得到薄黃色油(粗精製物)之化合物(5-a)。化合物(5-a)係直接使用於下一反應。

【0117】在上述化合物(5-a、粗精製物)的乙酸乙酯溶液60ml，於0°C加入間氯苯甲酸(Nacalai Tesque(股)製)1.37g(7.8mmol)的乙酸乙酯溶液20ml，在室溫攪拌5小時。在減壓除去溶媒後加入乙酸酐30ml，進行加熱回流3小時。再度減壓除去溶媒後，藉由以矽膠管柱層析(溶離液、二氯甲烷：己烷=1：1)進行精製而得到薄黃色油(1.30g)之化合物(5-b)。化合物(5-b)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

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。

【0118】在上述化合物(5-b)1.0g(3.2mmol)的二甲基甲醯胺溶液20ml，於室溫加入N-溴代丁二醯亞胺(和光純藥工業(股)製)1.25g(7.0mmol)，並在室溫攪拌3小時。反應結束後，加入乙酸乙酯80ml，將有機層以水清洗5次，以飽和食鹽水清洗1次，並以無水硫酸鎂乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1

：3)進行精製而得到薄黃色油(1.1g、產率73%)之化合物(5-c)。化合物(5-c)的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): 4.25(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 1.69(s, 1H), 1.5-1.2(m, 6H), 0.94(t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H), 0.91(t, $J=6.8\text{Hz}$, 3H)ppm。

【0119】在化合物(1-1)8.4g(38mmol)加入乙醇30ml、20%氫氧化鈉水溶液120ml、鋅粉末(和光純藥工業(股)製)5.3g(80mmol)，將反應混合物加熱回流1小時。加入2-乙基己基溴(和光純藥工業(股)製)25.0g(0.11mol)，進一步加熱回流4小時。反應結束後，冷卻至室溫，並加入水100ml與氯仿100ml。將反應混合物通入Celite並過濾後，將水層以氯仿萃取2次。將有機層以水清洗2次，以飽和食鹽水清洗1次後，以無水硫酸鎂乾燥，並減壓餾去溶媒。藉由以矽膠管柱層析(溶離液、氯仿：己烷=1：5)進行精製而得到淡黃色油(4.4g、產率26%)之化合物(5-d)。化合物(5-d)的 $^1\text{H-NMR}$ 之測定結果係示於以下。

$^1\text{H-NMR}$ (270MHz, CDCl_3): 7.47(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 7.36(d, $J=5.7\text{Hz}$, 2H), 4.18(d, $J=5.1\text{Hz}$, 4H), 1.9-0.8(m, 34H)ppm。

【0120】在上述化合物(5-d)1.47g(3.3mmol)的脫水四氫呋喃(和光純藥工業(股)製)溶液50ml，將正丁基鋰己烷溶液(1.6M、和光純藥工業(股)製)13.2ml(8.3mmol)於 -78°C 滴加。將反應溶液於 -78°C 攪拌30分鐘，於室溫攪拌30分鐘後，將三甲基氯化錫(東京化成工業(股)製)2.0g(10mmol)於 -78°C 加入。將反應溶液於室溫攪拌6小時後，加入己烷80ml、水20ml，將有機層以水清洗3次。以無水

硫酸鈉乾燥後，減壓餾去溶媒。藉由利用異丙醇進行再結晶而得到白色固體(1.60g、產率63%)之化合物(5-e)。化合物(5-e)的¹H-NMR之測定結果係示於以下。

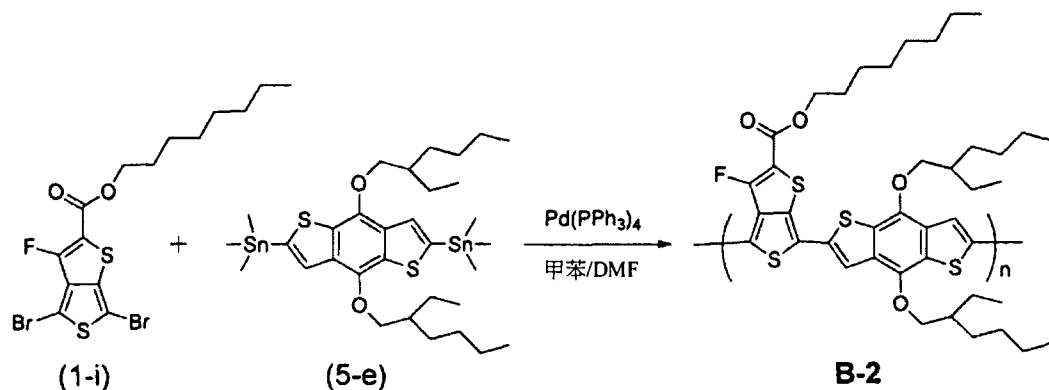
¹H-NMR(270MHz, CDCl₃): 7.51(s, 2H), 4.19(d, J=5.1Hz, 4H), 1.8-1.4(m, 22H), 1.03(t, J=7.3Hz, 6H), 0.94(t, J=7.3Hz, 6H), 0.44(s, 18H)ppm。

