

(21)申請案號：099116307

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : C09K3/00 (2006.01) H01M14/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/22 日本 2009-124522

(71)申請人：松下電工股份有限公司 (日本) PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：神戶伸吾 KAMBE, SHINGO (JP)；關口隆史 SEKIGUCHI, TAKASHI (JP)；西出宏
之 NISHIDE, HIROYUKI (JP)；鈴鹿理生 SUZUKA, MICHIO (JP)；山本健之
YAMAKI, TAKEYUKI (JP)；小柳津研一 OYAIZU, KENICHI (JP)；加藤文昭
KATO, FUMIAKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：23 共 88 頁

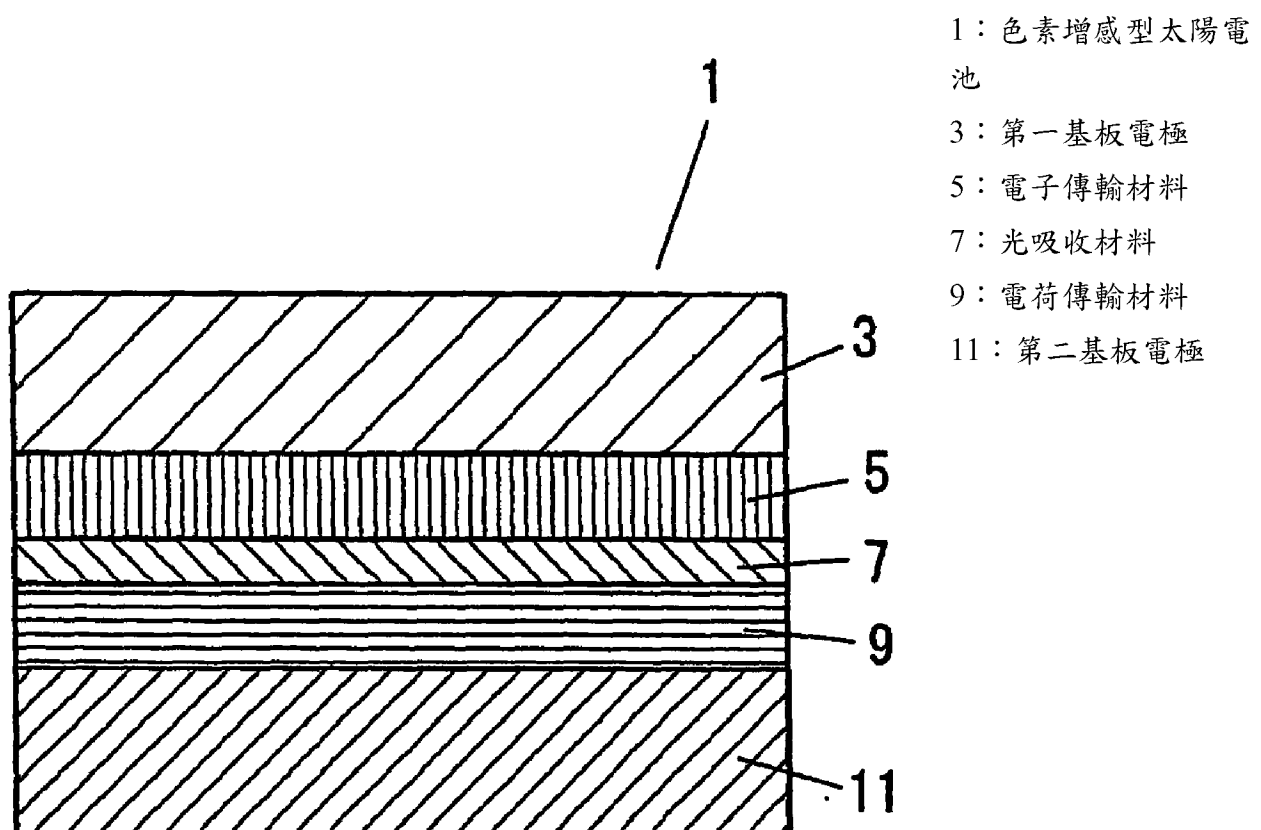
(54)名稱

光吸收材料以及光電轉換元件

LIGHT ABSORPTION MATERIAL AND PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種可藉由應用於光電轉換元件中而發揮高的光電轉換效率的光吸收材料。本發明之光吸收材料具有下述式 (1) 所表示之結構：X-Y... (1) X 表示光吸收部位，Y 表示於氧化狀態或還原狀態之至少一種狀態下成為自由基且可反覆氧化還原之自由基部位。



(21)申請案號：099116307

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 05 月 21 日

(51)Int. Cl. : C09K3/00 (2006.01) H01M14/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/05/22 日本 2009-124522

(71)申請人：松下電工股份有限公司 (日本) PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：神戶伸吾 KAMBE, SHINGO (JP)；關口隆史 SEKIGUCHI, TAKASHI (JP)；西出宏之 NISHIDE, HIROYUKI (JP)；鈴鹿理生 SUZUKA, MICHIO (JP)；山本健之 YAMAKI, TAKEYUKI (JP)；小柳津研一 OYAIZU, KENICHI (JP)；加藤文昭 KATO, FUMIAKI (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：23 共 88 頁

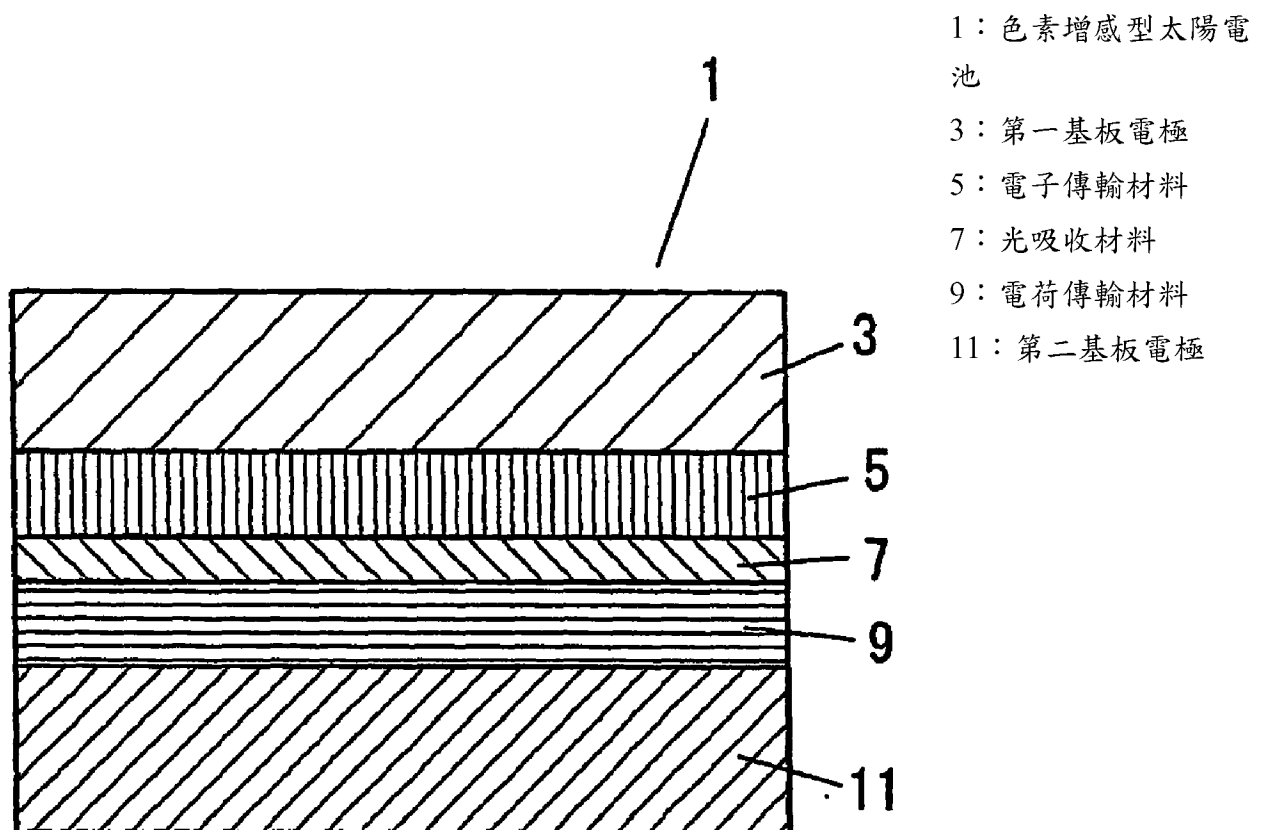
(54)名稱

光吸收材料以及光電轉換元件

LIGHT ABSORPTION MATERIAL AND PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(57)摘要

本發明提供一種可藉由應用於光電轉換元件中而發揮高的光電轉換效率的光吸收材料。本發明之光吸收材料具有下述式 (1) 所表示之結構：X-Y... (1) X 表示光吸收部位，Y 表示於氧化狀態或還原狀態之至少一種狀態下成為自由基且可反覆氧化還原之自由基部位。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種應用於太陽電池等之光電轉換元件中的光吸收材料以及包含該光吸收材料的光電轉換元件。

【先前技術】

太陽電池等之光電轉換元件作為清潔之能源而非常令人期待，已經實用化了pn接合型矽系太陽電池。然而，為了製作矽系太陽電池而必須高純度之原材料，且於製作矽系太陽電池時必須1000℃左右之高溫製程或真空製程。因此，光電轉換元件之製造成本的降低是重大的課題。

在此種狀況下，近年來開始關注藉由於固液界面所產生之電位梯度而產生電荷分離的濕式太陽電池。於濕式太陽電池中，高純度之原材料之必要性或者高能製程之必要性與矽系太陽電池相比而言變低。

特別是於近年來，開始盛行關於所謂色素增感太陽電池的研究，所述色素增感太陽電池包含承載了吸收光之增感色素的半導體電極。於色素增感太陽電池中，增感色素吸收波長較半導體電極之帶隙（bandgap）更長的可見光，由此而產生之光激發電子注入至半導體電極中，由此而提高光電轉換效率。

於先前之色素增感太陽電池中，僅僅在半導體電極之表面以單層承載之增感色素向半導體電極注入電子。對此，如日本專利第2664194號公報中所揭示那樣，Gratzel

等人提出了：使用多孔質之氧化鈦電極作為半導體電極，於該氧化鈦電極上承載增感色素，由此而使增感色素與氧化鈦電極之間的界面面積顯著增大。多孔質之氧化鈦電極可藉由溶膠-凝膠法而製作。該氧化鈦電極之孔隙率約為50%左右，具有實表面積非常大之奈米多孔性結構。例如，若該氧化鈦電極之厚度為 $8\ \mu\text{m}$ ，則氧化鈦電極之粗糙因數（實表面積相對於投影面積之比例）亦達到約 720。該氧化鈦電極之增感色素的承載量若根據幾何學計算則達到 $1.2 \times 10^{-7}\ \text{mol/cm}^2$ ，而實際上，於最大吸收波長中入射光之約 98% 被吸收。

於該亦被稱為 Gratzel Cell 之新穎色素增感太陽電池中，重大特徵是：由於上述氧化鈦電極之多孔質化而使增感色素之承載量飛躍性增大，以及開發出太陽光之吸收效率高且於半導體中之電子注入速度明顯快的增感色素。

Gratzel 等人開發出雙（聯吡啶）Ru(II)錯合物作為用於色素增感太陽電池之增感色素。該 Ru 錯合物具有順- X_2 雙（2,2'-聯吡啶-4,4'-二羧酸酯）Ru(II)之結構。X 為 Cl⁻、CN⁻、SCN⁻。對於該些增感色素，進行關於螢光吸收、可見光吸收、電化學性舉動以及光氧化還原性舉動的系統研究。該些增感色素中，順-（二異氰酸酯）-雙（2,2'-聯吡啶-4,4'-二羧酸酯）Ru(II)顯示出具有作為用於色素增感太陽電池之增感色素而格外優異之性能。

該增感色素之可見光之吸收是由於自金屬至配位基之電荷移動遷移所造成的。增感色素中之配位基之羧基直接

配位於氧化鈦電極之表面之 Ti 離子上，由此而使增感色素與氧化鈦電極之間產生密接之電子性接觸。由於該電子性接觸，以 1 微微秒以下的極其迅速之速度進行自增感色素至氧化鈦之傳導帶的電子注入，且以微秒級之速度進行藉由增感色素而再捕獲該注入至氧化鈦之傳導帶的電子。該速度差是產生出光激發電子移動之方向性，且以極其高之效率產生電荷分離之原因。而且，與由於 pn 接合面之電位梯度而產生電荷分離之 pn 接合型太陽電池之不同是 Gratzel Cell 的本質特徵。

於色素增感型光電轉換元件中，使用 Ru 錯合物或部花青等作為增感色素（參照日本專利第 4080288 號公報）。

然而，色素增感型光電轉換元件之性能不及先前之矽太陽電池，並不充分。其原因可列舉由於光照射而分離之電荷的再結合。即，可列舉：氧化鈦電極中之光激發電子與增感色素反應，或者該光激發電子與應該還原增感色素的電荷傳輸層中的電洞反應，因此電荷變得並不擷取至外部。上述 Ru 錯合物或部花青色素於其化學結構內存在發揮給予電子之功能的施體部位或者發揮接受電子之作用的受體部位，藉由使用該些色素可抑制電荷之再結合，但並不充分。

【發明內容】

本發明是鑒於以上方面而成的，其目的在於提供可藉由應用於光電轉換元件中而發揮出高的光電轉換效率的光吸收材料以及包含該光吸收材料的光電轉換元件。

本發明之光吸收材料具有下述式(1)所表示之結構。



X表示光吸收部位，Y表示於氧化狀態或還原狀態之至少一種狀態下成為自由基且可反覆氧化還原之自由基部位。

於本發明中，所述式(1)中之Y亦可為對於X之電子供體。

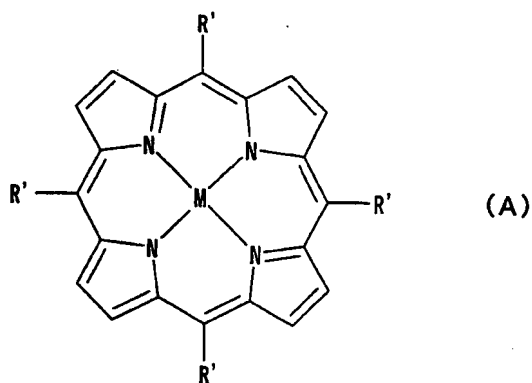
於本發明中，所述式(1)中之Y亦可為氮氧自由基。

於本發明中，所述式(1)中之Y亦可為對於X之電子受體。

於本發明中，所述式(1)中之Y亦可為聯吡啶鎘基、具有取代基之聯吡啶鎘基、加爾萬氧基自由基(Galvinoxyl radical)、以及具有取代基之加爾萬氧基自由基中之任一種。

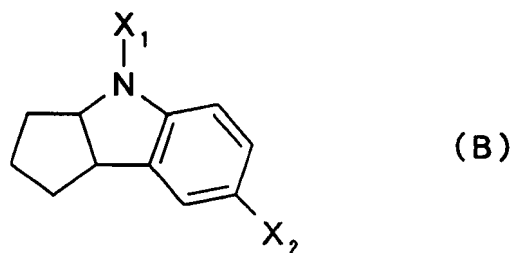
於本發明中，所述式(1)中之X亦可具有下述通式(A)至通式(C)中任一通式所示之結構。

[化 1]



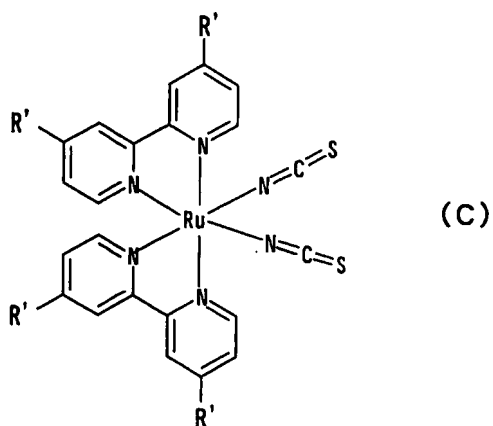
R'分別獨立為氫、羧基、磺醯基、苯基、羧基苯基、磺苯基、或吡啶鎘基，且至少一個 R'與 Y 取代。M 為金屬原子。

[化 2]



X₁、X₂ 分別獨立為包含烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環中之至少一種的基，亦可分別具有取代基。X₁、X₂ 之任一者與自由基部位 Y 鍵結。

[化 3]



於通式 (C) 中，R'分別獨立為氫、羧基、磺醯基、苯基、羧基苯基、磺苯基、或吡啶鎘基，且至少一個 R'與 Y 取代。

本發明中之光電轉換元件包含所述光吸收材料、電子傳輸層、電洞傳輸層。

[發明之效果]

藉由本發明，獲得可藉由應用於光電轉換元件中而發揮出高的光電轉換效率的光吸收材料以及包含該光吸收材料的光電轉換元件。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

本實施形態之光吸收材料具有下述式(1)之結構。藉由該光吸收材料，可賦予光電轉換元件優異之光電轉換功能。



X表示藉由吸收光而激發產生激發電子的部位(以下稱為光吸收部位)，Y表示於氧化狀態或還原狀態之至少一種狀態下成為自由基且可反覆氧化還原之部位(以下稱為自由基部位)。該光吸收材料具有於有機色素上鍵結有於光化學或電化學之氧化反應或還原反應之至少一者的過程中生成自由基之部位的結構。

自由基部位Y是對於光吸收部位X之電子供體或者對於光吸收部位X之電子受體。

於具有式(1)所示之結構的光吸收材料中，自由基部位Y促進光吸收材料在光電轉換過程中所產生之光吸收部

位 X 的氧化或還原反應。光吸收部位 X 若由於吸收光而被激發，則於自由基部位 Y 與光吸收部位 X 之間產生電荷移動而使光吸收部 X 還原或者氧化且使自由基部位 Y 氧化或者還原。即，於自由基部位 Y 為對於光吸收部位 X 之電子供體之情形時，若光吸收部位 X 由於吸收光而被激發，則於自由基部位 Y 與光吸收部位 X 之間產生電荷移動而使光吸收部 X 還原且使自由基部位 Y 氧化。繼而，由於電洞自被氧化之自由基部位 Y 而向電荷傳輸層等中移動而使自由基部位 Y 還原，且由於電子自被還原之光吸收部位 X 而向電子傳輸層等中移動而使光吸收部位 X 氧化。於自由基部位 Y 為對於光吸收部位 X 之電子受體之情形時，若光吸收部位 X 吸收光而被激發，則於自由基部位 Y 與光吸收部位 X 之間產生電荷移動而使光吸收部 X 氧化且使自由基部位 Y 還原。繼而，由於電洞自被氧化之光吸收部位 X 而向電荷傳輸層等中移動而使光吸收部位 X 還原，且由於電子自被還原之自由基部位 Y 而向電子傳輸層等中移動而使自由基部位 Y 氧化。由此而於光吸收材料中產生高速之電荷分離。由於如下原因而產生該高速之氧化還原反應：光吸收部位 X 與自由基部位 Y 之結合以及自由基部位 Y 中之自由基狀態之電子之參與。於光吸收部位 X 並未鍵結有自由基部位 Y 之情形時或者並不存在穩定自由基部位 Y 之情形時，光吸收部位 X 之氧化還原反應變慢。該現象可藉由利用了脈衝雷射之分光測定等而研究光吸收部位 X 之氧化狀態或還原狀態的吸光度的時間變化而確認。

自由基部位 Y 並非產生自由基之活性部，而是可變為穩定之自由基的部位。關於自由基部位 Y 為自由基之狀態下的該自由基之穩定性以及自由基量之標準，較佳的是於平衡狀態下光吸收材料之平均 1 分子之旋轉濃度為 1 以上的狀態持續 1 秒以上。於此情形時，於連續地照射光之條件下，產生穩定之氧化還原反應。被氧化或者被還原之自由基部位 Y 由於電洞傳輸層或電子傳輸層等而恢復至原來之狀態。另外，光吸收材料之平均 1 分子之旋轉濃度之上限較佳的是 10000，但並不限定於此。

於通常情況下，1 個光吸收部位 X 吸收光而產生之激發電子或電洞向 1 個自由基部位 Y 移動，將該自由基部位 Y 還原或氧化。然而，於光吸收材料為具有寡聚物結構或聚合物結構等之分子量較大之材料、且光吸收材料之平均 1 分子之旋轉濃度為 2 以上之情形時，電子或電洞亦可藉由自身電子交換反應而從由於所述過程而被還原或氧化之自由基部位 Y 而向相同分子中之其他自由基部位 Y 移動。其是被稱為所謂之電荷躍遷傳輸的現象，若旋轉濃度為如上所述之濃度，則可效率良好地進行電荷移動。由於所述作用，於光激發之後促進在光吸收部位 X 所產生之激發電子與電洞之分離，進一步抑制了電荷之再結合，結果可提高光電轉換元件之輸出特性。另外，自由基之旋轉濃度可藉由電子自旋共振裝置而定量。

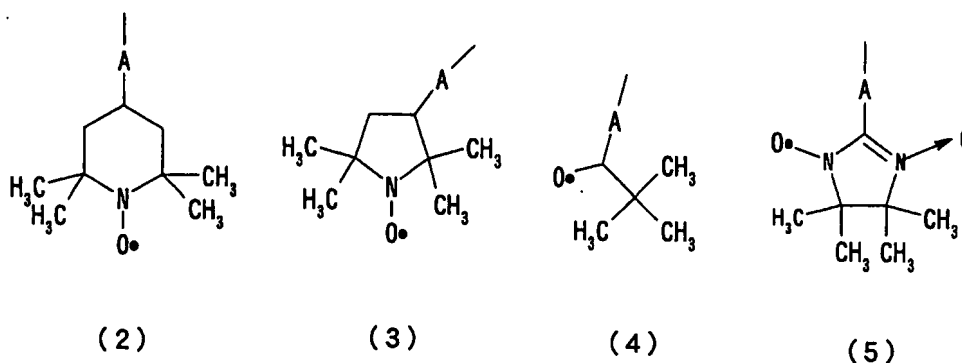
對成為對於光吸收部位 X 之電子供體的自由基部位 Y 加以說明。於此情形時，光吸收部位 X 若被光激發，則電

洞自光吸收部位 X 迅速地向自由基部位 Y 移動，由此而產生快速的電荷分離。

可成為對於光吸收部位 X 之電子供體的自由基部位 Y 之化學結構可列舉於日本專利第 3687736 號公報或日本專利特開 2003-100360 號公報中所揭示之自由基之結構。成為對於光吸收部位 X 之電子供體的自由基部位 Y，特佳的是具有氮氧自由基 ($-N-O-$)。於此情形時，被光激發之光吸收部位 X 由於自由基部位 Y 而被更高速地還原。

具有氮氧自由基 ($-N-O-$) 之自由基部位 Y 之結構的具體例可列舉下述結構式 (2) ~ 結構式 (5) 所示之結構。式 (2) ~ 式 (5) 中之 A 表示插入至後述之自由基部位 Y 與光吸收部位之間的鍵結部位，A 亦可不存在。

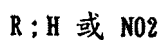
[化 4]



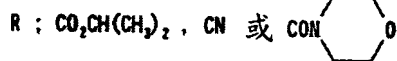
而且，自由基部位 Y 亦可含有偕胺肼自由基。於此情形時，被光激發之光吸收部位 X 亦由於自由基部位 Y 而被更高速地還原。

可成為如上所示之對於光吸收部位 X 之電子供體的自由基部位 Y，例如可源自下述[化 5][化 6]所示之化合物。

[化 5]