【0121】將化合物(5-c)71mg(0.15mmol)及化合物(5-e)116mg(0.15mmol)溶解於甲苯(和光純藥工業(股)製)4ml及二甲基甲醯胺(和光純藥工業(股)製)1ml時，加入肆三苯基磷鈰(東京化成工業(股)製)5mg，在氮氣體環境下於100℃攪拌15小時。其次，加入溴苯(東京化成工業(股)製)15mg，在100℃攪拌1小時。接著，加入三丁基(2-噻吩基)錫(東京化成工業(股)製)40mg，在100℃進一步攪拌1小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇100ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入Celite(Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱(溶離液、氯仿)後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後，在甲醇中再沉澱，得到化合物B-1(73mg)。重量平均分子量為31,000，數量平均分子量為13,000。又，光吸收端波長為754nm，能帶間隙(E_g)為1.64eV，最高被占分子軌道(HOMO)能階為-5.09eV。

【0122】合成例6

將化合物B-2以示於方案6的方法合成。

【0123】



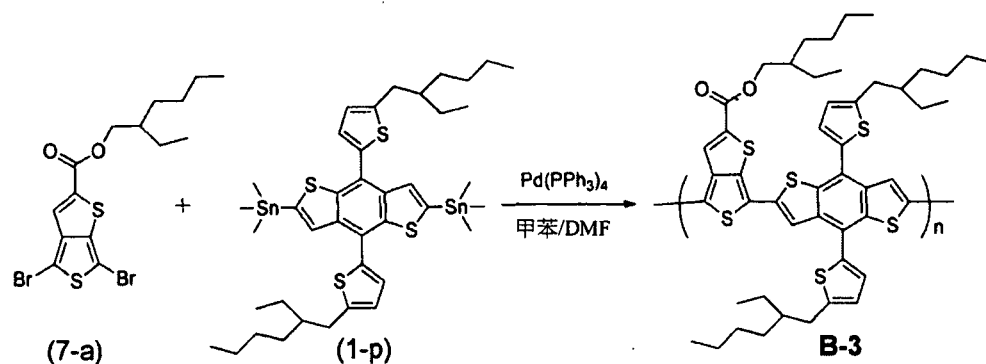
方案6

【0124】將化合物(1-i)71mg(0.15mmol)及化合物(5-e)116mg(0.15mmol)溶解於甲苯(和光純藥工業(股)製)4ml及二甲基甲醯胺(和光純藥工業(股)製)1ml時，加入肆三苯基膦鈀(東京化成工業(股)製)5mg，在氮氣體環境下於100℃攪拌15小時。其次，加入溴苯(東京化成工業(股)製)15mg，在100℃攪拌1小時。接著，加入三丁基(2-噻吩基)錫(東京化成工業(股)製)40mg，在100℃進一步攪拌1小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇100ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入Celite(Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱(溶離液、氯仿)後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後，在甲醇中再沉澱，得到化合物B-2(82mg)。重量平均分子量為22,000，數量平均分子量為11,000。又，光吸收端波長為755nm，能帶間隙(E_g)為1.64eV，最高被占分子軌道(HOMO)能階為-5.06eV。

【0125】合成例 7

將化合物 B-3 以示於方案 7 的方法合成。再者，合成例 7 記載的化合物 (7-a) 係參考記載於 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、7792-7799 頁的方法而合成。

【0126】



方案 7

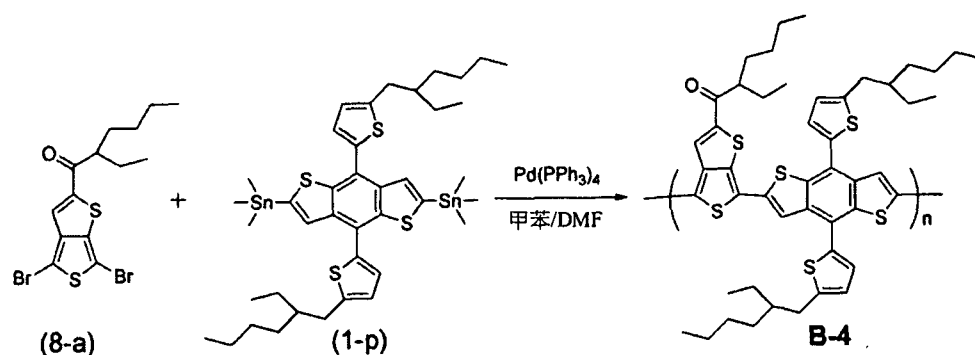
【0127】將化合物 (7-a) 68 mg (0.15 mmol) 及化合物 (1-p) 136 mg (0.15 mmol) 溶解於甲苯 (和光純藥工業(股)製) 4 ml 及二甲基甲醯胺 (和光純藥工業(股)製) 1 ml 時，加入肆三苯基膦鈀 (東京化成工業(股)製) 5 mg，在氮氣體環境下於 100°C 攪拌 15 小時。其次，加入溴苯 (東京化成工業(股)製) 15 mg，在 100°C 攪拌 1 小時。接著，加入三丁基 (2-噻吩基) 錫 (東京化成工業(股)製) 40 mg，在 100°C 進一步攪拌 1 小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇 100 ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入 Celite (Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱 (溶離液、氯仿) 後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後

，在甲醇中再沉澱，得到化合物 B-3(80mg)。重量平均分子量為 35,000，數量平均分子量為 17,000。又，光吸收端波長為 784nm，能帶間隙(Eg)為 1.58eV，最高被占分子軌道(HOMO)能階為 -4.91eV。

【0128】合成例 8

將化合物 B-4 以示於方案 8 的方法合成。再者，合成例 8 記載的化合物 (8-a) 係參考記載於 Journal of the American Chemical Society、2009 年、131 卷、15586-15587 頁的方法而合成。

【0129】



方案 8

【0130】將化合物 (5-a) 64mg(0.15mmol) 及化合物 (1-p) 136mg(0.15mmol) 溶解於甲苯(和光純藥工業(股)製) 4ml 及二甲基甲醯胺(和光純藥工業(股)製) 1ml 時，加入肆三苯基磷鈀(東京化成工業(股)製) 5mg，在氮氣體環境下於 100℃ 攪拌 15 小時。其次，加入溴苯(東京化成工業(股)製) 15mg，在 100℃ 攪拌 1 小時。接著，加入三丁基(2-噻吩基)錫(東京化成工業(股)製) 40mg，在 100℃ 進一步攪拌 1 小時。攪拌結束後，將反應混合物冷卻至室溫，並注入至甲醇 100ml。將析出的固體過濾，依甲醇、水、丙酮之

順序清洗。接著，使用索氏萃取器，以丙酮、己烷之順序清洗。其次，將得到的固體溶解於氯仿，通入 Celite (Nacalai Tesque(股)製)，接著通入矽膠管柱(溶離液、氯仿)後，減壓餾去溶媒。將得到的固體再度溶解於氯仿後，在甲醇中再沉澱，得到化合物 B-4(73mg)。重量平均分子量為 21,000，數量平均分子量為 11,000。又，光吸收端波長為 785nm，能帶間隙 (Eg) 為 1.58eV，最高被占分子軌道 (HOMO) 能階為 -4.92eV。

【0131】實施例 1

將上述 (A-1) 1mg、PC₇₀BM (Solenne 公司製) 1mg 加入至以 3% 的體積濃度之比例包含 1,8-二碘辛烷 (和光純藥工業(股)製) 的氯仿溶液 0.20ml，藉由將裝有溶液的容器於超音波清洗機 (井內盛榮堂(股)製 US-2 (商品名)、輸出 120W) 中進行超音波照射 30 分鐘而得到溶液 A (施體受體重量比 = 1 : 1)。又，將 (A-1) 1mg、PC₇₀BM (Solenne 公司製) 1.5mg 加入至裝有 1,8-二碘辛烷 (和光純藥工業(股)製) 的氯仿溶液 (3% 體積濃度) 0.25ml 之樣本瓶中，藉由於超音波清洗機 (井內盛榮堂(股)製 US-2 (商品名)、輸出 120W) 中進行超音波照射 30 分鐘而得到溶液 B (施體受體重量比 = 1 : 1.5)。

【0132】利用濺鍍法將堆積有成爲正極的 ITO 透明導電層 125nm 的玻璃基板切割爲 38mm×46mm 後，利用光微影法使 ITO 圖案化爲 38mm×13mm 的長方形狀。將得到的基板以鹼清洗液 (Furuuchi 化學(股)製、“Semi Clean” EL56 (商品名)) 進行超音波清洗 10 分鐘後，以超純水清洗。

【0133】在將該基板進行UV/臭氧處理30分鐘後，於基板上利用旋塗法使成爲電洞輸送層之PEDOT:PSS水溶液(PEDOT0.8重量%、PPS0.5重量%)成膜爲60nm的厚度。利用熱板於200℃加熱乾燥5分鐘後，將上述的溶液A或溶液B滴加於PEDOT:PSS層上，並利用旋塗法形成膜厚130nm的有機半導體層。之後，將有機半導體層形成的基板與陰極用遮罩設置於真空蒸鍍裝置內，使裝置內的真空度成爲 1×10^{-3} Pa以下爲止而再度進行排氣，並藉由電阻加熱法將氟化鋰層蒸鍍爲0.1nm的厚度。之後，將成爲負極的鋁層蒸鍍爲80nm的厚度。如前述，製作條狀之ITO層與鋁層交叉的部分之面積爲 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的光伏元件。