[化 6]

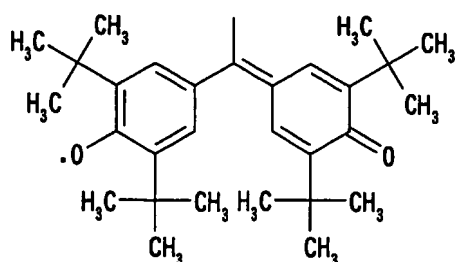


可成為對於光吸收部位 X 之電子供體的自由基部位 Y 於基態為自由基之情形時，必須熱力學性質穩定化或者反應速度的穩定化。前者之情形例如可藉由共振效應而達成穩定化，後者之情形例如可藉由四甲基結構等之立體效應而達成穩定化。

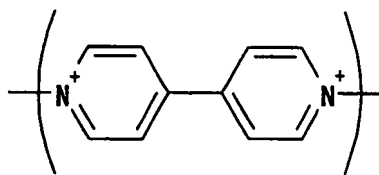
對成為對於光吸收部位 X 之電子受體的自由基部位 Y 加以說明。於此情形時，光吸收部位 X 若被光激發，則電子自光吸收部位 X 迅速地向自由基部位 Y 移動，由此而產生快速的電荷分離。

可成為對於光吸收部位 X 之電子受體的自由基部位 Y 較佳的是包含聯吡啶鎬基、具有取代基之聯吡啶鎬基、加爾萬氧基自由基、以及具有取代基之加爾萬氧基自由基中的至少一種。特佳的是該自由基部位 Y 具有下述[化 7]所示結構或下述[化 8]所示之結構作為該化學結構之至少一部分。

[化 7]



[化 8]

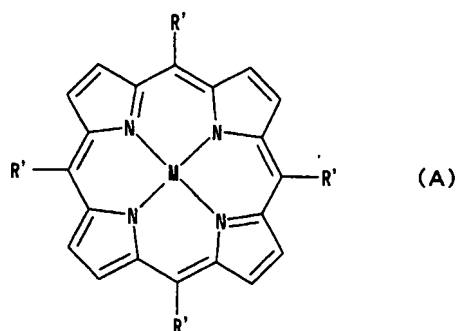


光吸收部位 X 之化學結構可列舉書籍「最新太陽電池總覽」(資訊技術協會)或「FPD、DSSC、光記憶體與功能性色素之最新技術與材料開發」(NTS 股份有限公司)等中記載之 $[\text{Ru}(4,4'\text{-二羧基-2,2'\text{-聯吡啶})}_2\text{-(NCS)}_2]$ 等鈦金屬錯合物(Ru 金屬錯合物)、卟啉金屬錯合物等錯合物；作為締合性色素之吡啶系、香豆素系、部花青系、方酸菁系等有機色素；酞菁系、二噁嗪系、偶氮系(可溶性偶氮系、不溶性偶氮系)、士林系、喹吖酮系等顏料；硫化鎘、硫化鉛、硫化銀等硫化物半導體等半導體超微粒子等。於光吸收部位 X 具有色素之分子結構之情形時，該光吸收部位 X 若具有所謂之施體・受體型分子結構，則於光激發時於光吸收部位 X 內產生電荷分離，因此對於提高光電轉換元件之開路電壓或短路電流而言為有效。

光吸收部位 X 具有締合性色素之化學結構之情形時，可獲得與使用先前之鈦錯合物之情形相比而言優異 5 倍左右之特性(發光效率)的光電轉換元件。而且，例如於光吸收部位 X 具有如日本專利第 4080288 號公報中所揭示之色素的結構之情形時，於包含光吸收材料之光電轉換元件中，可期待於光照射時抑制自由基副反應之效果(光穩定化效果)。

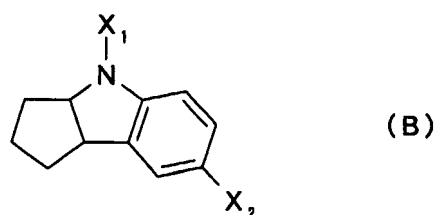
光吸收部位 X 特佳的是具有下述通式(A)至通式(C)之任一通式所示之結構。光吸收部位 X 具有該些結構之情形時，光吸收部位 X 可效率良好地吸收光而進行光激發，由此可快速地進行光吸收部位 X 與自由基部 Y 之氧化還原反應。

[化 9]



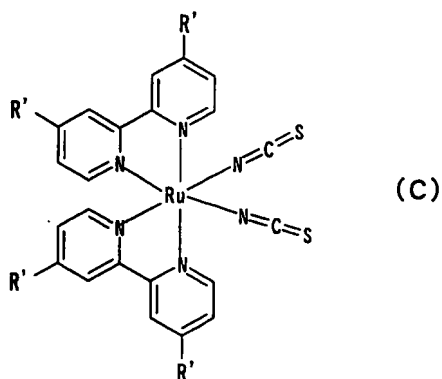
於通式 (A) 中，R' 分別獨立為氫、羧基、磺醯基、苯基、羧基苯基、磺苯基、或吡啶鎗基，且至少一個 R' 與 Y 取代。M 表示金屬原子。為了使結構式 (A) 所示之結構穩定化，較佳的是 M 為 Zn 等過渡金屬原子。

[化 10]



X₁、X₂ 分別獨立為包含烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環中之至少一種的基，亦可分別具有取代基。X₁、X₂ 之任一者與自由基部位 Y 鍵結。

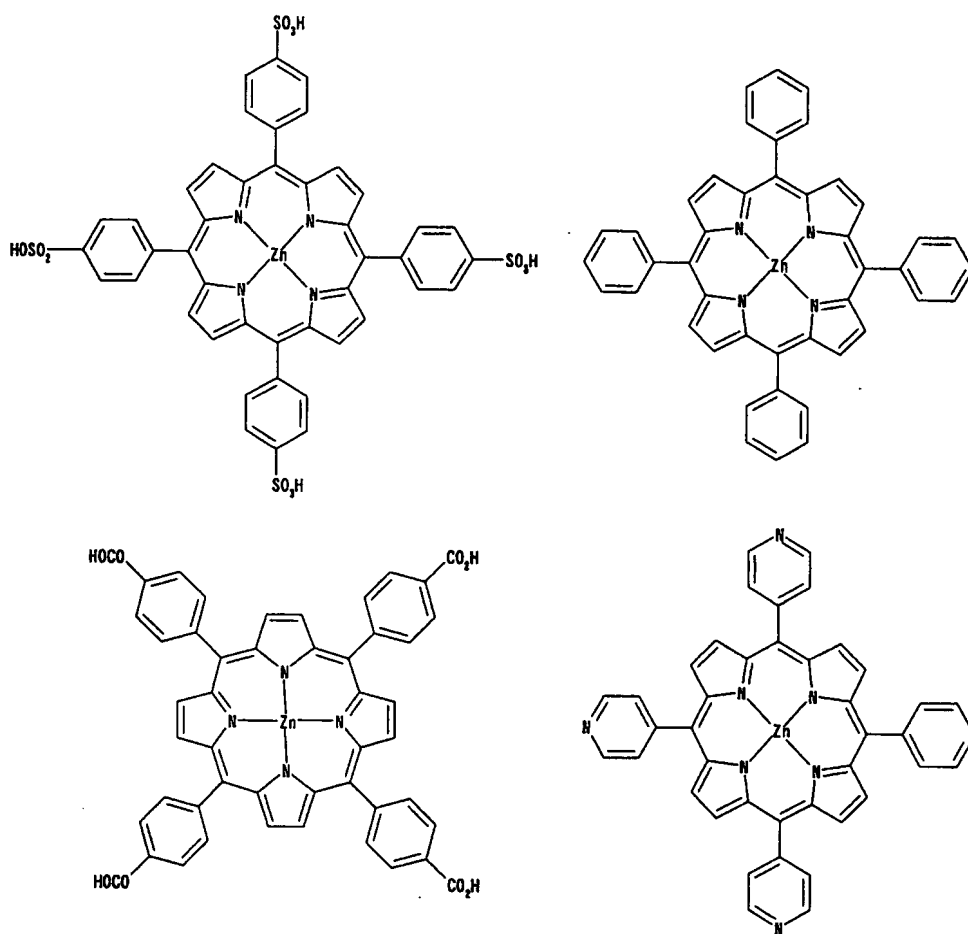
[化 11]



於通式 (C) 中，R' 分別獨立為氫、羧基、磺基、苯基、羧基苯基、磺基苯基、或吡啶鎊基，且至少一個 R' 與 Y 取代。

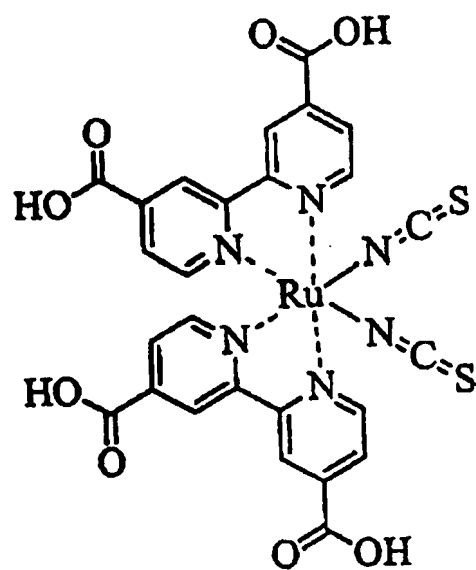
具有如通式 (A) 所示之結構的光吸收部位 X，例如可源自下述[化 12]所示之化合物。

[化 12]



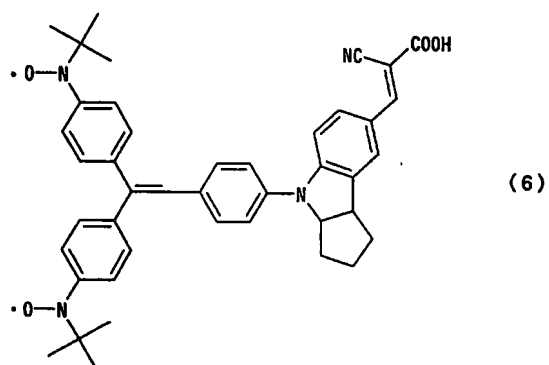
具有如通式 (C) 所示之結構的光吸收部位 X，例如可源自下述[化 13]所示之化合物。

[化 13]

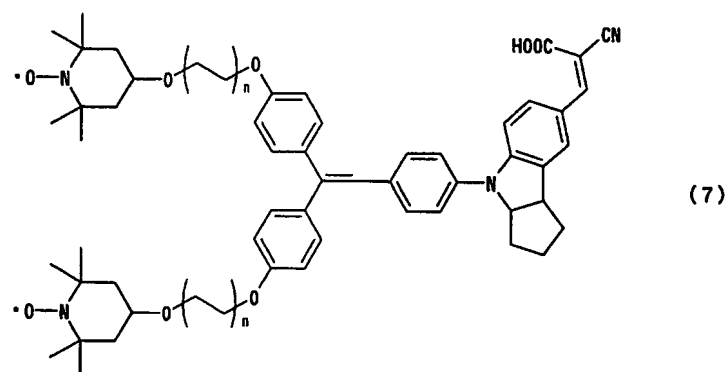
**Ru(bpy)₂NCS**

將具有自由基部位 Y 的光吸收材料之結構的例子示於下述結構式 (6) ~ 結構式 (13) 中，所述自由基部位 Y 成為對於光吸收部位 X 之電子供體。

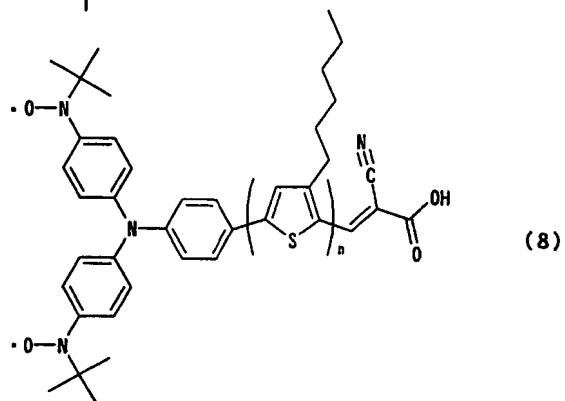
[化 14]



(6)



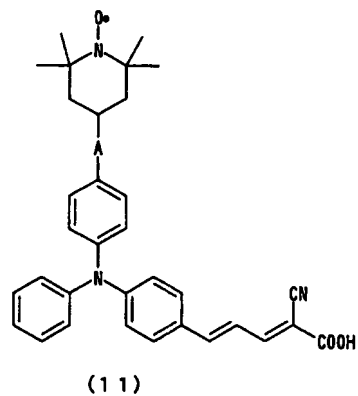
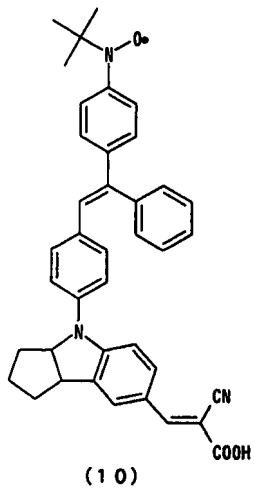
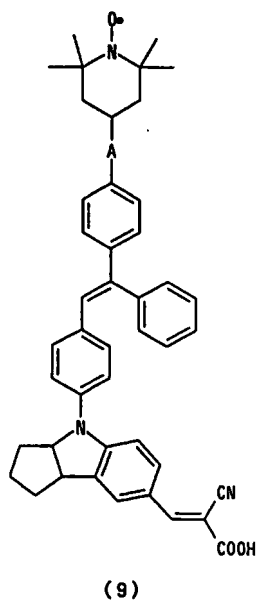
(7)



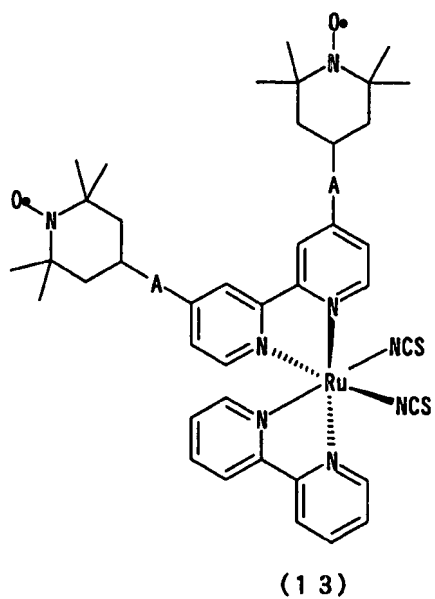
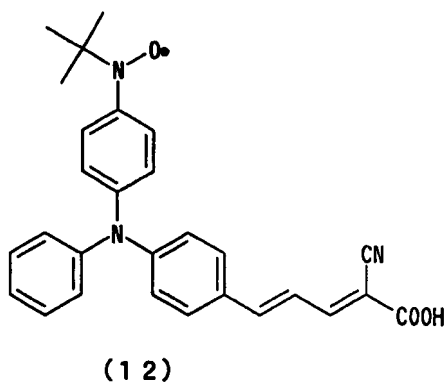
(8)

於式 (7) 中， n 為 0~10 之整數。於式 (8) 中， n 為 1~20 之整數。

[化 15]

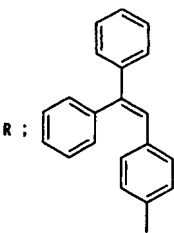
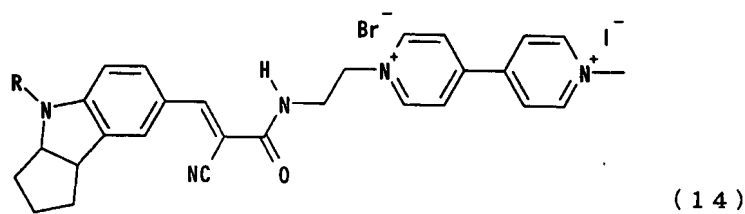


[化 16]

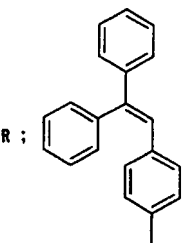
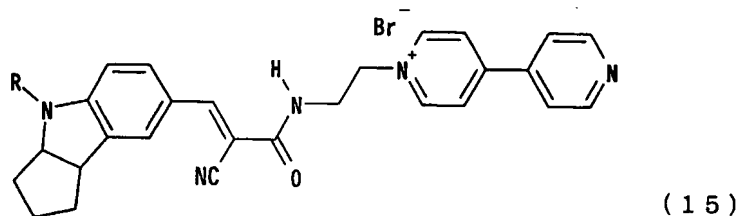


將具有自由基部位 Y 的光吸收材料之結構的例子示於下述結構式 (14) ~ 結構式 (18) 中，所述自由基部位 Y 成為對於光吸收部位 X 之電子受體。

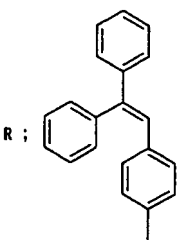
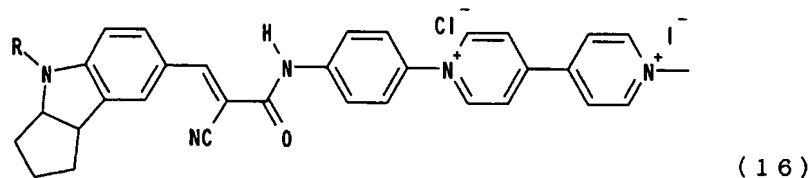
[化 17]



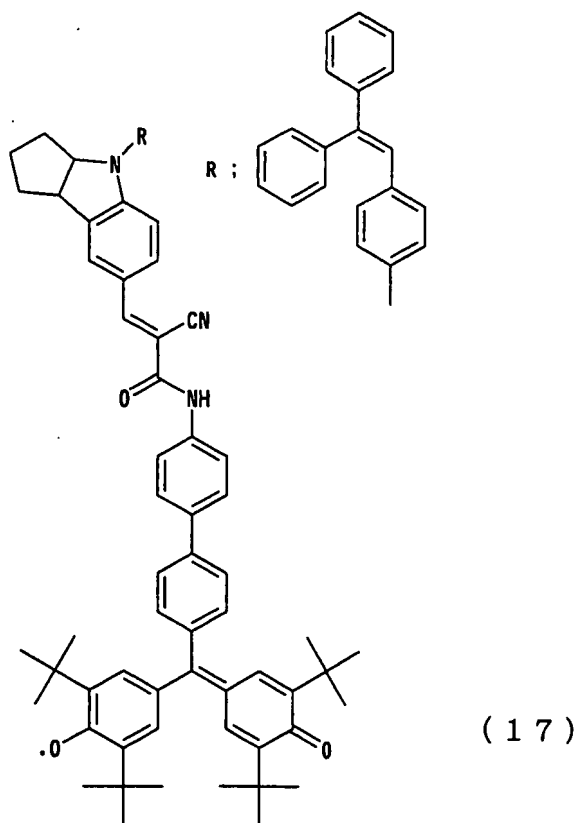
[化 18]



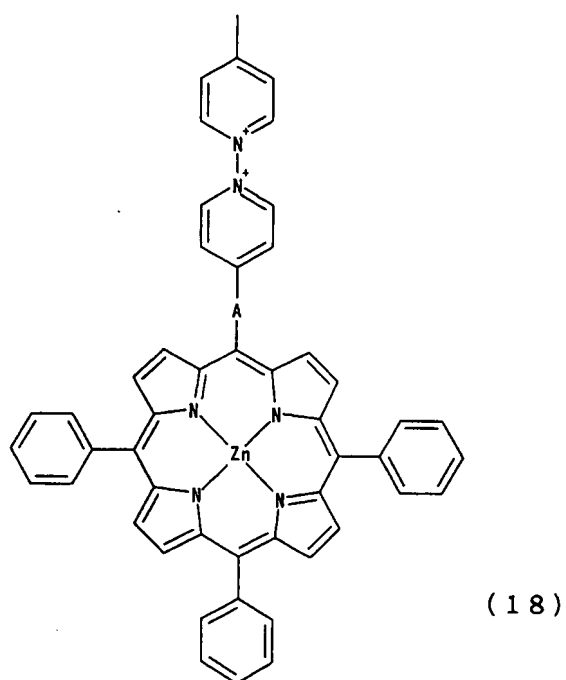
[化 19]



[化 20]



[化 21]



於光吸收材料中，光吸收部位 X 中之 π 電子共軛結構擴展至自由基部位 Y 之不成對電子之情形時，吸收波長之範圍變大，因此可提高光吸收材料之光吸收效率，進一步提高光電轉換元件之短路電流。

光吸收材料亦可具有插入至自由基部位 Y 與光吸收部位 X 之間的鍵結部位 A。鍵結部位 A 並非必須的，亦可將光吸收部位 X 與自由基部位 Y 直接鍵結。

鍵結部位 A 可列舉各種 2 價基，例如較佳的是包括：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二烯基、亞乙基、丙烷-2,2-二基、烷二基、苯亞甲基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、第三伸丁基、伸辛基、2-乙基伸己基、2-甲氧基伸乙基、苯亞甲基、三氟亞甲基、氰基亞甲基、乙氧基羰基亞甲基、丙氧基伸乙基、3-（1-辛基吡啶鎗-4-基）伸丙基、3-（1-丁基-3-甲基吡啶鎗-4-基）伸丙基等亦可經取代且可為直鏈狀亦可為支鏈狀的二價之飽和烴類之基；亞乙烯基、丙烯-1,3-二基、丁-1-烯-1,4-二基等二價不飽和烴類之基；環己烷二基、環己烯二基、環己二烯二基、伸苯基、萘基、伸聯苯基等二價之環狀烴類之基；乙二醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、烷二醯基、癸二醯基、反丁烯二醯基、順丁烯二醯基、鄰苯二甲醯基、間苯二甲醯基、對苯二甲醯基等酮基、二價醯基、氧基、氧基亞甲基、氧基、氧基羰基等醚基；酯類；硫烷二基、硫烷基、碲基等含硫基；亞胺基、氮川基、亞胼基、偶氮基、次偶氮基、重氮胺基、伸脲基、醯胺基等含氮基；矽烷二基、二矽烷

-1,2-二基等含矽基；如上所述之基之末端經取代而成之基；如上所述之基複合而成之基等。

光吸收部位 X 為有機材料之情形時，光吸收材料若具有光吸收部位 X 與自由基部位 Y 為 π 共軛之結構，則自光吸收材料之光吸收區域向長波長側移動之觀點考慮較佳。

於光電轉換元件包含電子傳輸層或電洞傳輸層之情形時，若光吸收材料與電子傳輸層及電洞傳輸層中之至少一者結合，則可進一步提高電荷之移動效率。光吸收材料與電子傳輸層或電洞傳輸層之結合樣式並無特別之限制，於由氧化物半導體而形成之電子傳輸層與光吸收材料結合之情形時，自增強與電子傳輸層之結合力之觀點考慮，例如可使用具有羧基、磺基、膦酸基等基之光吸收材料。藉由使該些基與電子傳輸層結合，而使光吸收材料與電子傳輸層牢固地結合。於由有機半導體而形成之電子傳輸層與光吸收劑量結合之情形時，例如可使用具有對於有機半導體之吸附性高之官能基、或者與有機半導體產生化學鍵結之官能基等的光吸收材料。

具有成為對於光吸收部位 X 之電子供體之自由基部 Y 的光吸收材料，例如可藉由如下所示之方式進行製造。另外，於圖 4～圖 22 中，「o.n.」表示「one night」（一夜），「r.t.」表示「room temperature」（室溫）。