【0134】將如前述進行而製作的光伏元件之正極與負極連接於Keithley公司製2400系列SourceMeter，在大氣中從ITO層側照射擬似太陽光(分光計器股份有限公司製OTENTO-SUNIII、光譜形狀：AM1.5、強度： $100\text{mW}/\text{cm}^2$)，測定使施加電壓從-1V變化至+2V爲止時的電流值。結果係示於圖5。關於使用溶液A(施體受體重量比=1:1)的光伏元件，此時的短路電流密度(施加電壓爲0V時的電流密度之值)爲 $15.99\text{A}/\text{cm}^2$ ，開路電壓(電流密度成爲0時的施加電壓之值)爲0.76V，填充因數(FF)爲0.69，由該等之值算出的光電轉換效率爲8.39%。此時的電壓-電流密度曲線係示於圖5。將橫軸作爲電壓，縱軸作爲電流密度。又，關於使用溶液B(施體受體重量比=1:1.5)的光伏元件，短路電流密度爲 $13.56\text{A}/\text{cm}^2$ ，開路電壓爲0.76V，

填充因數 (FF) 為 0.68，由該等之值算出的光電轉換效率為 7.01%。

【0135】再者，填充因數與光電轉換效率係利用下式算出。

填充因數 = $IV_{\max}(\text{mA} \cdot \text{V}/\text{cm}^2) / (\text{短路電流密度}(\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{開路電壓}(\text{V}))$

(在此， IV_{\max} 係為施加電壓在 0V 至開路電壓值之間電流密度與施加電壓之積成為最大的點之電流密度與施加電壓之積的值。)

光電轉換效率 = $[(\text{短路電流密度}(\text{mA}/\text{cm}^2) \times \text{開路電壓}(\text{V}) \times \text{填充因數}) / \text{擬似太陽光強度}(100\text{mW}/\text{cm}^2)] \times 100(\%)$

以下實施例與比較例之填充因數與光電轉換效率也全部利用上式算出。

【0136】實施例 2

使用上述 A-2 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $13.71\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.81V，填充因數 (FF) 為 0.65，由該等之值算出的光電轉換效率為 7.22%。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $14.04\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.81V，填充因數 (FF) 為 0.66，由該等之值算出的光電轉換效率為 7.51%。

【0137】實施例 3

使用上述 A-3 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受

體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $13.71\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.73V ，填充因數 (FF) 為 0.68 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 6.81% 。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $13.94\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.73V ，填充因數 (FF) 為 0.68 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 6.92% 。

【0138】實施例 4

使用上述 A-4 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $13.75\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.76V ，填充因數 (FF) 為 0.68 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 7.11% 。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $13.42\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.76V ，填充因數 (FF) 為 0.67 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 6.83% 。

【0139】比較例 1

使用上述 B-1 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $11.20\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.74V ，填充因數 (FF) 為 0.59 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 4.89% 。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $12.74\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.74V ，填充因數 (FF) 為 0.66 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 6.39% 。

【0140】比較例 2

使用上述 B-2 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $11.44\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.74V ，填充因數 (FF) 為 0.62，由該等之值算出的光電轉換效率為 5.25%。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $11.22\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.74V ，填充因數 (FF) 為 0.60，由該等之值算出的光電轉換效率為 4.89%。

【0141】比較例 3

使用上述 B-3 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $11.19\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.68V ，填充因數 (FF) 為 0.57，由該等之值算出的光電轉換效率為 4.34%。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $12.56\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.68V ，填充因數 (FF) 為 0.55，由該等之值算出的光電轉換效率為 4.70%。

【0142】比較例 4

使用上述 B-4 代替 A-1，此外係與實施例 1 全部同樣進行，製作光伏元件，並測定電流-電壓特性。使用施體受體重量比為 1 : 1 之溶液的元件之短路電流密度為 $13.51\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.74V ，填充因數 (FF) 為 0.59，由該等之值算出的光電轉換效率為 5.90%。又，使用施體受體重量比為 1 : 1.5 之溶液的元件之短路電流密度為 $15.02\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.74V ，填充因數 (FF) 為 0.61

，由該等之值算出的光電轉換效率為6.78%。

【0143】[表 1]

	電子供給性 有機材料	施體 受體比	電子 輸送層	電子 取出層	負極	短路 電流密度 (mA/cm ²)	開路電壓 (V)	填充因數	光電轉換 效率 (%)
實施例1	A-1	1:1	-	LiF	Al	15.99	0.76	0.69	8.39
		1:1.5	-	LiF	Al	13.56	0.76	0.68	7.01
實施例2	A-2	1:1	-	LiF	Al	13.71	0.81	0.65	7.22
		1:1.5	-	LiF	Al	14.04	0.81	0.66	7.51
實施例3	A-3	1:1	-	LiF	Al	13.71	0.73	0.68	6.81
		1:1.5	-	LiF	Al	13.94	0.73	0.68	6.92
實施例4	A-4	1:1	-	LiF	Al	13.75	0.76	0.68	7.11
		1:1.5	-	LiF	Al	13.42	0.76	0.67	6.83
比較例1	B-1	1:1	-	LiF	Al	11.20	0.74	0.59	4.89
		1:1.5	-	LiF	Al	12.74	0.74	0.66	6.39
比較例2	B-2	1:1	-	LiF	Al	11.44	0.74	0.62	5.25
		1:1.5	-	LiF	Al	11.22	0.74	0.60	4.98
比較例3	B-3	1:1	-	LiF	Al	11.19	0.68	0.57	4.34
		1:1.5	-	LiF	Al	12.56	0.68	0.55	4.70
比較例4	B-4	1:1	-	LiF	Al	13.51	0.74	0.59	5.90
		1:1.5	-	LiF	Al	15.02	0.74	0.61	6.78
實施例5	A-1	1:1.2	-	LiF	Al	14.08	0.77	0.69	7.52
實施例6	A-1	1:1.2	ZnO	-	Al	14.95	0.77	0.66	7.63
實施例7	A-1	1:1.2	E-1	-	Al	14.89	0.79	0.69	8.13
實施例8	A-1	1:1.2	E-2	-	Al	14.63	0.78	0.72	8.17
實施例9	A-1	1:1.2	E-2	-	Ag	15.26	0.77	0.70	8.20
實施例10	A-1	1:1.2	E-2	LiF	Ag	15.36	0.78	0.71	8.50
實施例11	A-1	1:1.2	E-3	-	Al	14.55	0.78	0.69	7.87
實施例12	A-1	1:1.2	E-4	-	Al	14.17	0.76	0.72	7.79
實施例13	A-1	1:1.2	E-5	LiF	Al	14.61	0.78	0.70	7.93
實施例14	A-1	1:1.2	E-5	LiF	Ag	14.67	0.77	0.70	7.93
實施例15	A-1	1:1.2	E-6	LiF	Al	14.96	0.78	0.70	8.15

【0144】根據表 1，可明顯得知：由使用具有通式(1)所示的結構之共軛系聚合物的電子供給性有機材料製作的光伏元件(實施例 1~4)，與採用同樣條件製作之其他的光伏元件(比較例 1~4)相比，係顯示高光電轉換效率。

【0145】實施例 5

將上述 (A-1)0.9mg、PC₇₀BM(Solenne 公司製)1.1mg 加入至以 2%的體積濃度之比例包含 1,8-二碘辛烷(和光

純藥工業(股)製)的氟仿溶液0.20ml，藉由將裝有溶液的容器於超音波清洗機(井內盛榮堂(股)製US-2(商品名)、輸出120W)中進行超音波照射30分鐘而得到溶液C(施體受體重量比=1:1.2)。

【0146】將氟化鋰層蒸鍍為0.5nm的厚度，此外係與實施例1全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.08mA/cm²，開路電壓為0.77V，填充因數(FF)為0.69，由該等之值算出的光電轉換效率為7.52%。

【0147】實施例6

在將上述清洗完成的基板進行UV/臭氧處理30分鐘後，於基板上以1500rpm旋塗溶解有乙酸鋅2水合物(和光純藥工業公司製)20mg之1ml的乙醇·水混合溶媒(100:1)之溶液，並於熱板上在200℃加熱1小時。加熱後，冷卻為室溫後，進一步以1000rpm旋塗溶解有肉豆蔻酸鈉(東京化成工業公司製)0.5mg之1ml的乙醇之溶液，並於熱板上在110℃加熱10分鐘而形成電子輸送層。在上述電子輸送層上，滴加上述溶液C，利用旋塗法形成膜厚130nm的有機半導體層。之後，將有機半導體層形成的基板與陰極用遮罩設置於真空蒸鍍裝置內，使裝置內的真空度成為 1×10^{-3} Pa以下為止而再度進行排氣，並藉由電阻加熱法將氟化鋁層蒸鍍為10nm的厚度。之後，將成為負極的鋁層蒸鍍為80nm的厚度。如前述，製作條狀之ITO層與鋁層交叉的部分之面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.95mA/cm²，開路電