上述結構式(6)所示之光吸收材料可藉由[化 22]、[化 23]以及圖 4～圖 9 所示之步驟進行製造。

首先，如圖 4 所示那樣，將結構式(6)-1 所示之化

合物與二乙醚 (ether) 於 -78°C 下進行攪拌混合，於其中添加第三丁基鋰後，於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 1 小時。於藉此而所得之混合物中添加 2-甲基-2-亞硝基丙烷後，於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (6) -2 所示之化合物 (產率為 40%~50%)。

其次，如圖 5 所示那樣，將結構式 (6) -2 所示之化合物、N,N-二甲基甲醯胺 (DMF)、咪唑、第三丁基二甲基氯矽烷於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (6) -3 所示之化合物 (產率為 80%~90%)。

其次，如圖 6 所示那樣，將結構式 (6) -3 所示之化合物與四氫呋喃於 -78°C 下攪拌混合後，添加結構式 (6) -a 所示之化合物，於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 10 小時。於藉此而所得之混合物中，依序添加單氯胺之飽和溶液、二乙醚以及四氫呋喃、以及 10% 鹽酸水溶液，於室溫下攪拌混合 10 分鐘，藉此獲得結構式 (6) -4 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

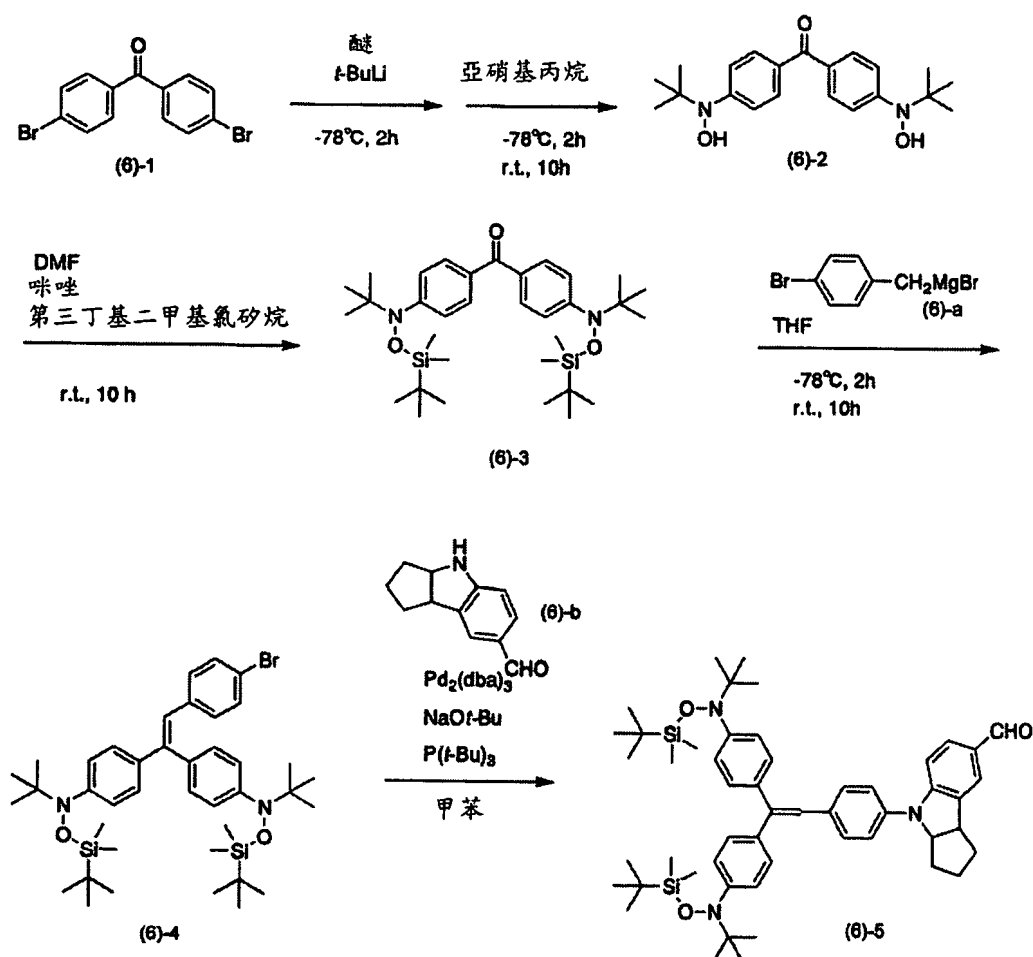
其次，如圖 7 所示那樣，將結構式 (6) -4 所示之化合物、結構式 (6) -b 所示之化合物、三 (二亞苺基丙酮) 二鈹 (0)、第三丁醇鈉、三第三丁基磷、甲苯加以混合，使其回流一夜而獲得結構式 (6) -5 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 8 所示那樣，將結構式 (6) -5 所示之化合物、結構式 (6) -c 所示之化合物、乙酸銨、乙酸加以

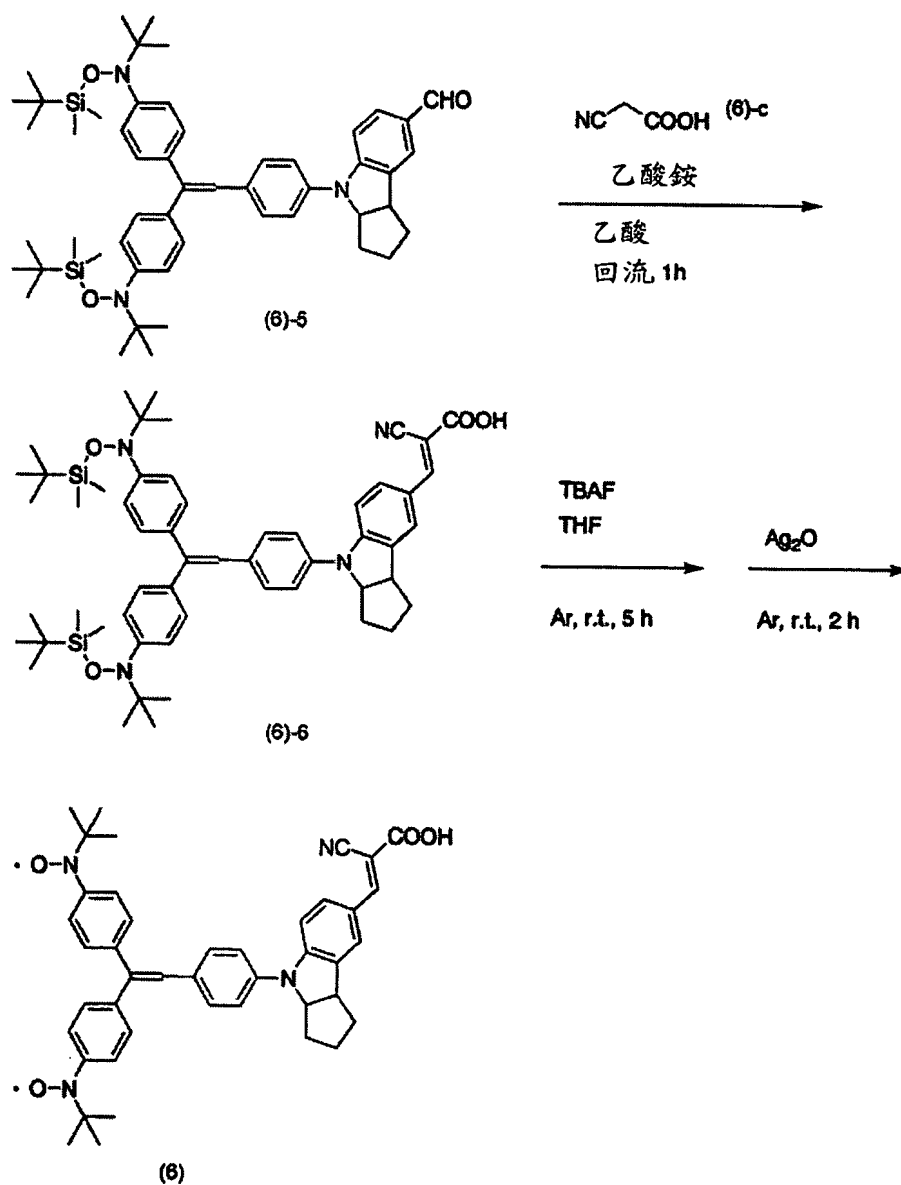
混合，使其回流 3 小時而獲得結構式 (6)-6 所示之化合物（產率為 80%~90%）。

其次，如圖 9 所示那樣，將結構式 (6)-6 所示之化合物、四正丁基氟化銨 (TBAF)、四氫呋喃於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時後，添加氧化銀，進一步於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此獲得結構式 (6) 所示之化合物（產率為 95%~100%）。

[化 22]



[化 23]

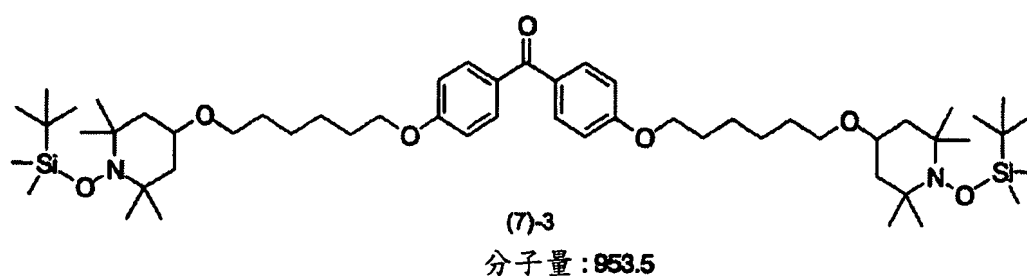


上述結構式(7)所示之光吸收材料可藉由[化 28]、[化 29]以及圖 10～圖 15 所示之步驟進行製造。

首先，如圖 10 所示那樣，將結構式(7)-1 所示之化合物、結構式(7)-a 所示之化合物、碳酸鉀、丙酮加以混合，使其回流一夜而獲得結構式(7)-2 所示之化合物(產率為 95%~100%)。

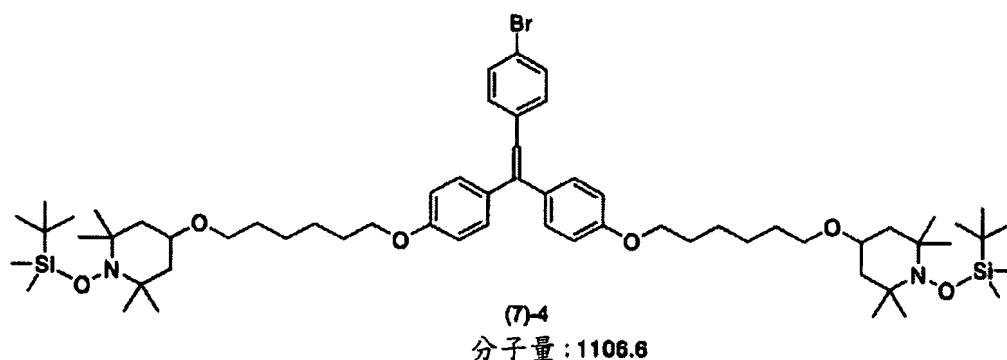
其次，如圖 11 所示那樣，將結構式 (7) -2 所示之化合物、結構式 (7) -b 所示之化合物、氫氧化鈉、丙酮加以混合，使其回流一夜而獲得下述結構式 (7) -3 所示之化合物（產率為 95%~100%）。

[化 24]



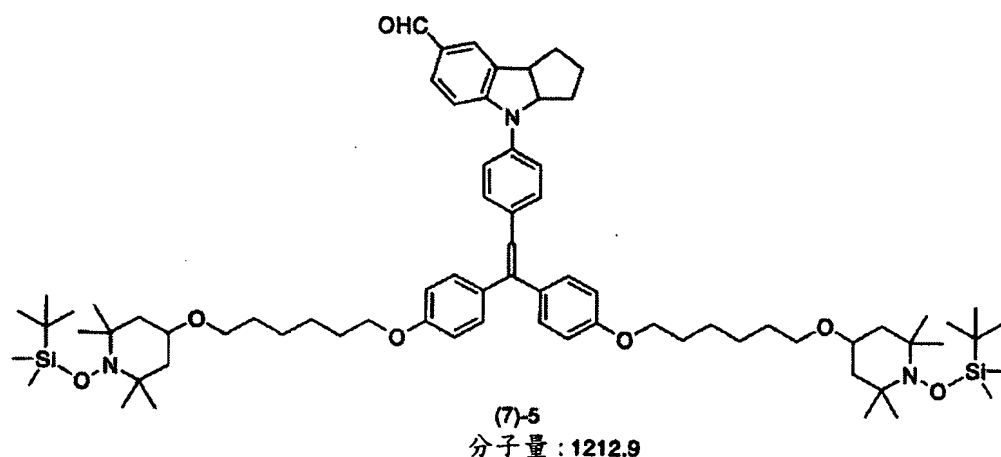
其次，如圖 12 所示那樣，將結構式 (7) -3 所示之化合物、四氫呋喃於-78℃下進行攪拌混合。於藉此而所得之混合物中添加結構式 (7) -c 所示之化合物，於-78℃下混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 10 小時。於該混合物中進一步依序添加單氯胺之飽和溶液、二乙醚及四氫呋喃、10%鹽酸水溶液，於室溫下攪拌混合 10 分鐘，藉此獲得下述結構式 (7) -4 所示之化合物（產率為 50%~60%）。

[化 25]



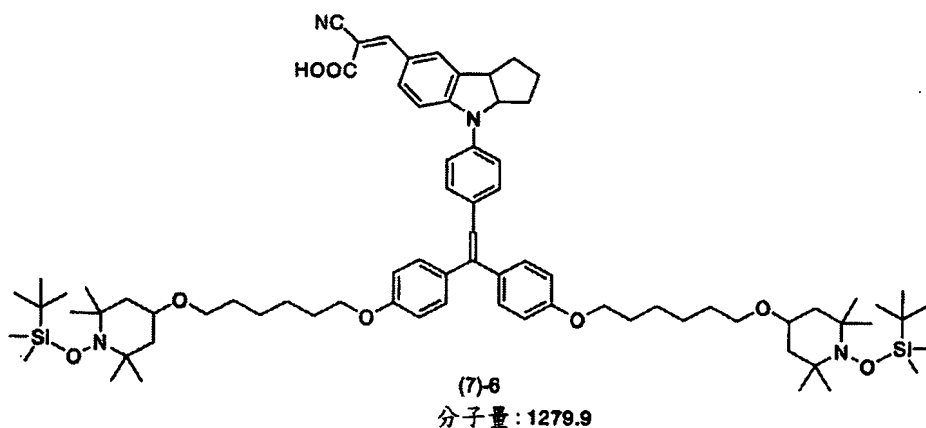
其次，如圖 13 所示那樣，將結構式 (7) -4 所示之化合物、結構式 (7) -d 所示之化合物、三（二亞苄基丙酮）二鈹（0）、第三丁醇鈉、三第三丁基磷、甲苯加以混合，使其回流一夜而獲得下述結構式 (7) -5 所示之化合物（產率為 50%~60%）。

[化 26]



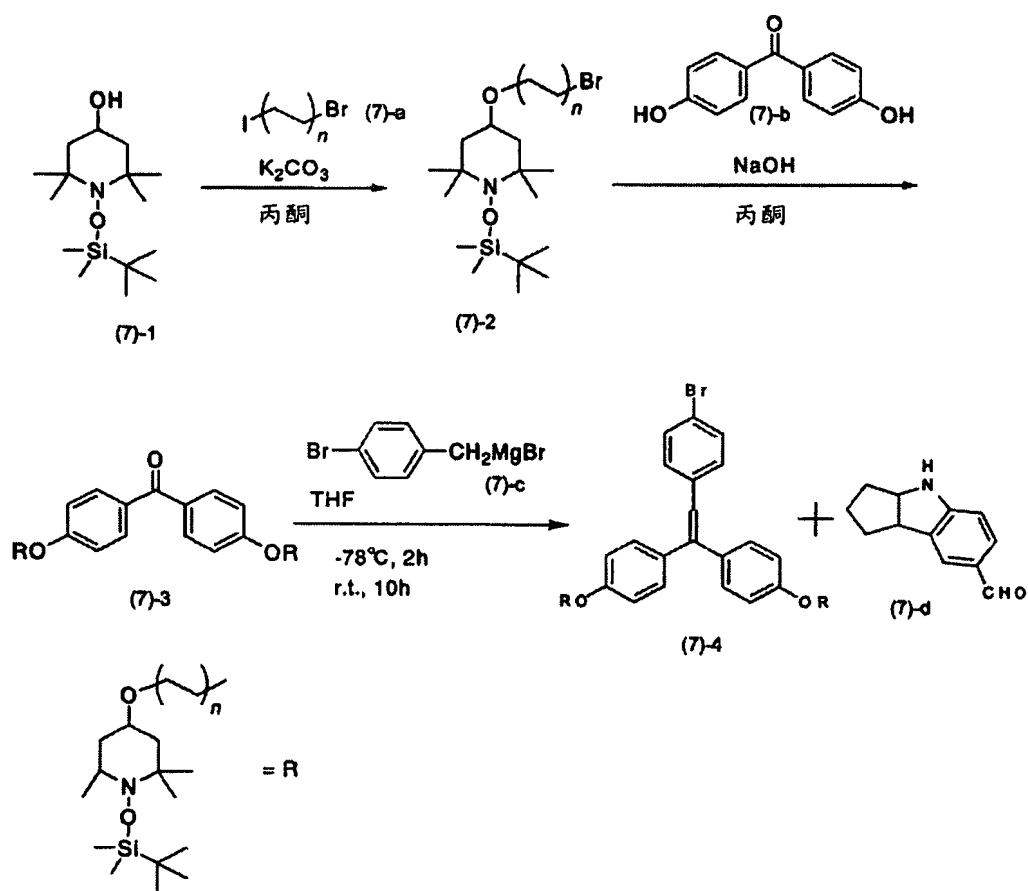
其次，如圖 14 所示那樣，將結構式 (7) -5 所示之化合物、結構式 (7) -e 所示之化合物、乙酸銨、乙酸加以混合，使其回流 3 小時而獲得下述結構式 (7) -6 所示之化合物。

[化 27]

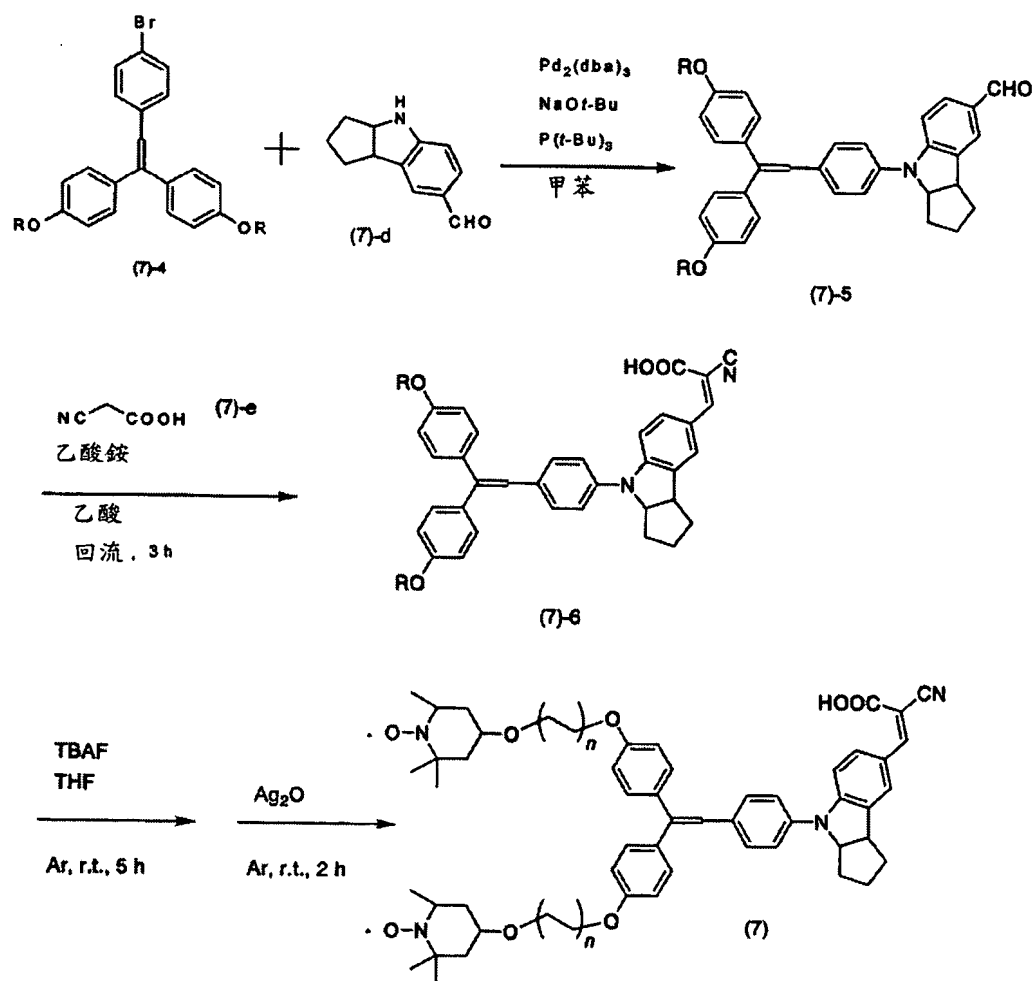


其次，如圖 15 所示那樣，將結構式 (7) -6 所示之四正丁基氟化銨、四氫呋喃於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時。於藉此而所得之混合物中進一步添加氧化銀後，於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此而獲得結構式 (7) 所示之化合物（產率為 95%~100%）。

[化 28]



[化 29]



結構式(8)所示之光吸收材料可藉由[化 30]~[化 33]以及圖 16~圖 23 所示之步驟進行製造。

首先，如圖 16 所示那樣，將結構式(8)-1 所示之化合物、二乙醚(ether)於 -78°C 下進行攪拌混合。於藉此而所得之混合物中添加第三丁基鋰，於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 1 小時。其次，於該混合物中添加 2-甲基-2-亞硝基丙烷，於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 1 小時，藉此而獲得結構式(8)-2

所示之化合物（產率為 40%~50%）。

其次，如圖 17 所示那樣，將結構式 (8) -2 所示之化合物、N,N-二甲基甲醯胺、咪唑、第三丁基二甲基氯矽烷於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (8) -3 所示之化合物（產率為 80%~90%）。

其次，如圖 18 所示那樣，將結構式 (8) -3 所示之化合物、甲苯、第三丁醇鈉、碘化銅、吡啶攪拌混合，進一步於氫氣環境下回流 5 小時，藉此獲得結構式 (8) -A 所示之化合物（產率為 50%~60%）。

如圖 19 所示那樣，將結構式 (8) -4 所示之化合物、四氯化碳、N-溴琥珀醯亞胺於室溫下攪拌混合 5 小時，藉此獲得結構式 (8) -5 所示之化合物（產率為 50%~60%）。

其次，如圖 20 所示那樣，將結構式 (8) -5 所示之化合物、二甲醚於-78℃下進行攪拌混合。於藉此而所得之混合物中添加第三丁基鋰後，於-78℃下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 1 小時。其次，於該混合物中添加硼酸三異丙酯，於-78℃下攪拌混合 2 小時，繼而於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (8) -B 所示之化合物（產率為 40%~50%）。

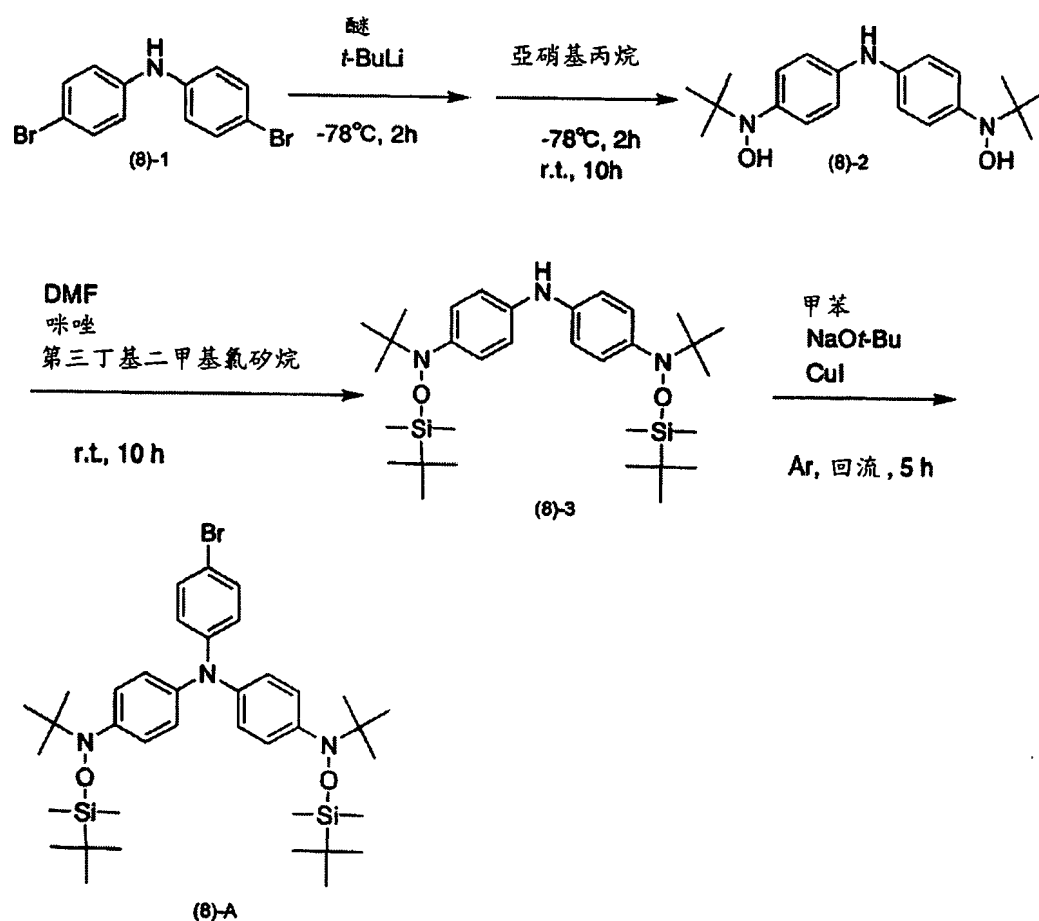
如[化 32]以及圖 21 所示那樣，將結構式 (8) -A 所示之化合物、結構式 (8) -B 所示之化合物、甲苯、第三丁醇鈉、四（三苯基膦）鈰加以混合，於氫氣環境下回流一夜而獲得結構式 (8) -C 所示之化合物。

其次，如圖 22 所示那樣，將結構式 (8) -C 所示之化

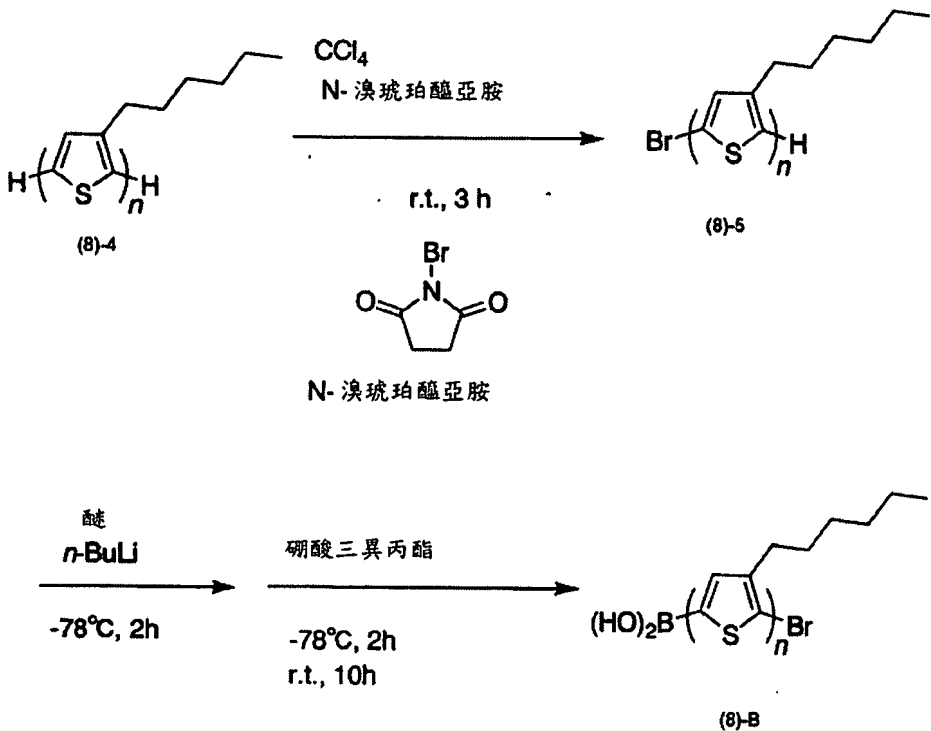
合物、2-氰基乙酸、乙腈 (AN)、哌啶、四 (三苯基膦) 鉀加以混合，於氫氣環境下回流 5 小時，藉此而獲得結構式 (8) -D 所示之化合物 (產率為 80%~90%)。

其次，如圖 23 所示那樣，將結構式 (8) -D 所示之化合物、四正丁基氟化鉍、四氫呋喃於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時。於藉此而所得之混合物中添加氧化銀，於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此獲得結構式 (8) 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

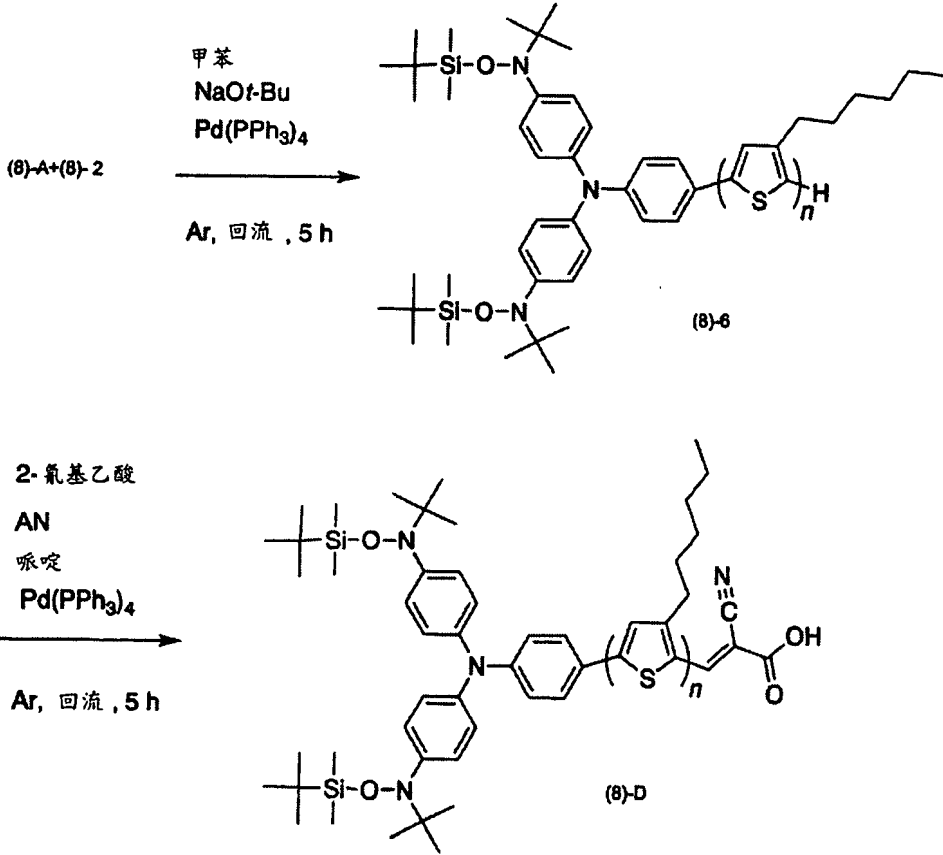
[化 30]



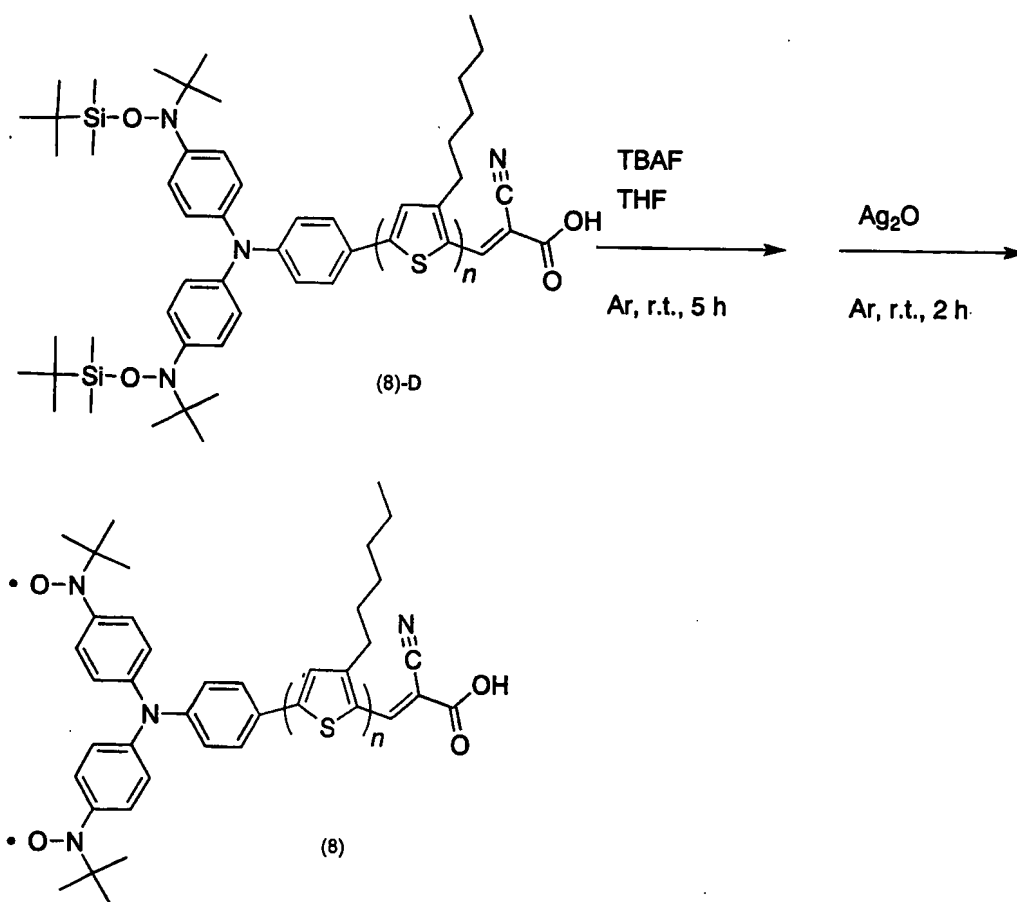
[化 31]



[化 32]



[化 33]



結構式 (11) 所示之化合物例如可藉由如下方式而製造：藉由「Journal of Molecular Catalysis A: Chemical」1995 年、第 101 卷、第 45 頁中記載之方法，使藉由「Chemistry Letters」2007 年、第 36 卷、第 6 號、第 712 頁中記載之方法而製作之被稱為量子點的微粒子與穩定自由基鍵結。

具有成為對於光吸收部位 X 之電子受體的自由基部 Y 的光吸收材料例如可以如下所示之方式進行製造。

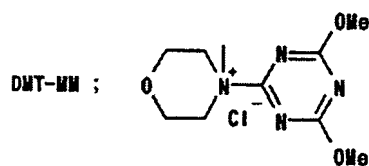
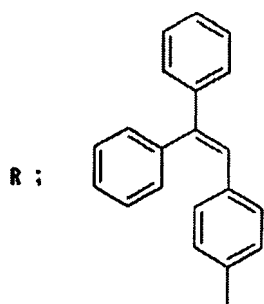
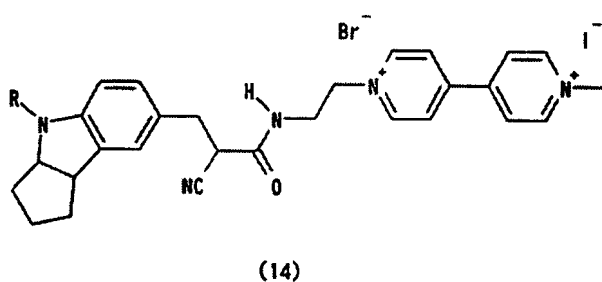
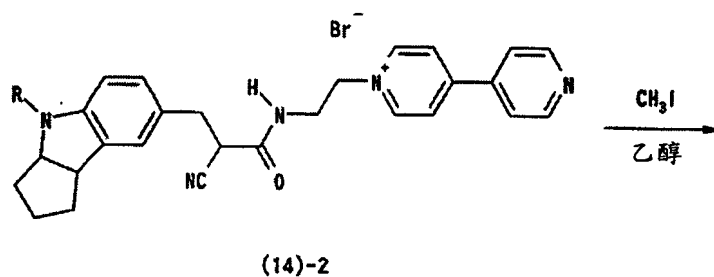
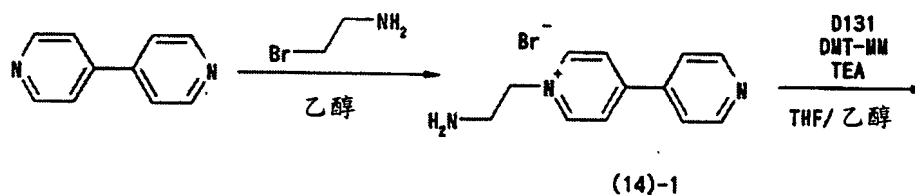
結構式 (14) 所示之光吸收材料例如可藉由下述[化 34]所示之化學反應而製造。

於該反應中，首先將 4,4-聯吡啶添加至乙醇中，進一步添加 2-溴乙基胺，將藉此而所得之溶液於 70°C 下徹夜攪拌混合，藉此獲得結構式 (14) -1 所示之化合物的黃色固體（產率為 59%）。

其次，於四氫呋喃（THF）/乙醇混合溶劑中添加結構式 (14) -1 所示之化合物與 DI31 色素，進一步添加酯縮合劑（4-（4,6-二甲氧基-1,3,5-三嗪-2-基）-4-甲基嗎啉鹽酸鹽；DMT-MM）以及鹼（三乙胺；TEA）。將藉此而所得之溶液於室溫下放置 1 小時，生成結構式 (14) -2 所示之化合物（產率為 70%）。

其次，於乙醇中添加結構式 (14) -2 所示之化合物，進一步過量添加碘甲烷。將藉此而所得之溶液於 60°C 下徹夜放置後，以水加以清洗，使生成物進一步於二乙醚中再沈澱。藉此獲得結構式 (14) 所示之光吸收材料之紅褐色固體（產率為 65%）。該結構式 (14) 所示之光吸收材料可溶於氯仿、乙腈、甲醇中，但不溶於水。結構式 (14) 所示之光吸收材料可藉由 ¹H-NMR 及 FAB-Mass 進行鑑定。

[化 34]

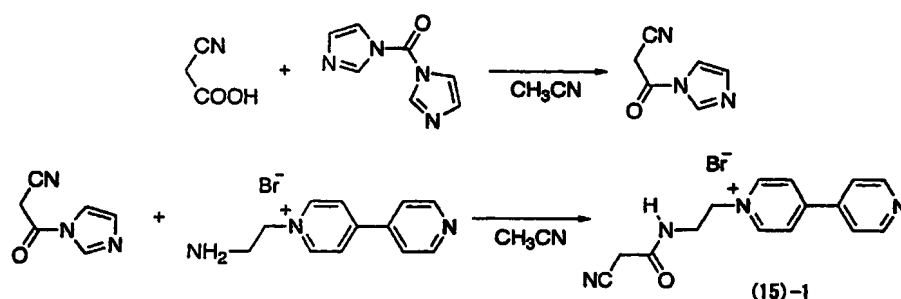


結構式 (15) 所示之光吸收材料可藉由下述[化 35]所示之化學反應而製造。

於該反應中，將氰基乙酸溶解於乙腈中，進一步添加 1-羰基二咪唑而使羧基活性化。於其中進一步添加藉由[化 30]所示之反應而合成的結構式 (14)-1 所示之紫羅鹼衍生

物，構築醯胺鍵，獲得結構式 (15) -1 所示之化合物。結構式 (15) -1 所示之化合物之生成可藉由 FAB-Mass 而進行確認。將該結構式 (15) -1 所示之化合物添加於乙醇中，進一步添加鹼與 D131 色素，藉此使結構式 (15) -1 所示之化合物與 D131 色素縮合，獲得結構式 (15) 所示之光吸收材料。

[化 35]

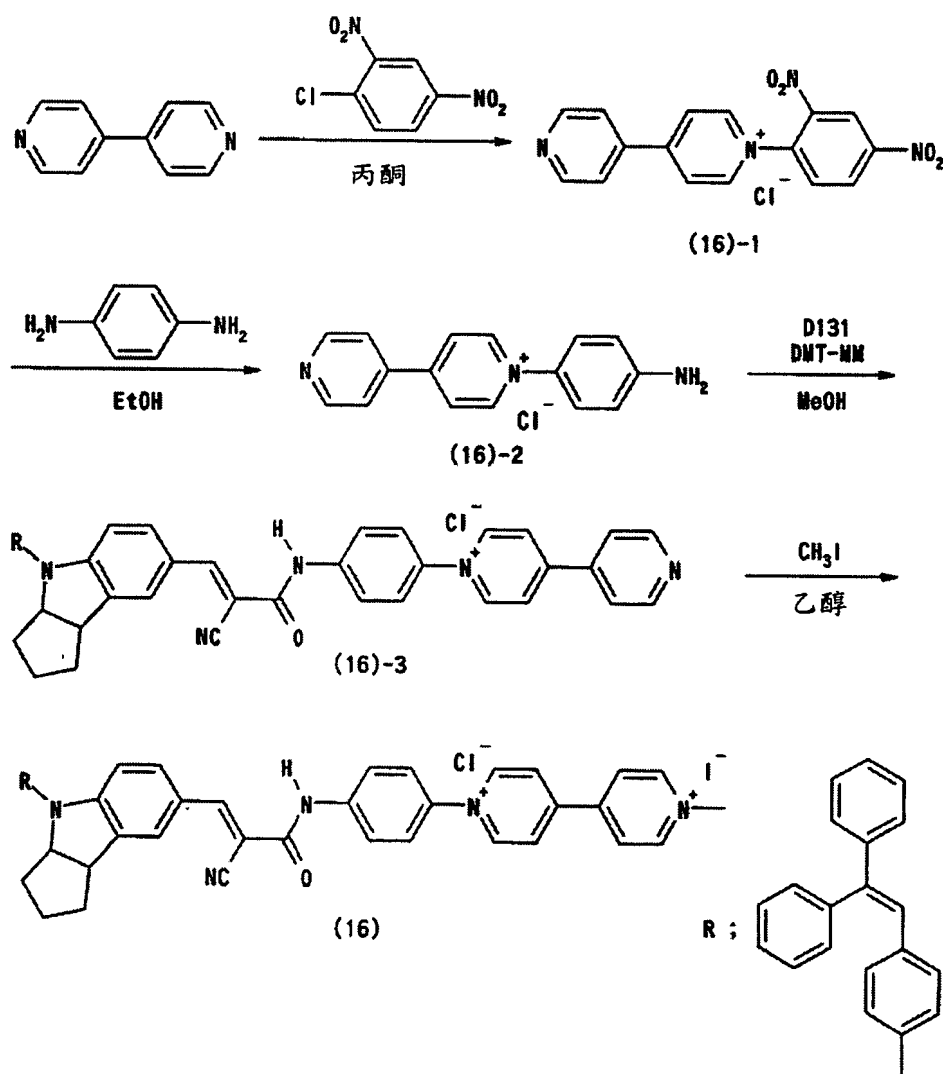


結構式 (16) 所示之光吸收材料可藉由下述[化 36]所示之化學反應而製造。

首先，於丙酮中添加 4,4'-聯吡啶與 1-氯-2,4-二硝基苯，使藉此而所得之溶液進行 12 小時之沸點回流而獲得沈澱物。藉由己烷對該沈澱物進行清洗，進一步進行真空乾燥，藉此而獲得結構式 (16) -1 所示之化合物之灰色粉末（產率為 79%）。將該結構式 (16) -1 所示之化合物與 1,4-苯二胺添加於乙醇中，使藉此而所得之溶液於氮氣環境下進行 12 小時之沸點回流。其次，自該溶液中除去溶劑，以丙酮對藉此而所得之殘渣而進行清洗，繼而進行真空乾燥，藉此而獲得結構式 (16) -2 所示之化合物之褐色粉末（產率為 92%）。將該結構式 (16) -2 所示之化合物添加

於甲醇中，於藉此而所得之溶液中進而添加縮合劑（DMT-MM）以及鹼（三乙胺（TEA））。將該溶液於室溫下放置 1 小時而獲得結構式（16）-3 所示之化合物（產率為 92%）。將結構式（16）-3 所示之化合物添加於乙醇中，於藉此而所得之溶液中進一步添加過量之碘甲烷。將該溶液徹夜加熱至 60°C 後，以水加以清洗，進一步使生成物於二乙醚中再沈澱。藉此而獲得結構式（16）所示之光吸收材料之紅褐色固體（產率為 65%）。

[化 36]