壓為0.77V，填充因數(FP)為0.66，由該等之值算出的光電轉換效率為7.63%。

【0148】合成例9

將化合物E-1利用以下的方法合成。將1,10-啡啉9.64g於甲苯250ml中與苯基鋰(1.07M環己烷/醚溶液)100ml在0℃反應1.5小時，並以常法進行處理。將得到的生成物於二氯甲烷300ml中，與二氧化錳93.0g在室溫反應56小時，並以常法進行處理，得到9.44g的2-苯基-1,10-啡啉。在1,3-二溴苯0.34ml的THF溶液25ml於-78℃加入第三丁基鋰(1.53M戊烷溶液)7.35ml，攪拌1小時後，升溫至0℃。將該溶液加入至上述得到的2-苯基-1,10-啡啉1.44g之THF溶液85ml，在室溫攪拌20小時後，以常法進行處理。將得到的生成物於二氯甲烷85ml中與二氧化錳8.50g在室溫反應23小時，並以常法進行處理，得到1.08g的E-1。

【0149】合成例10

將化合物E-2利用以下的方法合成。將1,3-二乙醯基苯5.0g與8-胺基-7-喹啉羧醛11.1g在氮氣體環境下溶解於乙醇180ml，一邊攪拌一邊滴加氫氧化鉀8.52g的乙醇130ml溶液。加熱回流11小時後，以常法進行處理，得到11.0g的E-2。

【0150】合成例11

將化合物E-6利用以下的方法合成。在氮氣體環境下將2,2'-聯苯酚11g溶解於二氯甲烷100ml、吡啶23.8ml，於0℃滴加三氟甲烷磺酸酐35g。在0℃攪拌2小時後，以

常法進行處理，得到26.3g的2,2'-雙(三氟甲烷磺醯氧基苯基)聯苯。在氮氣體環境下於乙腈100ml加入2,2'-雙(三氟甲烷磺醯氧基苯基)聯苯10g、4-乙醯基苯基硼酸10.92g、氟化銫16.78g、肆(三苯基膦)鈾1.28g，加熱回流2天，並以常法進行處理，得到5.59g的2,2'-二(4-乙醯基苯基)聯苯。由2,2'-二(4-乙醯基苯基)聯苯與8-胺基-7-喹啉羧醛2.78g藉由合成例10相同的反應處理而得到4.9g的E-6。

【0151】再者，該E-1、E-2、E-6，各別進行昇華精製之後而使用。

【0152】實施例7

使用E-1(5nm)代替氟化鋰(0.1nm)，此外係與實施例5全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.89mA/cm²，開路電壓為0.79V，填充因數(FF)為0.69，由該等之值算出的光電轉換效率為8.13%。

【0153】實施例8

使用E-2代替E-1，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.63mA/cm²，開路電壓為0.78V，填充因數(FF)為0.72，由該等之值算出的光電轉換效率為8.17%。

【0154】實施例9

使用E-2代替E-1，並使用銀代替鋁，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，

並測定電流-電壓特性。短路電流密度為 $15.26\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.77V ，填充因數(FF)為 0.70 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 8.20% 。

【0155】實施例 10

使用E-2(5nm)/LiF(0.5nm)代替E-1(5nm)，並使用銀代替鋁，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為 $15.36\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.78V ，填充因數(FF)為 0.71 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 8.50% 。

【0156】實施例 11

使用E-3(Luminescence Technology公司製8-羥基喹啉-鋰(Liq))(2.5nm)代替E-1(5nm)，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為 $14.55\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.78V ，填充因數(FF)為 0.69 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 7.87% 。

【0157】實施例 12

使用E-4(Luminescence Technology公司製苯基-二苊基磷氧化物(PoPy2))(2.5nm)代替E-1(5nm)，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ 的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為 $14.17\text{mA}/\text{cm}^2$ ，開路電壓為 0.76V ，填充因數(FF)為 0.72 ，由該等之值算出的光電轉換效率為 7.79% 。

【0158】實施例 13

使用E-5(Luminescence Technology公司製2,9-二甲

基-4,7-二苯基-1,10-鄰二氮菲(BCP))(5nm)/LiF(0.5nm)代替E-1(5nm)，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.61mA/cm²，開路電壓為0.78V，填充因數(FF)為0.70，由該等之值算出的光電轉換效率為7.93%。

【0159】實施例14

使用E-5(5nm)/LiF(0.5nm)代替E-1(5nm)，並使用銀代替鋁，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.67mA/cm²，開路電壓為0.77V，填充因數(FF)為0.70，由該等之值算出的光電轉換效率為7.93%。