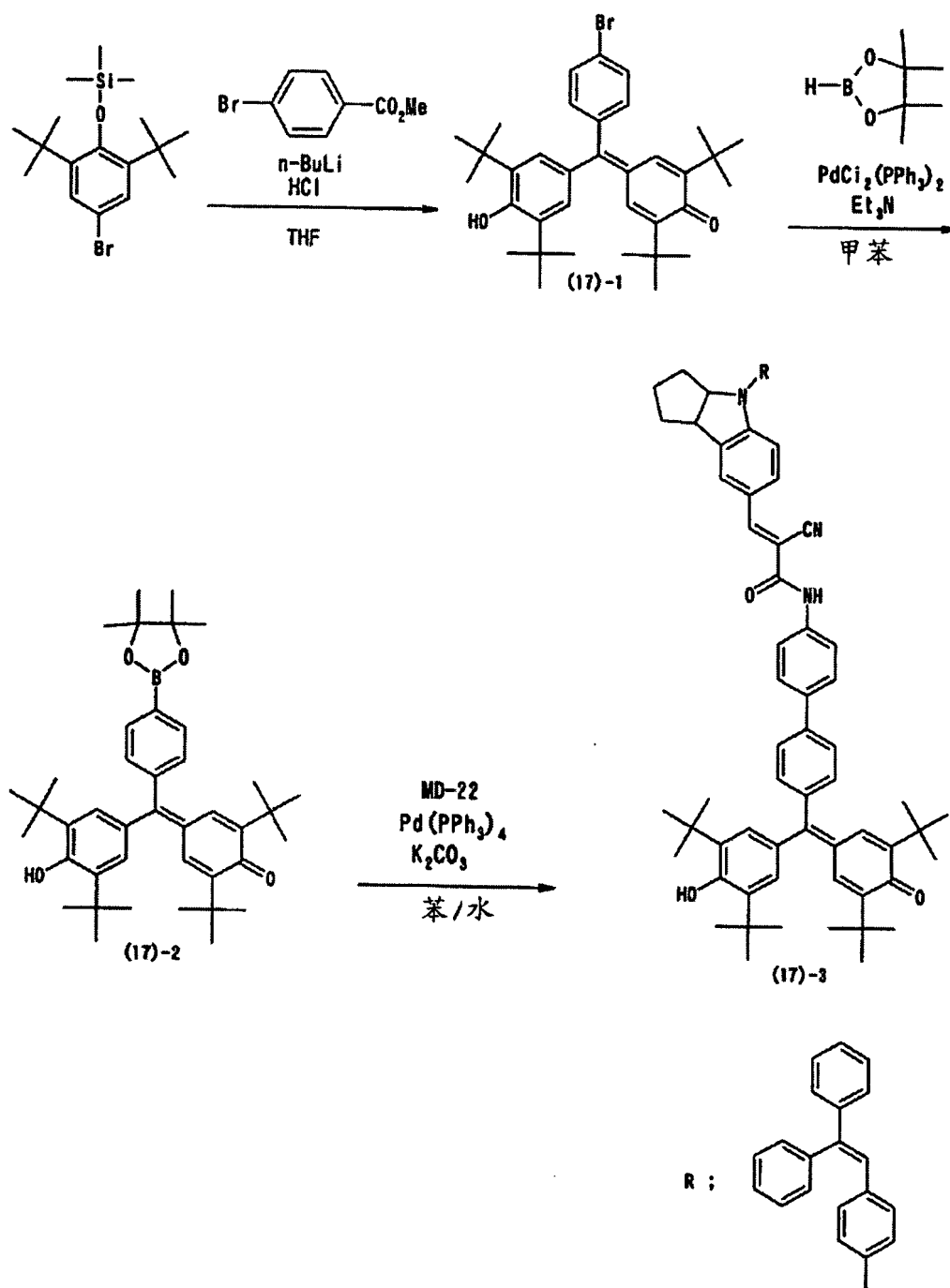


結構式 (17) 所示之光吸收材料可藉由下述[化 37]所示之化學反應而製造。

藉由 4- (甲氧基羰基) 苯基硼酸之鋰化的偶合反應，生成結構式 (17) -1 所示之化合物。繼而於結構式 (17) -1 所示之化合物中添加 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、三乙胺、4,4,5,5-四甲基及 1,3,2-二氧雜硼烷，將藉此而所得之混合物於惰性環境下、甲苯中、 80°C 下攪拌 5 小時。其次，藉由該混合物之分液以及 HPLC 純化而獲得結構式 (17) -2 所示之化合物之燈色粉末。將該結構式 (17) -2 所示之化合物與 MD-22 添加於苯/水混合溶劑中，於藉此而所得之溶解中進一步添加 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 以及 K_2CO_3 ，將該溶液於 50°C 下放置 12 小時而進行反應（鈴木偶合）。其次，藉由該溶液之分液以及 HPLC 純化，獲得結構式 (17) -3 所示之化合物之紅燈色粉末。

將該結構式 (17) -3 所示之化合物 3.15 mg 於惰性環境下添加於二氯甲烷 (3 ml、關東化學股份有限公司製造) 中，於藉此而所得之溶液中滴加氫氧化鈉飽和水溶液 (NaOH 含量為 14.4 mg、關東化學股份有限公司製造)。將該溶液於室溫下攪拌 30 分鐘，該溶液之顏色由橙色變化為深藍色。繼而於該溶液中添加鐵氰化鉀 24 mg (關東化學股份有限公司製造) 後，進一步攪拌 30 分鐘，該溶液之顏色變為褐色。其後，藉由二氯甲烷/水對該溶液進行分液萃取，藉此獲得結構式 (17) 所示之光吸收材料。

[化 37]



光吸收材料例如可應用於發光元件或太陽電池等之色素增感型等光電轉換元件中。光電轉換元件例如由用以傳輸電洞或電子等之電荷傳輸材料或導電基板等構成。

圖 1 是表示光電轉換元件中之色素增感型太陽電池 1 之一例的剖面圖。於該色素增感型太陽電池 1 中，於相互對向而配置之第一基板電極 3 與第二基板電極 11 之間積層有：由電子傳輸材料 5 所形成之層（電子傳輸層）、由光吸收材料 7 所形成之層、由電荷傳輸材料 9 所形成之層（電洞傳輸層）。

第一基板電極 3 與第二基板電極 11 中的至少一者具有透光性。第一基板電極 3 與第二基板電極 11 具有用以將電荷擷取至外部的導電性。具有透光性之基板電極可透明亦可不透明，特佳的是透明。於第二基板電極 11 由金屬箔形成之情形時，較佳的是第一基板電極 3 由具有透光性之材料形成。

第一基板電極 3 亦可具有由例如玻璃或膜等所形成之基材。於此情形時，第一基板電極 3 具有例如於基材上積層之導電層。導電層積層於基材之與電子傳輸材料 5 對向之面上。導電層由例如銦等金屬；碳；銦-錫複合氧化物、摻雜有銻之氧化錫、摻雜有氟之氧化錫等導電性金屬氧化物；上述化合物複合化而成之複合物等所形成。而且，第一基板電極 3 亦可具有：由如上所述之化合物所形成之層，以及塗佈該層之氧化矽、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁等所形成之層。第一基板電極 3 可藉由蒸鍍法、濺鍍法等乾式製程，或者浸漬法、噴霧裂解法、CVD 法等濕式製程等而形成。

於光通過第二基板電極 11 而入射至光電轉換元件內

之情形時，第一基板電極 3 亦可具有由鈦、鎳、鋅、不鏽鋼等之金屬箔所形成之膜。

第二基板電極 11 發揮作為光電轉換元件之負極的功能。第二基板電極 11 例如可僅由金屬而形成。第二基板電極 11 亦可具有：膜、於該膜上積層之導電層。該導電層與由電荷傳輸材料 9 所形成之層相接。

第二基板電極 11 之導電層例如由與第一基板電極 3 之導電層相同之材料而形成。第二基板電極 11 之導電層例如由鉑、金、銀、銅、鋁、銻、銻等金屬；石墨、奈米碳管、承載有鉑之碳等碳材料；銻-錫複合氧化物、摻雜有銻之氧化錫、摻雜有氟之氧化錫等導電性金屬氧化物；聚乙烯二氧噻吩、聚吡咯、聚苯胺等導電性高分子等而形成。特別是於電荷傳輸材料 9 為電解質溶液之情形時，較佳的是第二基板電極 11 由鉑、石墨、聚乙烯二氧噻吩等而形成。

第一基板電極 3 以及第二基板電極 11 之表面電阻越低越好。第一基板電極 3 以及第二基板電極 11 之表面電阻較佳的是 $200 \Omega/\square$ 以下，若為 $50 \Omega/\square$ 以下則更佳。第一基板電極 3 以及第二基板電極 11 之表面電阻之範圍的下限並無特別之限制，通常為 $0.1 \Omega/\square$ 。

第一基板電極 3 以及第二基板電極 11 中至少一者透光率越高越好。透光率高之基板電極的透光率較佳為 50% 以上，若為 80% 以上更佳。

較佳的是第一基板電極 3 以及第二基板電極 11 中之導電層的厚度為 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 之範圍內。若為該範圍

內，則容易形成均勻厚度之導電層，進一步可維持導電層之高透光性。

電子傳輸材料 5 若為以電子為載子之材料則並無特別之限制。可作為電子傳輸材料 5 而使用之半導體材料可列舉：Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Cr 等金屬元素之氧化物； SrTiO_3 、 CaTiO_3 等具有鈣鈦礦結構之金屬氧化物； CdS 、 ZnS 、 In_2S_3 、 PbS 、 Mo_2S 、 WS_2 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 ZnCdS_2 、 Cu_2S 等硫化物； CdSe 、 In_2Se_3 、 WSe_2 、 HgS 、 PbSe 、 CdTe 等金屬硫屬化合物； GaAs 、 Si 、 Se 、 Cd_2P_3 、 Zn_2P_3 、 InP 、 AgBr 、 PbI_2 、 HgI_2 、 BiI_3 等。

電子傳輸材料 5 亦可為包含選自如上所述之半導體材料的至少一種以上的複合物。此種複合物例如可列舉 CdS/TiO_2 、 CdS/AgI 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ 、 CdS/ZnO 、 CdS/HgS 、 CdS/PbS 、 ZnO/ZnS 、 ZnO/ZnSe 、 CdS/HgS 、 CdS/CdSe 、 CdS/Te 、 CdSe/Te 、 ZnS/CdSe 、 ZnSe/CdSe 、 CdS/ZnS 、 $\text{TiO}_2/\text{Cd}_3\text{P}_2$ 、 $\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{CdZnS}$ 、 $\text{CdS}/\text{HgS}/\text{CdS}$ 等。

電子傳輸材料 5 亦可為可藉由摻雜而成為 n 型半導體的聚噻吩或聚苯胺等導電性高分子或者具有氧化還原之支鏈的氧化還原聚合物或者 C_{60} 等。

電子傳輸材料 5 亦可為如日本專利特開 2008-280400 號公報中所揭示之聚自由基化合物，所述聚自由基化合物為 n 型半導體且顯示出穩定之氧化還原舉動。

例如，於電子傳輸材料 5 為半導體材料之情形時，光

吸收材料之分子密度相對於光電轉換元件之投影面積，自輸出特性之觀點考慮，雖因光吸收材料 7 之光吸收效率而異，但較佳為 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 之範圍內。於光吸收材料 7 之密度大於所述範圍之情形時，光吸收材料 7 之量相對於入射光而言過多，因此不發揮作用之光吸收材料 7 之量變多。相反，於光吸收材料 7 之密度小於所述範圍之情形時，變為充分量之光並不被光吸收材料 7 所吸收。然而，於光電轉換元件整體具有透光性之所謂透視型元件之情形時，亦可對應光電轉換元件所需之透光率而減低光吸收材料 7 之密度或絕對量。而且，若由電子傳輸材料 5 所形成之層為多孔質、且其有效面積相對於投影面積之比例為 1 以上，則尤其可提高光電轉換元件之光電轉換效率。由電子傳輸材料 5 所形成之層的有效面積相對於投影面積之比例的上限並無特別之限制，較佳的是 100 萬以下。

電荷傳輸材料（電洞傳輸材料）9 可列舉生成氧化還原對之物質。此種電荷傳輸材料 9 多數情況下通常使用碘（ I/I_3^- ），但並不限定於此。

例如電荷傳輸材料 9 亦可為如日本專利特開 2003-100360 號公報所揭示那樣的穩定地氧化還原之自由基化合物。於此情形時，特別是若光吸收材料 7 之自由基部位 Y 為電子供體，則促進被氧化之自由基部位 Y 的還原反應，可以快速地還原該被氧化之自由基部位 Y，因此較佳。

電荷傳輸材料 9 亦可為電解質溶液。於電荷傳輸材料

9 中，用以溶解電解質之溶劑較佳的是可溶解氧化還原系構成物質的離子傳導性優異的化合物。溶劑可為水性溶劑、有機溶劑之任意種，但為了使氧化還原系構成物質於電解質溶液中更加穩定化，較佳的是有機溶劑。有機溶劑例如可列舉碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物；乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁內酯等酯化合物；二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二噁矽烷、四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃等醚化合物；3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯啉酮等雜環化合物；乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物；環丁砜、二甲基亞砜、二甲基甲醯胺等非質子性極性化合物等。該些溶劑可僅使用一種或者併用兩種以上。作為有機溶劑，特佳的是使用碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物； γ -丁內酯、3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯啉酮等雜環化合物；乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物；乙二醇、聚乙二醇、聚乙烯等多元醇化合物等。電荷傳輸材料 9 亦可藉由含有油質凝膠系、聚偏二氟乙烯系高分子化合物等高分子基質、液晶凝膠、胺基酸衍生物等低分子、二氧化矽粒子等無機粒子等而凝膠化。

於電荷傳輸材料 9 包含揮發性成分之情形時，有效的是密封電荷傳輸材料 9。而且，若可藉由摻雜而成為 p 型半導體，則電荷傳輸材料 9 亦可為聚噻吩或聚苯胺等導電性高分子、或者具有可容易地氧化還原之支鏈的聚合物等。於此情形時，以電荷傳輸材料 9 所形成之層成為固體

或凝膠狀態而抑制液體漏出，因此可經長時間地高地維持光電轉換元件之光電轉換效率。

較佳的是調整自由基部位 Y 之氧化還原電位與電洞傳輸材料或電子傳輸材料之氧化還原電位以使電荷分離順利地進行。例如於光吸收材料 7 之自由基部位 Y 為電子供體之情形時，電洞傳輸材料 9 之氧化還原電位低於自由基部位 Y 之氧化還原電位時，可使光吸收材料 7 之電荷分離更順利地進行。此種電位之調整，例如於自由基部位 Y 之結構為如本說明書中所例示之結構之情形時，可藉由於該些自由基部位 Y 導入官能基等使自由基部位 Y 之分子結構變化，而比較容易地達成。

於以此種方式構成之光電轉換元件中，於光吸收部位 X 吸收光而產生之光電轉換過程中，由於自由基部位 Y 而促進光吸收部位 X 之氧化或還原反應，產生高速之電荷分離，且抑制電荷之再結合。因此，光電轉換元件之光電轉換變高。

即，於自由基部位 Y 為對於光吸收部位 X 之電子供體之情形時，如圖 2 (a) 所示，於光吸收部位 X 吸收光而產生之光電轉換過程中，由於電洞自被激發之光吸收部位 X 向自由基部位 Y 移動，而促進光吸收部位 X 之還原反應。由於電洞向自由基部位 Y 移動而將該自由基部位 Y 氧化。繼而，自由基部位 Y 被還原且電洞從自由基部位 Y 向電洞傳輸層移動。另一方面，由於電子自被還原之光吸收部位 X 向電子傳輸層移動，而將光吸收部位 X 氧化。藉此而促

進電荷分離且抑制電荷之再結合。於自由基部位 Y 為對於光吸收部位 X 之電子受體之情形時，如圖 2 (b) 所示，於光吸收部位 X 吸收光而產生之光電轉換過程中，由於電子自被激發之光吸收部位 X 向自由基部位 Y 移動，而促進光吸收部位 X 之氧化反應。由於電子向自由基部位 Y 移動而將該自由基部位 Y 還原。繼而，自由基部位 Y 被氧化且電子從自由基部位 Y 向電子傳輸層移動。另一方面，由於電洞自被氧化之光吸收部位 X 向電洞傳輸層移動，而將光吸收部位 X 還原。藉此促進電荷分離且抑制電荷之再結合。另外，圖 3 表示先前例。

而且，於光電轉換元件內，由於光或熱之作用而產生惡性自由基（-C-、-O-等）之情形時，光吸收材料可發揮與 HALS（光穩定劑）同樣之作用。於此情形時，可消去惡性自由基，抑制光吸收材料之劣化。因此，可提高光電轉換元件之耐久性，經長期維持光電轉換元件之高的特性。

[實例]

以下，藉由實例對本發明加以具體之說明。然而本發明並不限定於實例。

（實例 1～實例 3）

<光吸收材料之合成>

（以（6）所示之光吸收材料之製造）

如圖 4 所示，將結構式（6）-1 所示之化合物（30 mmol（10.2 g）1 eq）與二乙醚（ether）（0.2 M（150 ml））於-78℃下進行攪拌混合，於所得之溶液中添加第三丁基鋰（0.27

mol (170 ml, $d=1.6$ M) 9 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時以及於室溫下攪拌混合 1 小時，其次於該溶液中添加 2-甲基-2-亞硝基丙烷 (90 mmol (7.84 g) 3 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時以及於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (6) -2 所示之化合物 (產率為 40%~50%)。

其次，如圖 5 所示，將結構式 (6) -2 所示之化合物 (10 mmol (3.56 g) 1 eq)、DMF (0.7 M (14.3 ml))、咪唑 (30 mmol (2.10 g) 3 eq)、第三丁基二甲基氯矽烷 (12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq) 於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (6) -3 所示之化合物 (產率為 80%~90%)。

其次，如圖 6 所示，將結構式 (6) -3 所示之化合物 (5 mmol (2.92 g) 1 eq)、四氫呋喃 (0.3 M (16.7 ml)) 於 -78°C 下攪拌混合，於所得之溶液中添加結構式 (6) -a 所示之化合物 (15 mol (4.11 g) 1.5 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時以及於室溫下攪拌混合 10 小時，其次於該溶液中進一步添加飽和之單氯胺 (2 ml) 以及二乙醚 (50 ml)、四氫呋喃 (50 ml)、10% 鹽酸水溶液 (20 ml)，於室溫下攪拌混合 10 分鐘，藉此獲得結構式 (6) -4 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 7 所示，將結構式 (6) -4 所示之化合物 (2 mmol (1.48 g) 1 eq)、結構式 (6) -b 所示之化合物 (3 mol (562 mg) 1.5 eq)、三(二亞苄基丙酮)二鈹(0) (0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq)、第三丁醇鈉 (3 mol (288 mg) 1.5 eq)、三第三丁基磷 (0.06 mol (12 mg) 0.03 eq)、甲

苯 (0.3 M (6.7 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流一夜，藉此獲得結構式 (6) -5 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 8 所示，將結構式 (6) -5 所示之化合物 (1 mmol (844 mg) 1 eq)、結構式 (6) -c 所示之化合物 (1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq)、乙酸銨 (0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq)、乙酸 (0.1 M (10 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流 1 小時，藉此獲得結構式 (6) -6 所示之化合物 (產率為 80%~90%)。

其次，如圖 9 所示，將結構式 (6) -6 所示之化合物 (1 mmol (911 mg) 1 eq)、TBAF (20 mmol (5.23 g) 20 eq)、THF (50 mM (20 ml)) 於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時，於所得之溶液中添加氧化銀 (10 mol (2.31 g) 10 eq)，於氫氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此獲得結構式 (6) 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

(以 (7) 所示之光吸收材料之製造)

如圖 10 所示，將結構式 (7) -1 所示之化合物 (0.1 mol (28.8 g) 1 eq)、結構式 (7) -a 所示之化合物 (0.125 mol (36.4 g) 1.25 eq)、碳酸鉀 (0.15 mol (20.7 g) 1.5 eq)、丙酮 (0.7 M (142 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流一夜，藉此獲得結構式 (7) -2 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

其次，如圖 11 所示，將結構式 (7) -2 所示之化合物 (0.1 mol (45.1 g) 1 eq)、結構式 (7) -b 所示之化合物 (0.04

mol (8.59 g) 0.4 eq)、氫氧化鈉 (0.3 mol (41.4 g) 3 eq)、丙酮 (0.7 M (142 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流一夜，藉此獲得結構式 (7) -3 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

其次，如圖 12 所示，將結構式 (7) -3 所示之化合物 (5 mmol (4.77 g) 1 eq)、四氫呋喃 (0.3 M (16.7 ml)) 於 -78°C 下進行攪拌混合，於所得之溶液中進一步添加結構式 (7) -c 所示之化合物 (15 mol (4.11 g) 1.5 eq)，於 -78°C 下混合 2 小時，繼而將該溶液於室溫下攪拌混合 10 小時，進一步於該溶液中添加單氯胺之飽和溶液 (2 ml) 以及二乙醚 (50 ml)、四氫呋喃 (50 ml)、10% 鹽酸水溶液 (20 ml) 而於室溫下攪拌混合 10 分鐘，藉此獲得結構式 (7) -4 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 13 所示，將結構式 (7) -4 所示之化合物 (2 mmol (2.21 g) 1 eq)、結構式 (7) -d 所示之化合物 (3 mol (562 mg) 1.5 eq)、三(二亞苄基丙酮)二鈮(0) (0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq)、第三丁醇鈉 (3 mol (288 mg) 1.5 eq)、三第三丁基膦 (0.06 mol (12 mg) 0.03 eq)、甲苯 (0.3 M (6.7 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流一夜，藉此獲得結構式 (7) -5 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 14 所示，將結構式 (7) -5 所示之化合物 (1 mmol (1.21 g) 1 eq)、結構式 (7) -e 所示之化合物 (1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq)、乙酸銨 (0.33 mol (25.7 mg) 0.33

eq)、乙酸 (0.1 M (10 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流 3 小時，藉此獲得結構式 (7) -6 所示之化合物。

其次，如圖 15 所示，將結構式 (7) -6 所示之化合物 (1 mmol (1.28 g) 1 eq)、TBAF (20 mmol (5.23 g) 20 eq)、THF (50 mM (20 ml)) 於氬氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時後，添加氧化銀 (10 mol (2.31 g) 10 eq) 於氬氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此獲得結構式 (7) 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

(以 (8) 所示之光吸收材料之製造)

如圖 16 所示，將結構式 (8) -1 所示之化合物 (30 mmol (9.81 g) 1 eq)、二乙醚 (ether) 於 -78°C 下進行攪拌混合，於所得之溶液中進一步添加第三丁基鋰 (0.27 mol (170 ml, d=1.6 M) 9 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時以及於室溫下攪拌混合 1 小時，其次，於該溶液中添加 2-甲基-2-亞硝基丙烷 (90 mmol (7.84 g) 3 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而將該溶液於室溫下攪拌混合 1 小時，藉此獲得結構式 (8) -2 所示之化合物 (產率為 40%~50%)。

其次，如圖 17 所示，將結構式 (8) -2 所示之化合物 (10 mmol (5.72 g) 1 eq)、DMF (0.7 M (14.3 ml))、咪唑 (30 mmol (2.10 g) 3 eq)、第三丁基二甲基氯矽烷 (12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq) 於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (8) -3 所示之化合物 (產率為 80%~90%)。

其次，如圖 18 所示，將結構式 (8) -3 所示之化合物 (10 mmol (5.72 g) 1 eq)、甲苯 (0.7 M (14.3 ml))、第

三丁醇鈉 (12.5 mol (1.20 g) 1.25 eq)、碘化銅 (1 mmol (0.19 g) 0.1 eq)、哌啶 (1.0 mol (85 mg) 0.01 eq) 攪拌混合，使所得之溶液於氫氣環境下回流 5 小時，藉此獲得結構式 (8) -A 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

而且，如圖 19 所示，將結構式 (8) -4 所示之化合物 (0.1 mol (16.8 g) 1 eq)、四氯化碳 (1 M (100 ml))、N-溴琥珀醯亞胺 (0.1 mol (17.8 g) 1 eq) 於室溫下攪拌混合 3 小時，藉此獲得結構式 (8) -5 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 20 所示，將結構式 (8) -5 所示之化合物 (50 mmol (12.3 g) 1 eq)、二甲醚 (0.4 M (125 ml)) 於 -78°C 下攪拌混合，於所得之溶液中添加第三丁基鋰 (125 mmol (80 ml, d=1.6 M) 2.5 eq) 而於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而將該溶液於室溫下攪拌混合 1 小時，其次於該溶液中添加硼酸三異丙酯 (75 mmol (14.1 g) 1.5 eq) 而於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而將該溶液於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (8) -B 所示之化合物 (產率為 40%~50%)。

其次，如[化 32]以及圖 21 所示，將結構式 (8) -A 所示之化合物 (2 mmol (1.45 g) 1 eq)、結構式 (8) -B 所示之化合物 (3 mmol (0.873 g) 1.5 eq)、甲苯 (0.3 M (6.7 ml))、第三丁醇鈉 (3 mol (288 mg) 1.5 eq)、四 (三苯基膦) 鈰加以混合，使所得之溶液於氫氣環境下回流一夜，藉此獲得結構式 (8) -C 所示之化合物。

其次，如圖 22 所示，將結構式 (8) -C 所示之化合物 (1 mmol (0.814 g) 1 eq)、2-氰基乙酸 (1.2 mmol (0.102 g) 1.2 eq)、AN (0.3 M (6.7 ml))、哌啶 (0.03 mmol (2.5 mg) 0.03 eq)、四 (三苯基膦) 鈰 (0.01 mmol (12.6 mg) 0.01 eq) 加以混合，使所得之溶液於氬氣環境下回流 5 小時，藉此獲得結構式 (8) -D 所示之化合物 (產率為 80% ~ 90%)。

其次，如圖 23 所示，將結構式 (8) -D 所示之化合物 (1 mmol (909 mg) 1 eq)、TBAF (20 mmol (5.23 g) 20 eq)、THF (50 mM (20 ml)) 於氬氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時，於所得之溶液中添加氧化銀 (10 mmol (2.31 g) 10 eq)，於氬氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此獲得結構式 (8) 所示之化合物 (產率為 95% ~ 100%)。

＜光電轉換元件 (色素增感型太陽電池) 之製作＞

使平均一次粒徑為 20 nm 之高純度氧化鈦粉末分散於乙基纖維素中，藉此獲得絲網印刷用糊劑。

於厚度為 1 mm 之導電性玻璃基板 (摻氟氧化錫、表面電阻為 $100 \Omega/\square$) 上，利用濺鍍而形成厚度為 10 nm 之氧化鈦膜，藉此製作第一基板電極。於該第一基板電極上塗佈所述絲網印刷用糊劑後，加以乾燥，藉此形成乾燥皮膜。將該乾燥皮膜於空氣中、 500°C 下煅燒 30 分鐘。藉此於第一基板電極上形成厚度為 $1.5 \mu\text{m}$ 之多孔質氧化鈦膜。

於該多孔質氧化鈦膜上，塗佈濃度為 0.04 mol/dm^3 之

四氯化鈦水溶液後，將多孔質氧化鈦膜於 70°C 下加熱 30 分鐘，其次以蒸餾水清洗該多孔質氧化鈦膜後進行風乾。藉此於第一基板電極上形成電子傳輸層。

分別調製含有結構式(6)所示之光吸收材料的二甲基甲醯胺溶液、含有結構式(7)所示之光吸收材料的二甲基甲醯胺溶液、以及含有結構式(8)所示之光吸收材料的二甲基甲醯胺溶液。使各溶液中之光吸收材料的濃度為 0.2 mM。

將電子傳輸層與第一基板電極一同浸漬於上述含有光吸收材料之二甲基甲醯胺溶液中，於該狀態下將電子傳輸層與第一基板電極一同於室溫下、暗處下靜置 24 小時。繼而，用溶劑對該電子傳輸層進行清洗。

於導電性玻璃基板（日本板硝子製造、摻氟 SnO_2 、表面電阻： $10\Omega/\square$ ）之表面上，藉由氯鉑酸之熱還原而形成鉑膜，藉此獲得第二基板電極。

使第一基板電極與第二基板電極以於兩者之間配置電子傳輸層之方式對向。於該第一基板電極與第二基板電極之間，以除去一邊而包圍電子傳輸層之方式配置密封材料（熱熔融性接著劑、Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. 製造之商品名 BYNEL）。於該狀態下對第一基板電極與第二基板電極一面進行加熱一面進行加壓，藉此而經由密封材料而將兩者貼合。

於乙腈中，以 0.01 mol/dm^3 之濃度溶解 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基、以 0.1 mol/dm^3 之濃度溶解過氯酸鋰、

以 0.025 mol/dm^3 之濃度溶解 N-甲基苯并咪唑，調製電解質溶液。於第一基板電極與第二基板電極之間，自未以密封材料堵塞之間隙注入所述電解質電解液。繼而，將未以密封材料堵塞之間隙用紫外線硬化樹脂加以堵塞。藉此獲得受光面積為 1 cm^2 之光電轉換元件。

（比較例 1）

並不使用結構式（6）～結構式（8）所示之光吸收材料，而是使用三菱製紙股份有限公司製造之 D131 色素代替該光吸收材料。除此之外，以與實例 1 之情況相同之方法及條件而製作光電轉換元件。

（評價）

測定對各實例及比較例中所得之光電轉換元件照射照度為 200 Lx 之光之情形時的光電轉換元件之電流-電位特性，導出最大輸出 P_{max} (W/cm^2)。將比較例 1 之最大輸出 P_{max} 設為 100 而對其結果進行標準化，示於下述表 1。

[表 1]

	光吸收材料	標準化特性
實例 1	結構式（6）	115
實例 2	結構式（7）	110
實例 3	結構式（8）	120
比較例	D131	100

（實例 4）

於厚度為 1 mm 之導電性玻璃基板（旭硝子股份有限

公司製造、表面電阻為 $10\Omega/\square$) 上形成摻氟 SnO_2 層，藉此獲得第一基板電極。

於 5 ml 之 N,N-二甲基甲醯胺中添加結構式 (14) 所示之光吸收材料 10 mg 而使其溶解，將所得之溶液藉由滴鑄法塗佈於第一基板電極上，藉此形成厚度為 50 nm 之光吸收材料之膜。對該第一基板電極上之光吸收材料之膜，僅削去其外緣部分。於第一基板電極上的光吸收材料之膜的被部分削去的位置，以圍住光吸收材料之膜的殘存部分的方式配置密封材料（熱熔融性接著劑、Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd. 製造之商品名 BYNEL）。另外，藉由金剛石鑽機開注入用孔，所述注入用孔貫通第一基板電極與光吸收材料之膜的中央部分。

準備鉑板作為第二基板電極。使該第二基板電極與第一基板電極以於兩者之間配置光吸收材料膜之方式對向，用密封材料包圍兩者之間的空間。繼而，對第一基板電極與第二基板電極一面進行加熱一面進行加壓，藉此而經由密封材料而將兩者貼合。

於 1 ml 之乙腈中分別添加 0.1 莫耳之 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (TEMPO) 與 1.6 莫耳之 N-甲基苯并咪唑而使其溶解，藉此調製電解質溶液。將該電解質溶液自注入用孔而注入至第二基板電極與光吸收材料之膜之間的空間後，用紫外線硬化性樹脂堵塞注入用孔。藉此而獲得光電轉換元件。

該光電轉換元件於光照射下的開路電壓為 480 mV，若

阻斷光則輸出電壓漸漸地向 0 mV 會聚。另外，若再次進行光照射，則開路電壓向 480 mV 會聚。反覆穩定地表現出該光響應舉動。

(實例 5～實例 7)

於實例 5 中使用結構式 (15) 所示之光吸收材料、於實例 6 中使用結構式 (16) 所示之光吸收材料、於實例 7 中使用結構式 (17) 所示之光吸收材料來代替結構式 (14) 所示之光吸收材料。除此之外，以與實例 4 相同之方法及條件而製作光電轉換元件。

以與實例 4 同樣之方式測定該光電轉換元件之開路電壓，於實例 5 中為 430 mV、於實例 6 中為 410 mV、於實例 7 中為 380 mV，且分別與實例 4 同樣地表現出反覆且穩定之光響應舉動。

(比較例 2)

於 5 ml 之 N,N-二甲基甲醯胺中添加三菱製紙股份有限公司製造之 D131 色素 5 mg 以及紫羅鹼 5 mg 而使其溶解，藉由滴鑄法將所得之溶液塗佈於第一基板電極上，藉此形成厚度為 50 nm 之膜。並未形成如實例 4 中那樣的光吸收材料之膜。除此之外，以與實例 4 相同之方法及條件而製作光電轉換元件。

該光電轉換元件於光照射下的開路電壓為 90 mV，若阻斷光則輸出電壓漸漸地向 0 mV 會聚。另外，若再次進行光照射，則開路電壓向 90 mV 會聚。反覆穩定地表現出該光響應舉動。

(比較例 3)

於 5 ml 之 N,N-二甲基甲醯胺中添加三菱製紙股份有限公司製造之 D131 色素 5 mg 以及加爾萬氧基 5 mg 而使其溶解，藉由滴鑄法將所得之溶液塗佈於第一基板電極上，藉此形成厚度為 50 nm 之膜。並未形成如實例 4 中那樣的光吸收材料之膜。除此之外，以與實例 4 相同之方法及條件而製作光電轉換元件。

該光電轉換元件於光照射下的開路電壓為 40 mV，若阻斷光則輸出電壓漸漸地向 0 mV 會聚。另外，若再次進行光照射，則開路電壓向 40 mV 會聚。反覆穩定地表現出該光響應舉動。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示本發明之一實施形態的光電轉換元件的剖面圖。

圖 2 (a) 及圖 2 (b) 是表示所述實施形態之動作的概略圖。

圖 3 是表示先前之光電轉換元件之動作的概略圖。

圖 4 是表示結構式 (6) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 5 是表示結構式 (6) 所示之光吸收材料之製造步驟

的說明圖。

圖 6 是表示結構式 (6) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 7 是表示結構式 (6) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 8 是表示結構式 (6) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 9 是表示結構式 (6) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 10 是表示結構式 (7) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 11 是表示結構式 (7) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 12 是表示結構式 (7) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 13 是表示結構式 (7) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 14 是表示結構式 (7) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 15 是表示結構式 (7) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 16 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 17 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步

驟的說明圖。

圖 18 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 19 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 20 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 21 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 22 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

圖 23 是表示結構式 (8) 所示之光吸收材料之製造步驟的說明圖。

【主要元件符號說明】

1：色素增感型太陽電池

3：第一基板電極

5：電子傳輸材料

7：光吸收材料

9：電荷傳輸材料

11：第二基板電極

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99116307

※申請日期：99.5.21

※IPC 分類：G9K 3/00 (2006.01)

H01M 14/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光吸收材料以及光電轉換元件

LIGHT ABSORPTION MATERIAL AND
PHOTOELECTRIC CONVERSION DEVICE

二、中文發明摘要：

本發明提供一種可藉由應用於光電轉換元件中而發揮高的光電轉換效率的光吸收材料。本發明之光吸收材料具有下述式(1)所表示之結構：

X-Y... (1)

X表示光吸收部位，Y表示於氧化狀態或還原狀態之至少一種狀態下成為自由基且可反覆氧化還原之自由基部位。

三、英文發明摘要：

This invention provides a light absorption material for a photoelectric conversion device to achieve high photoelectric conversion efficiency. The light absorption material of this invention includes following structure represented by following formula (1) :

X-Y... (1)

X represents a light absorption portion, Y represents a radical group portion which can become a radical group in at least one condition of oxidation condition and reduction condition, and the redox of the radical group portion can be repeated.

七、申請專利範圍：

1. 一種光吸收材料，其具有下述式(1)所表示之結構：



X 表示光吸收部位，Y 表示於氧化狀態或還原狀態之至少一種狀態下成為自由基且可反覆氧化還原之自由部位。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收材料，其中，所述式(1)中之 Y 是對於 X 之電子供體。

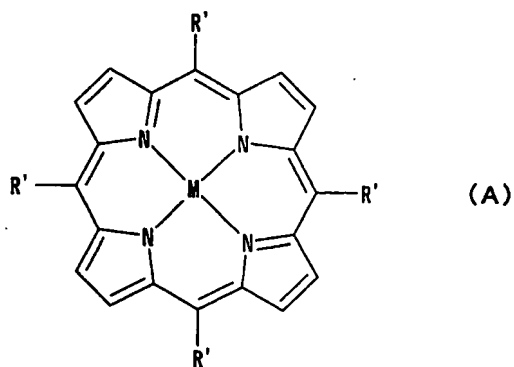
3. 如申請專利範圍第 2 項所述之光吸收材料，其中，所述式(1)中之 Y 是氮氧自由基。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收材料，其中，所述式(1)中之 Y 是對於 X 之電子受體。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述之光吸收材料，其中，所述式(1)中之 Y 包含聯吡啶鎘基、具有取代基之聯吡啶鎘基、加爾萬氧基自由基、以及具有取代基之加爾萬氧基自由基中之任一種。

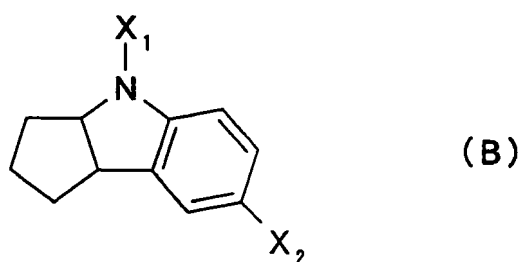
6. 如申請專利範圍第 4 項所述之光吸收材料，其中，所述式(1)中之 X 具有下述通式(A)至通式(C)中任一通式所示之結構：

[化 1]



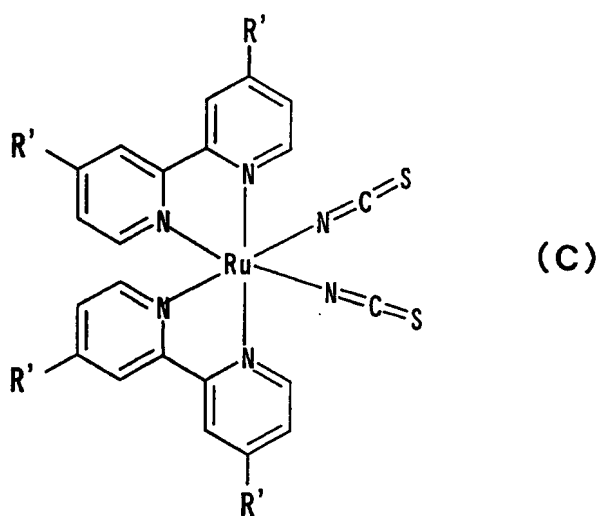
於通式 (A) 中，R' 分別獨立為氫、羧基、磺醯基、苯基、羧基苯基、磺苯基、或吡啶鎊基，且至少一個 R' 與 Y 取代；M 為金屬原子；

[化 2]



於通式 (B) 中，X₁、X₂ 分別獨立為包含烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環中之至少一種的基，亦可分別具有取代基；X₁、X₂ 之任一者與自由基部位 Y 鍵結；

[化 3]



於通式 (C) 中，R' 分別獨立為氫、羧基、磺醯基、苯基、羧基苯基、磺苯基、或吡啶鎊基，且至少一個 R' 與 Y 取代。

7. 一種光電轉換元件，其包含如申請專利範圍第 1 項所述之光吸收材料、電子傳輸層、電洞傳輸層。

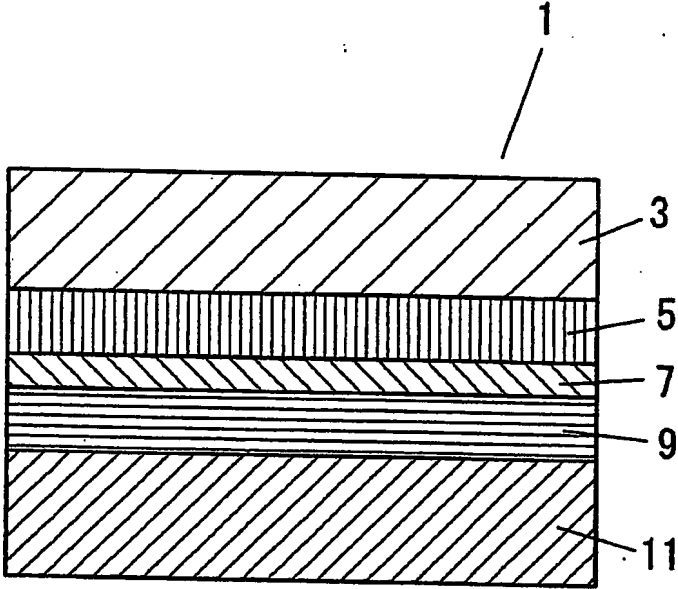


圖 1

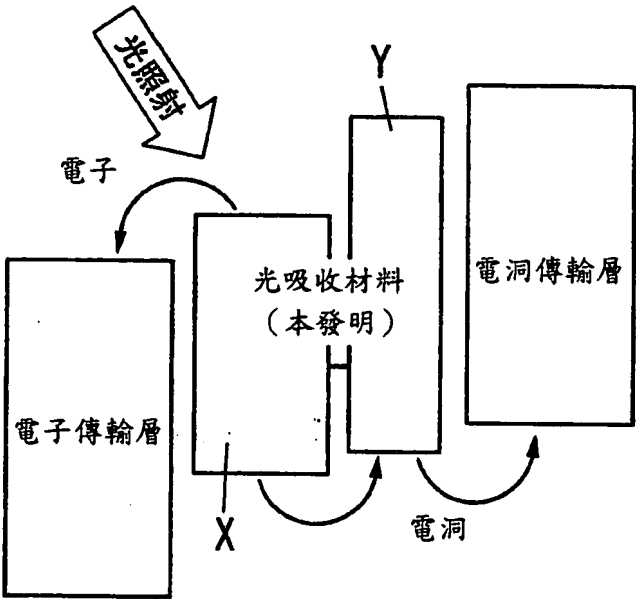


圖 2(a)

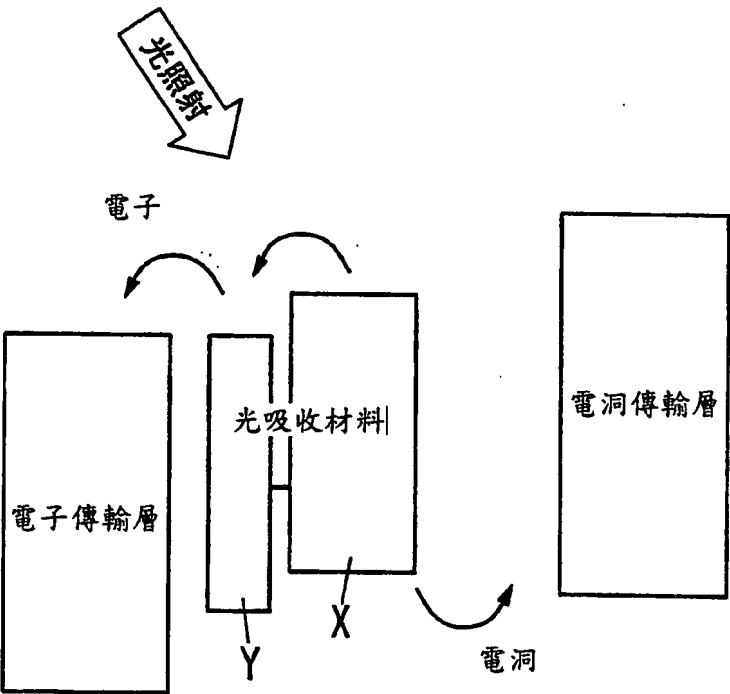


圖 2(b)