【0160】實施例15

使用E-6(5nm)/LiF(0.5nm)代替E-1(5nm)，此外係與實施例7全部同樣進行，製作面積為5mm×5mm的光伏元件，並測定電流-電壓特性。短路電流密度為14.96mA/cm²，開路電壓為0.78V，填充因數(FF)為0.70，由該等之值算出的光電轉換效率為8.15%。

【0161】根據表1，可明顯得知：在負極與光伏元件用材料層之間具有電子輸送層的光伏元件(實施例6~15)，與未具有電子輸送層的光伏元件(實施例5)相比，係顯示高光電轉換效率。又，在電子輸送層材料使用啡啉衍生物時(實施例7~10、實施例13~15)，與將其他材料使用於電子輸送層時(實施例11及12)相比，顯示高光電轉換效率，且在使用啡啉二量體化合物時(實施例7~10、實施例15)顯示特別高的光電轉換效率。

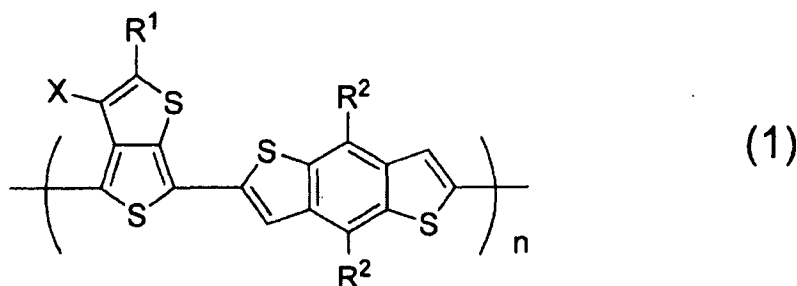
【符號說明】

【0162】

- 1 基板
- 2 正極
- 3 有機半導體層
- 4 負極
- 5 具有電子供給性有機材料的層
- 6 具有電子接受性有機材料的層

申請專利範圍

1. 一種具有以通式(1)所示的結構之共軛系聚合物，



- (上述通式(1)中， R^1 表示烷基部分為直鏈烷基之烷氧羰基或烷基部分為直鏈烷基之烷醯基(alkanoyl group)，該等只要保持直鏈結構，其可經取代亦無妨； R^2 表示可各自相同或相異且可經取代的雜芳基；X表示氫原子或鹵素原子；n顯示聚合度且表示2以上1000以下之整數)。
2. 如請求項1之共軛系聚合物，其中X為氟。
3. 一種電子供給性有機材料，其使用如請求項1或2之共軛系聚合物。
4. 一種光伏元件用材料，其包含如請求項3之電子供給性有機材料、及電子接受性有機材料。
5. 如請求項4之光伏元件用材料，其中該電子接受性有機材料為富勒烯化合物。
6. 如請求項5之光伏元件用材料，其中該富勒烯化合物包含 C_{70} 衍生物。
7. 一種光伏元件，其係具有至少正極與負極之光伏元件，其於正極與負極之間具有包含如請求項4至6中任一項之光伏元件用材料之有機半導體層。

- 8.如請求項7之光伏元件，其於該負極與該包含光伏元件用材料之有機半導體層之間進一步具有電子輸送層。
- 9.如請求項8之光伏元件，其中該電子輸送層包含啡啉衍生物。