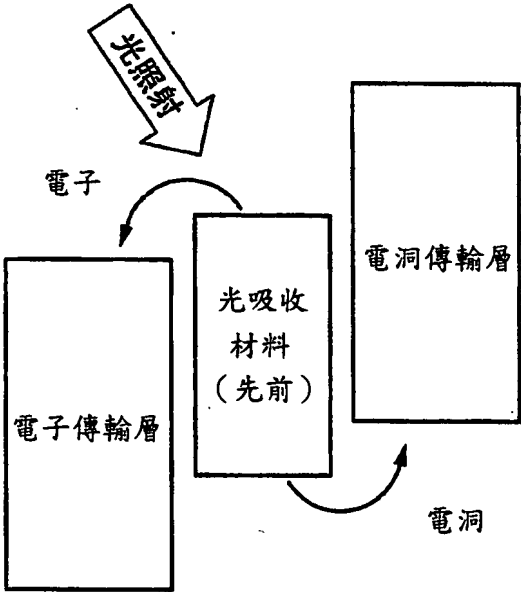


圖 3

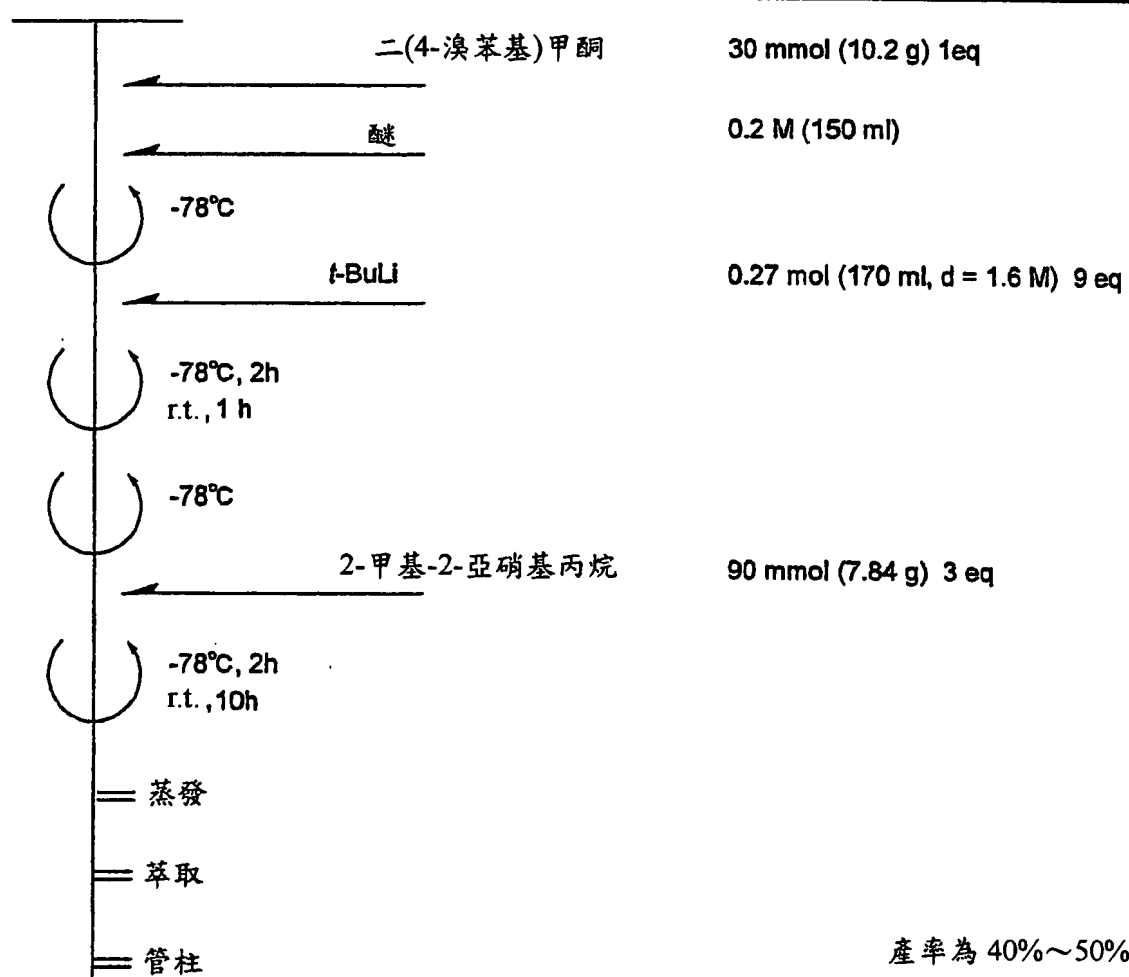
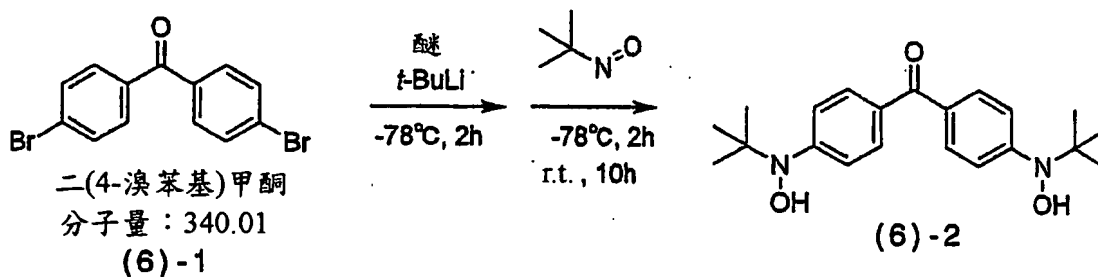
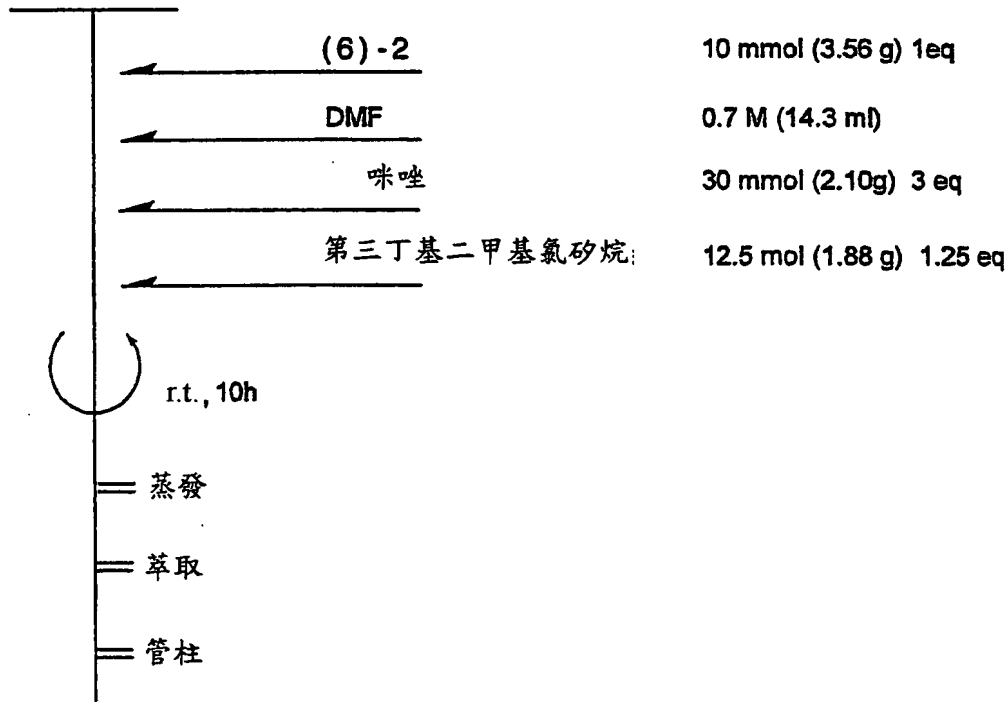
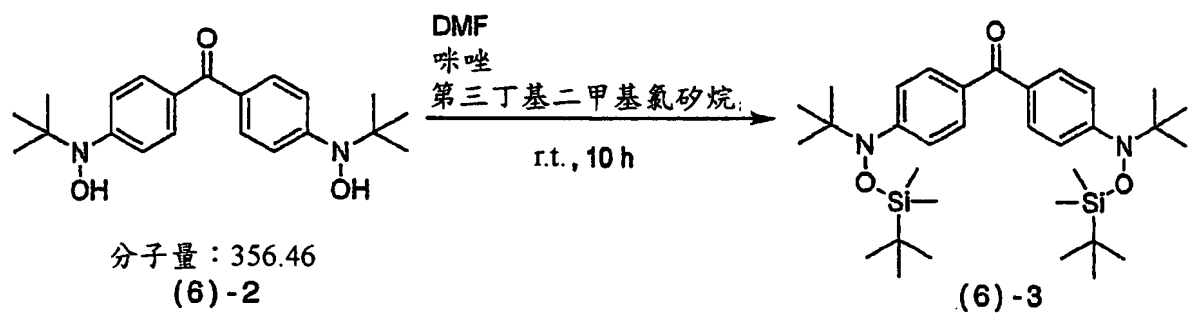
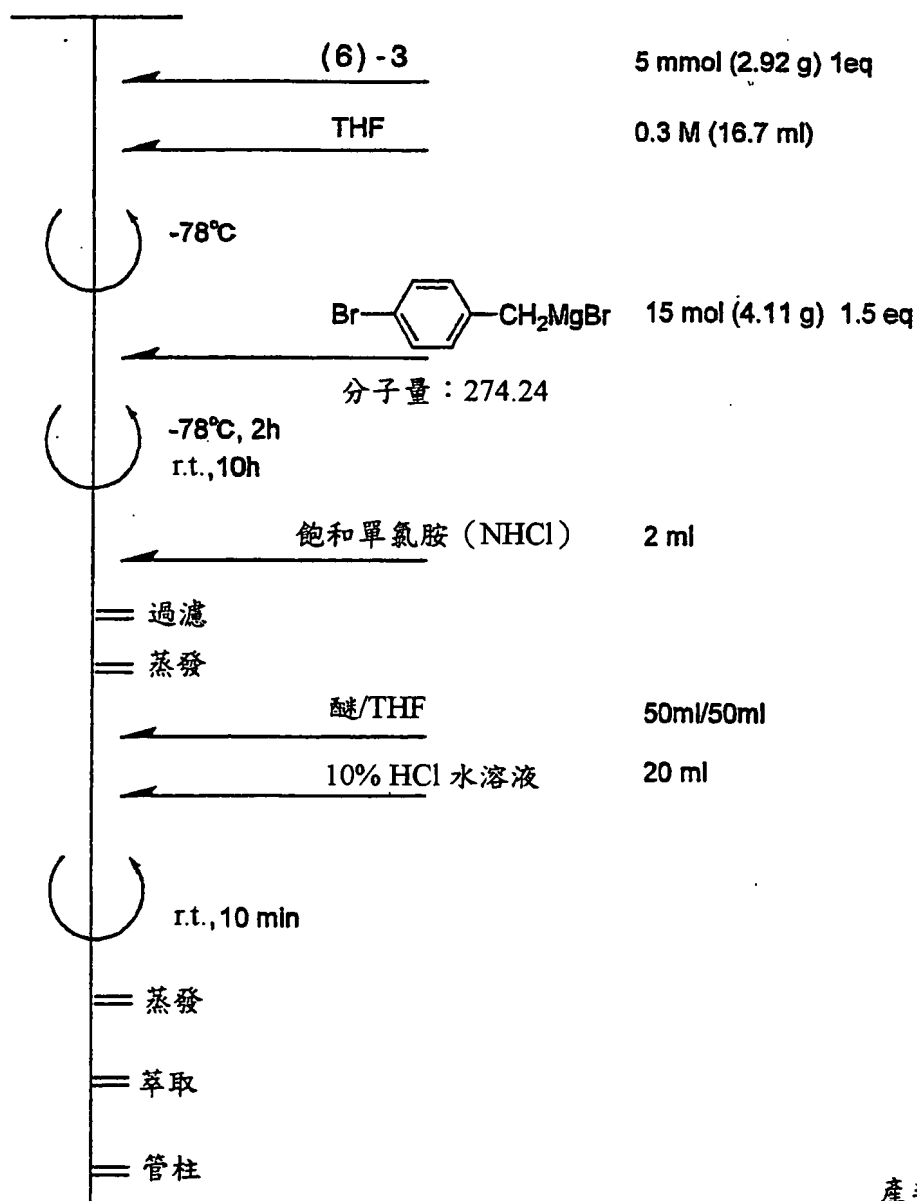
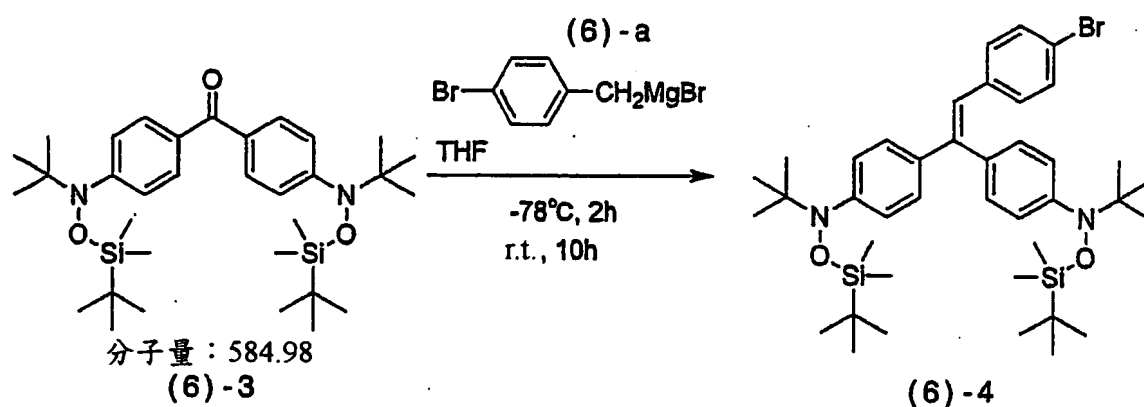


圖 4



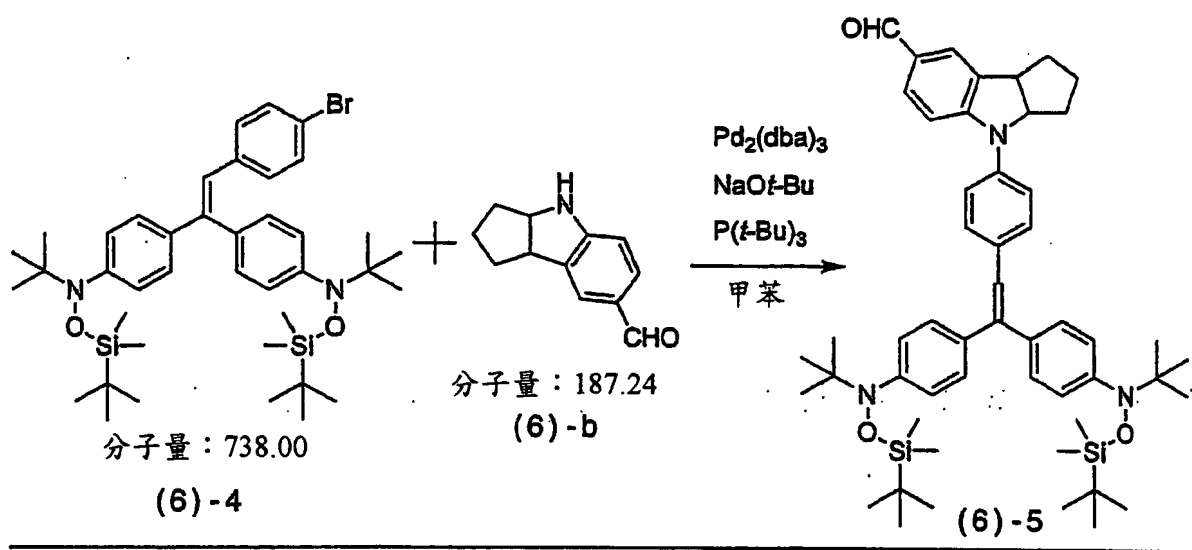
產率為 80%~90%

圖 5



產率為 50%~60%

圖 6



➡	(6) - 4	2 mmol (1.48 g) 1eq
➡	toluene	0.3 M (6.7 ml)
➡	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
➡	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
➡	$\text{P}(\text{t-Bu})_3$	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
➡	1,2,3,3a,4,8b-六氫環戊並[b]吲哚-7-甲醛	3 mol (562 mg) 1.5 eq
⌢	回流 o.n.	
==	蒸發	
==	萃取	
==	管柱	

產率為 50%~60%

圖 7

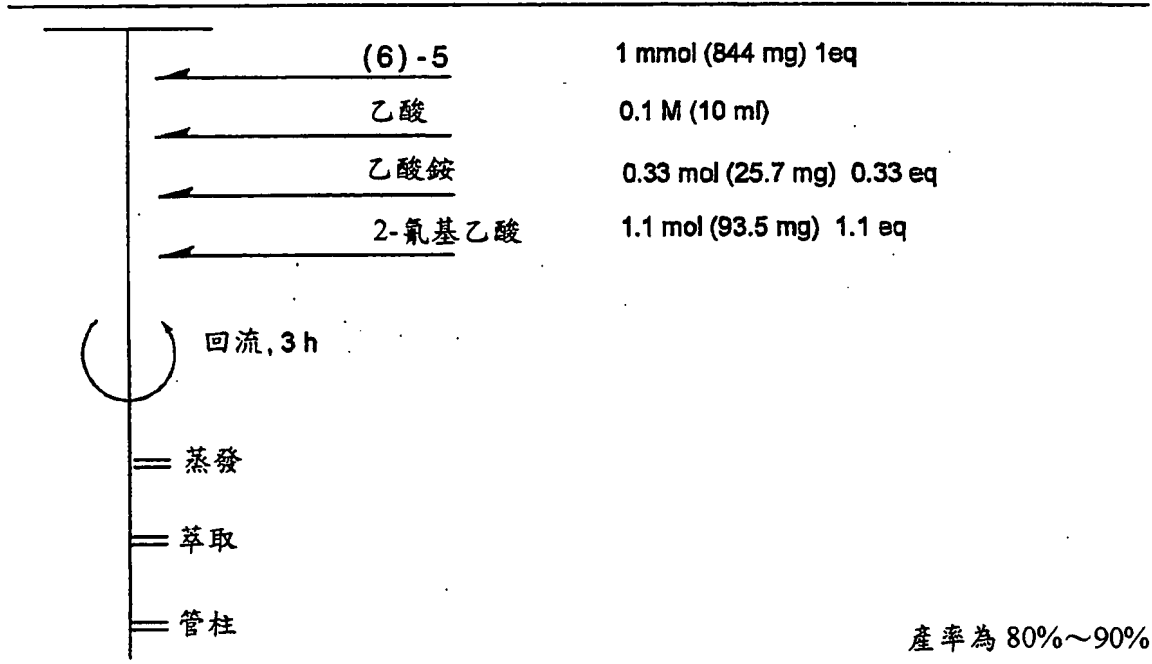
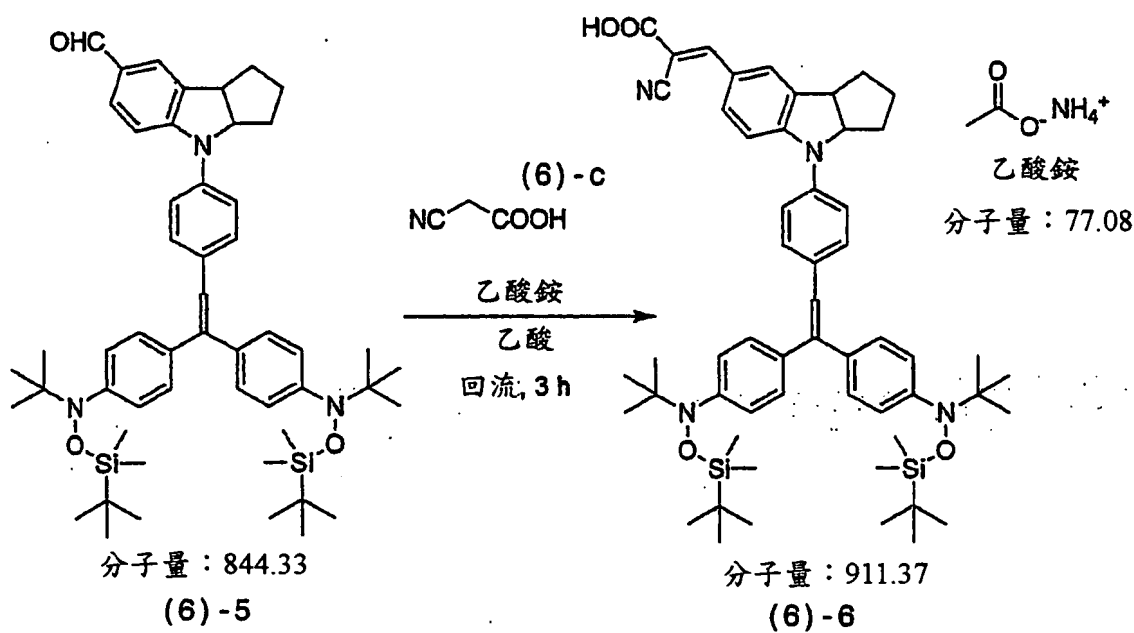
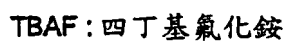


圖 8



產率為 95%~100%

圖 9

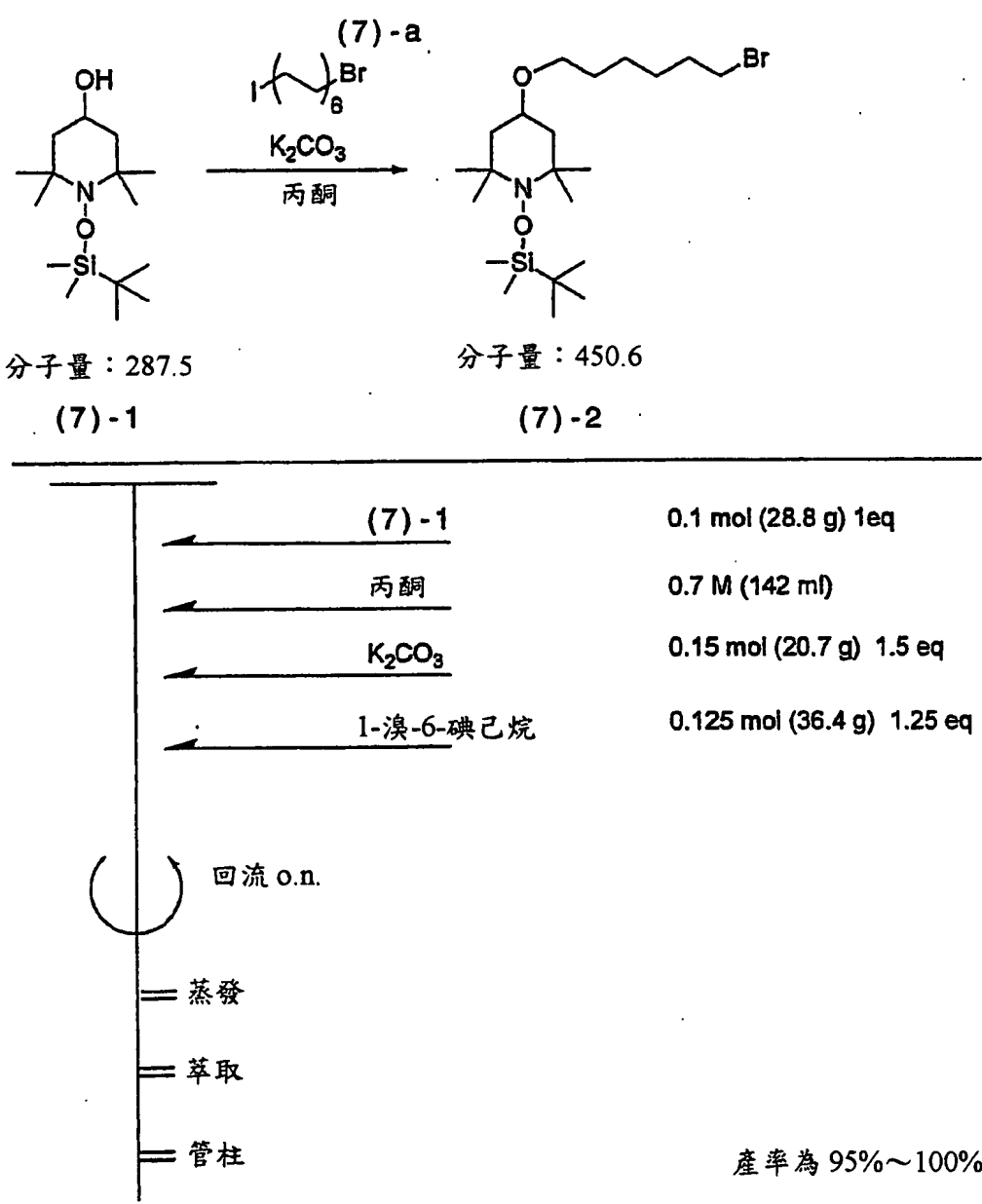


圖 10

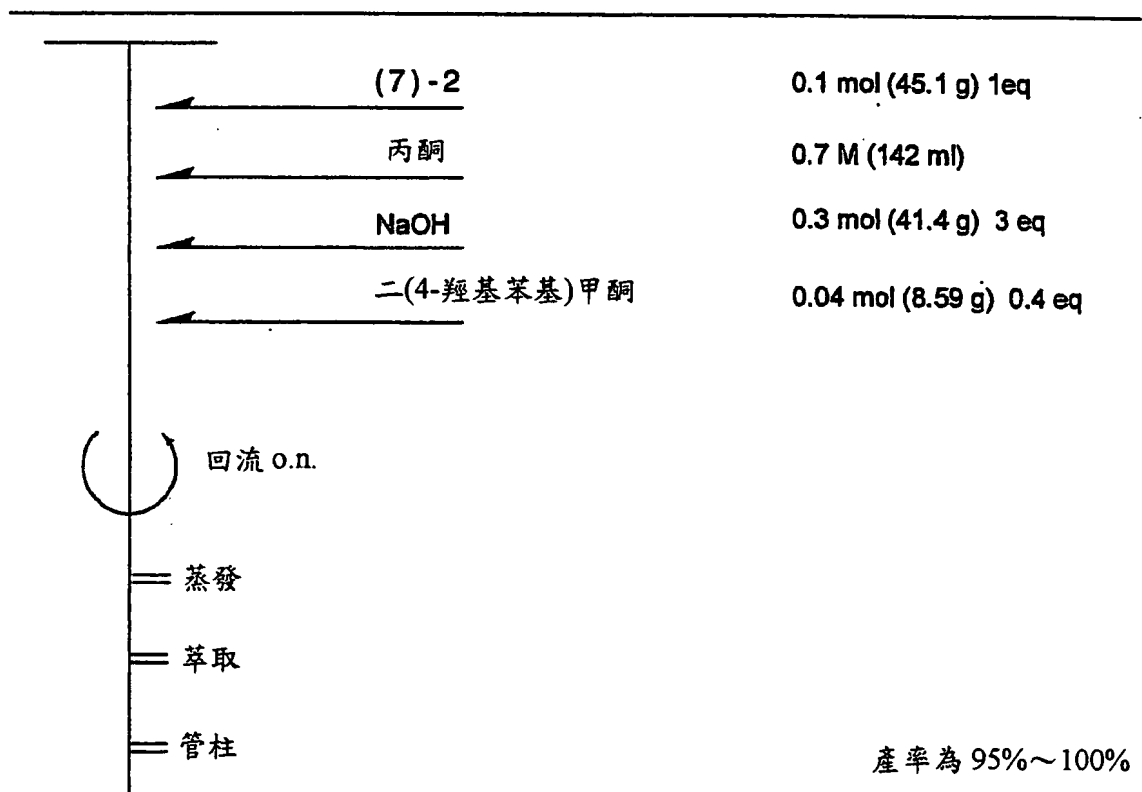
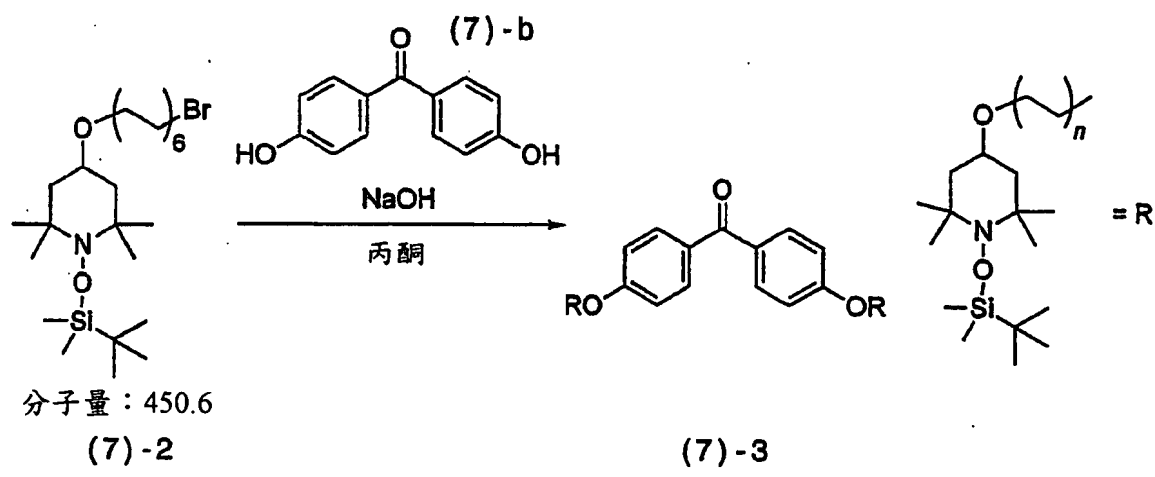