圖式

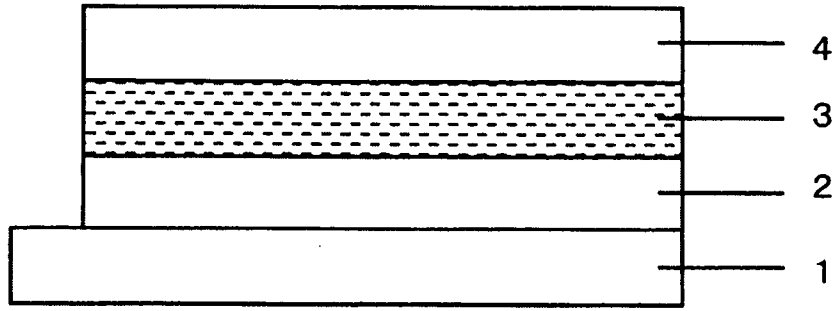


圖1

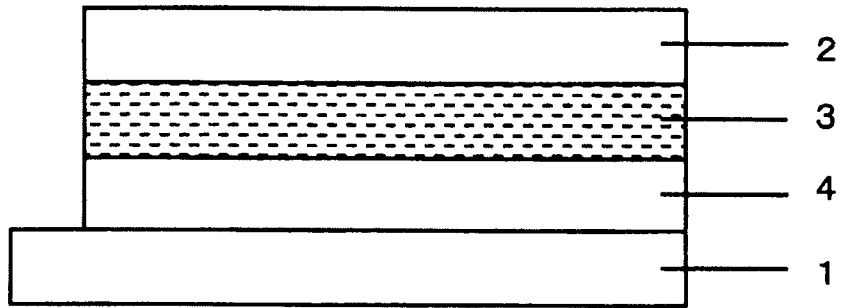


圖2

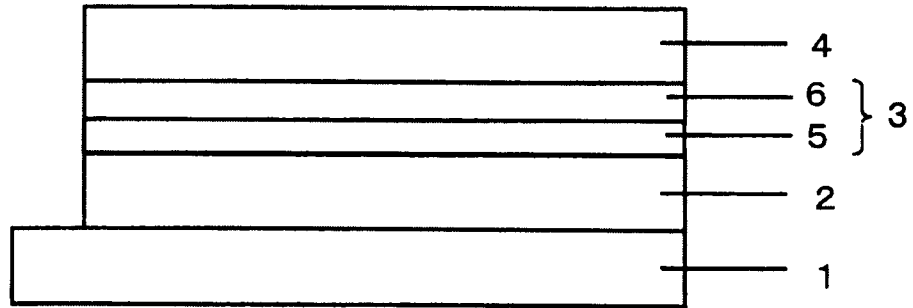


圖3

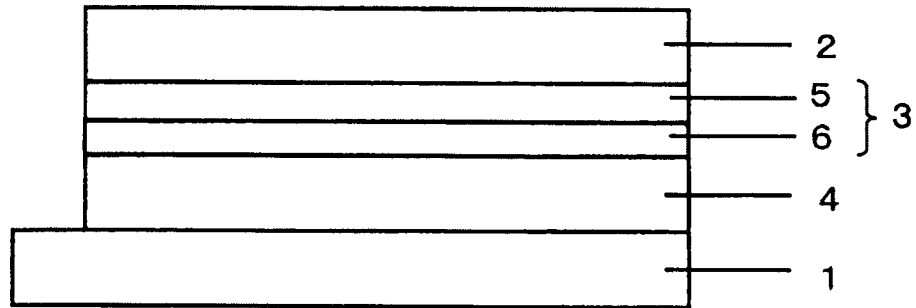


圖4

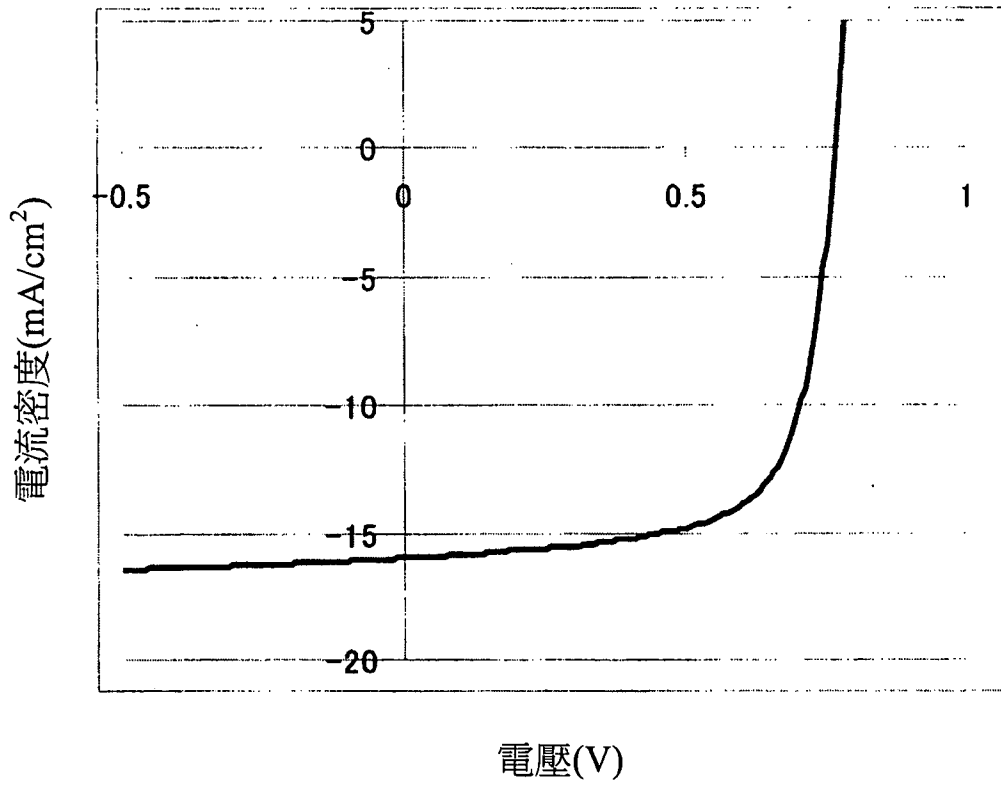


圖5