圖 11

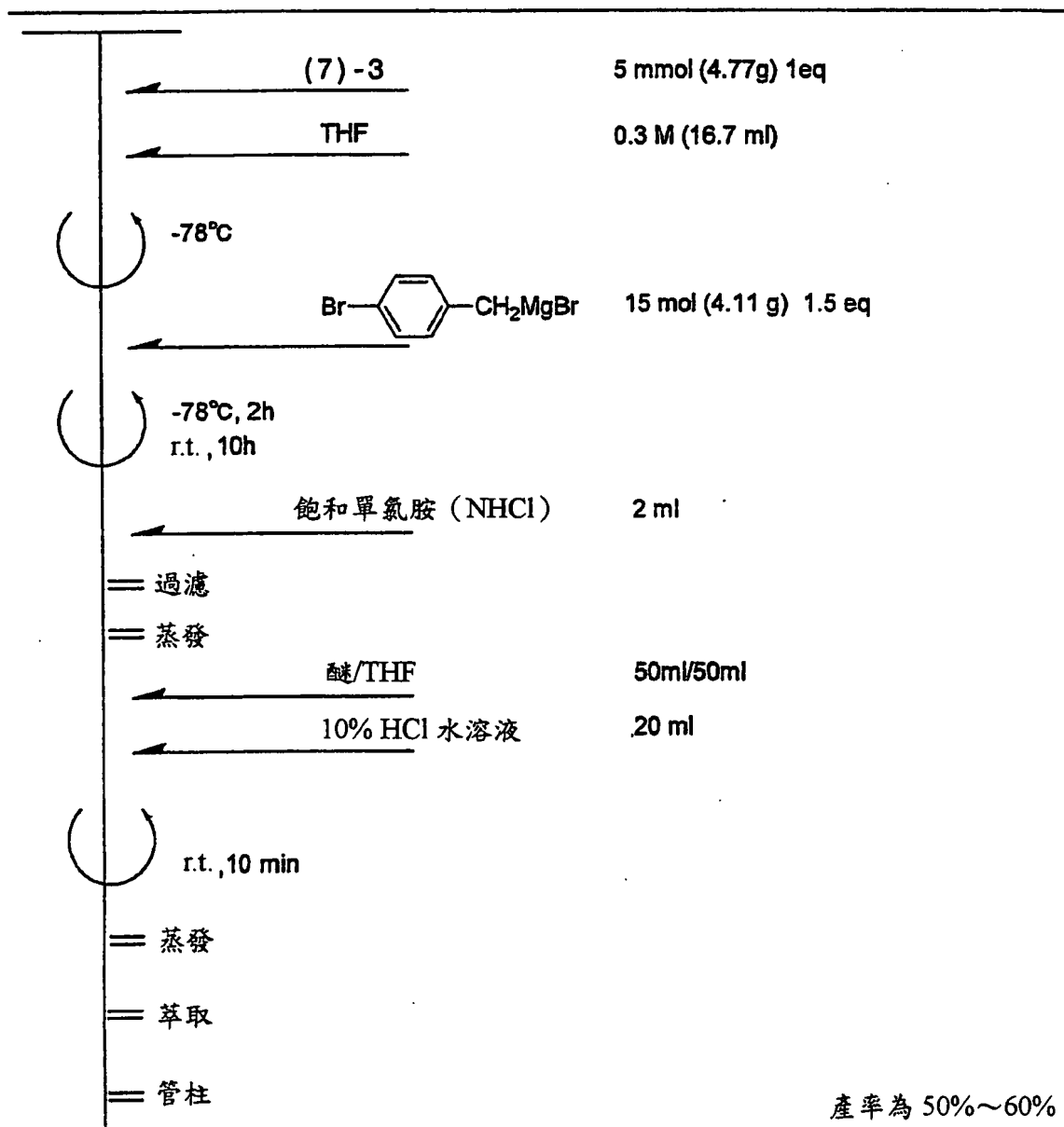
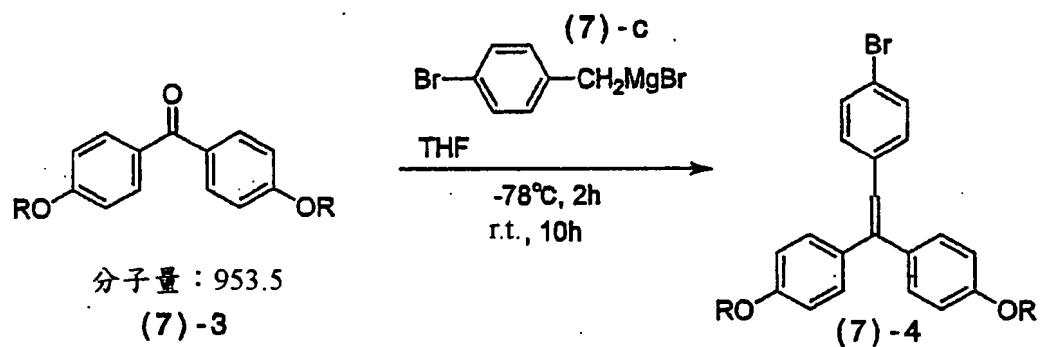
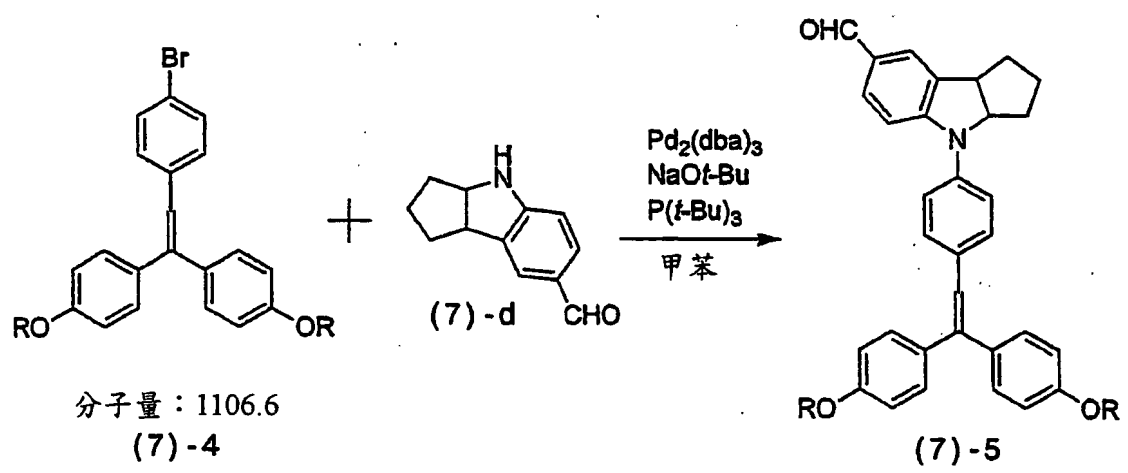


圖 12



回流 o.n.

== 蒸發

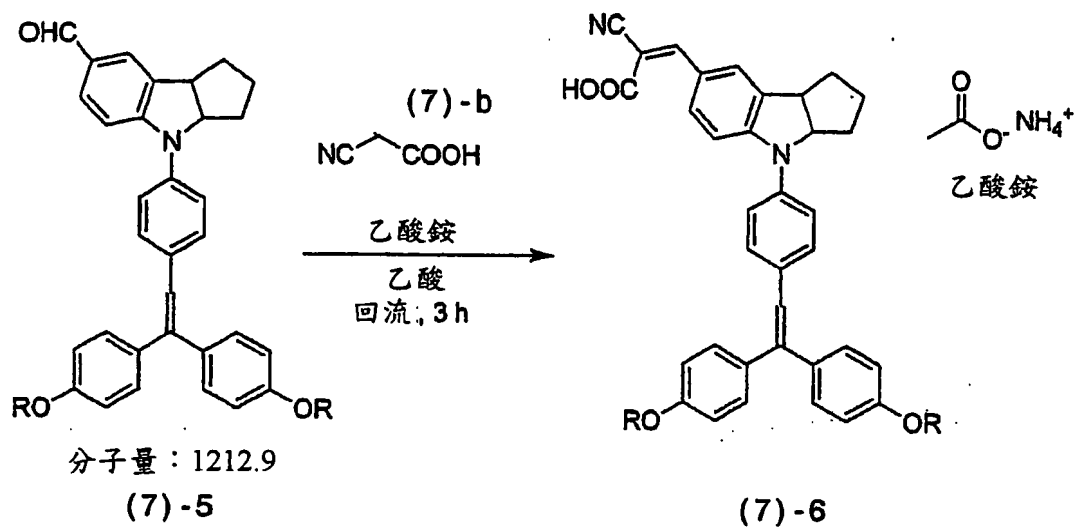
== 萃取

== 管柱

(7) - 4	2 mmol (2.21 g) 1eq
甲苯	0.3 M (6.7 ml)
Pd ₂ (dba) ₃	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
P(t-Bu) ₃	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
1,2,3,3a,4,8b-六氫環戊並[b]吲哚-7-甲醛	3 mol (562 mg) 1.5 eq

產率為 50%~60%

圖 13



←	(7) - 5	1 mmol (1.21 g) 1eq
←	乙酸	0.1 M (10 ml)
←	乙酸鉍	0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq
←	2-氟基乙酸	1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq

回流, 3 h

蒸發

萃取

管柱

本 章 為 80%

產率為 80%~90%

圖 14

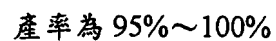
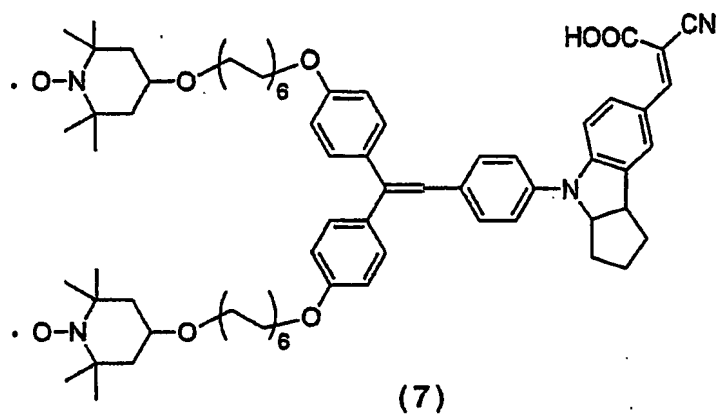


圖 15

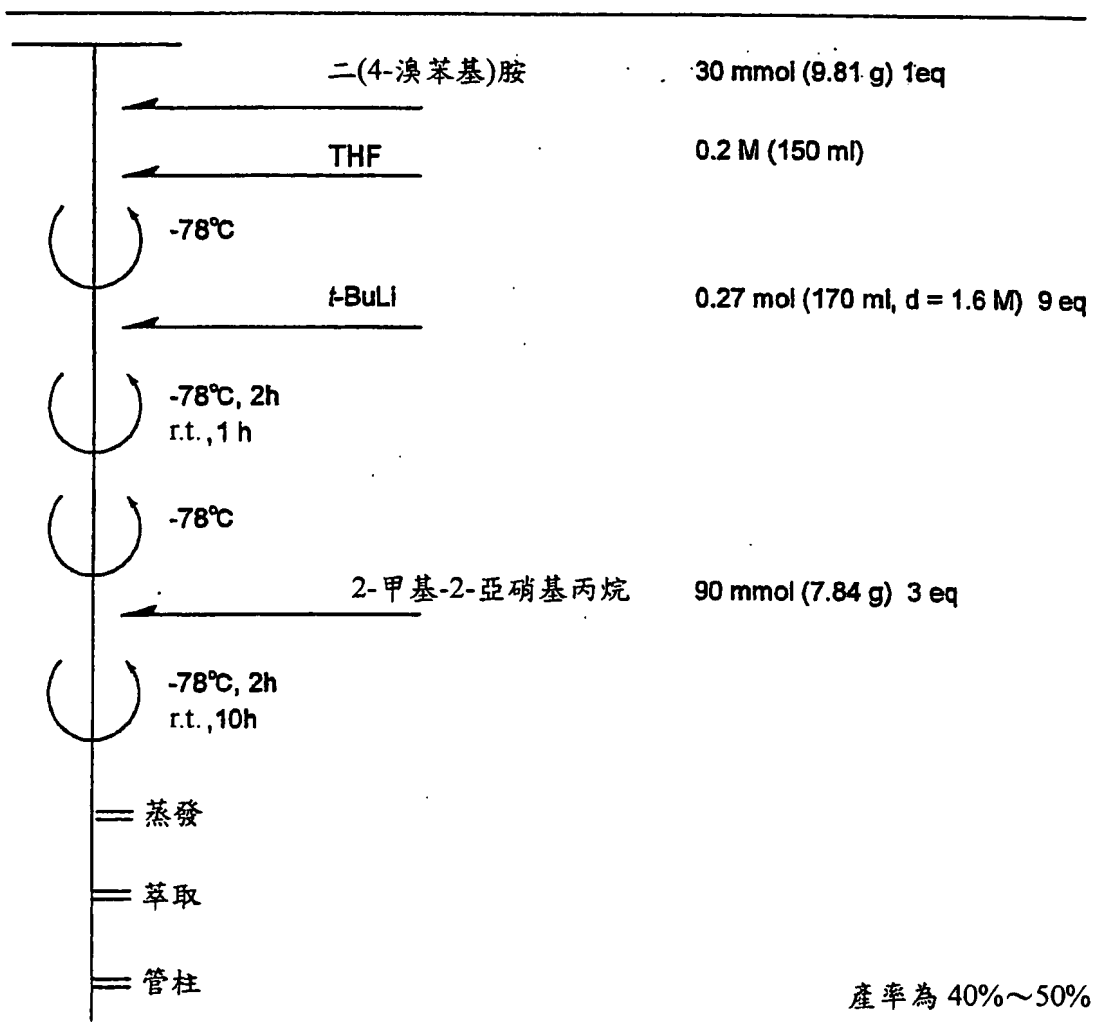
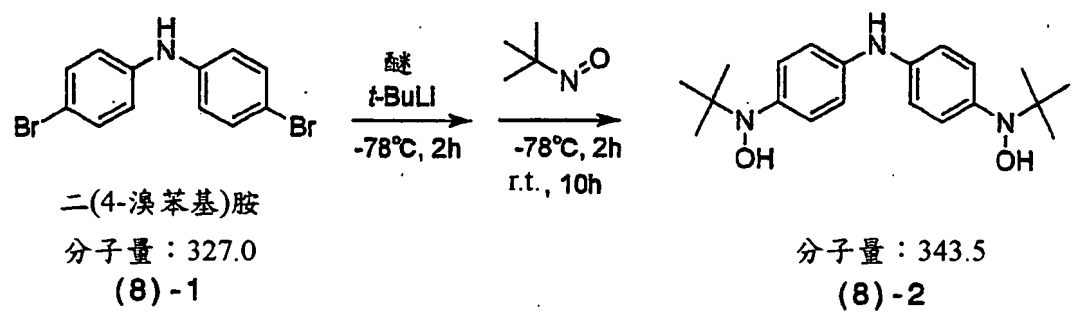


圖 16

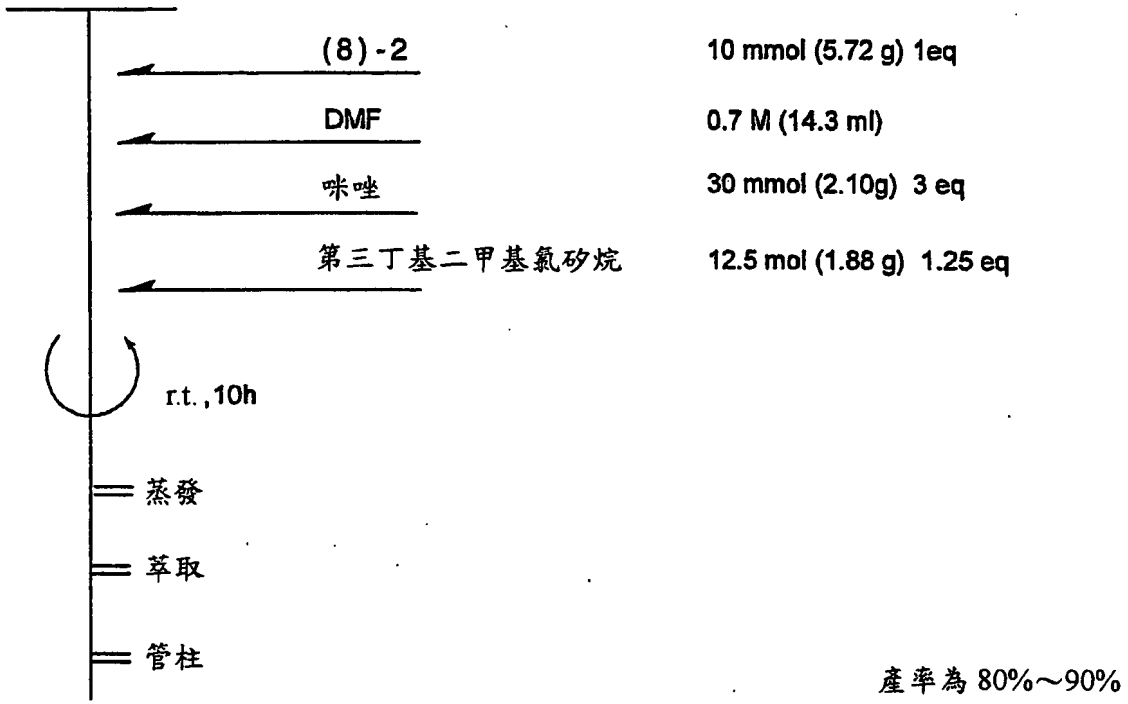
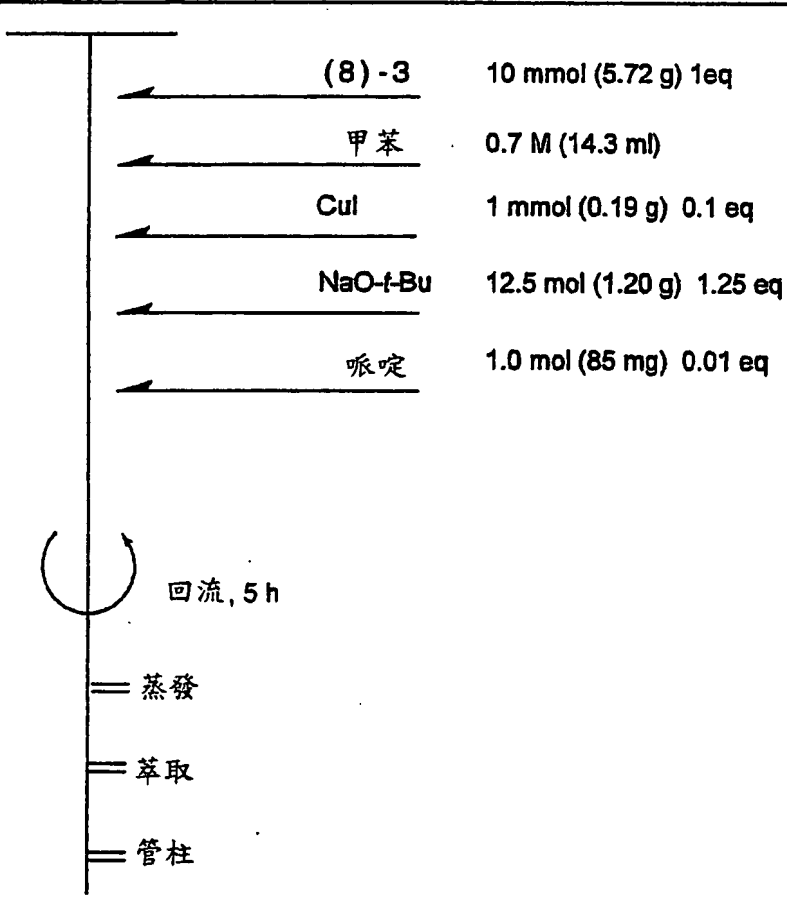
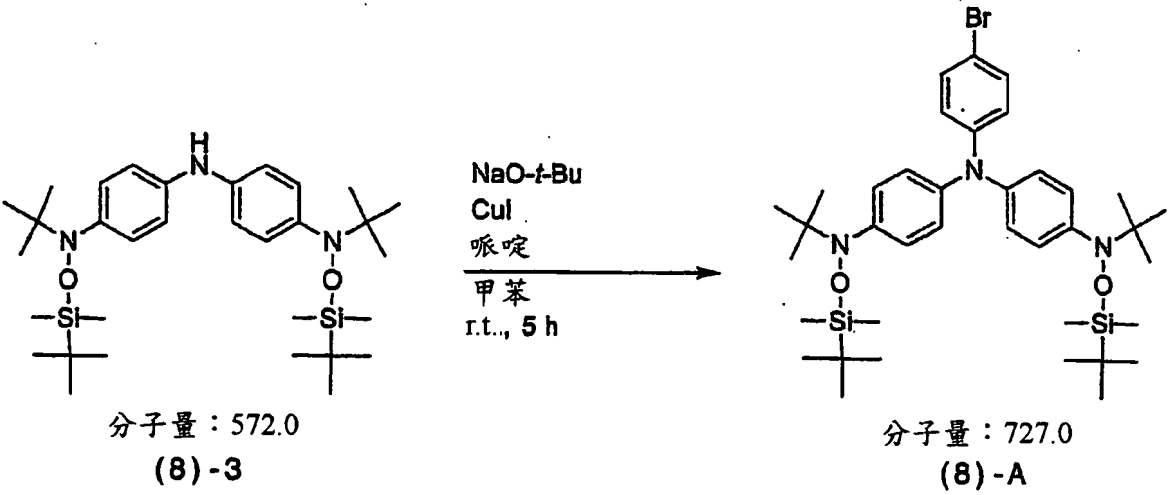


圖 17



產率為 50%~60%

圖 18

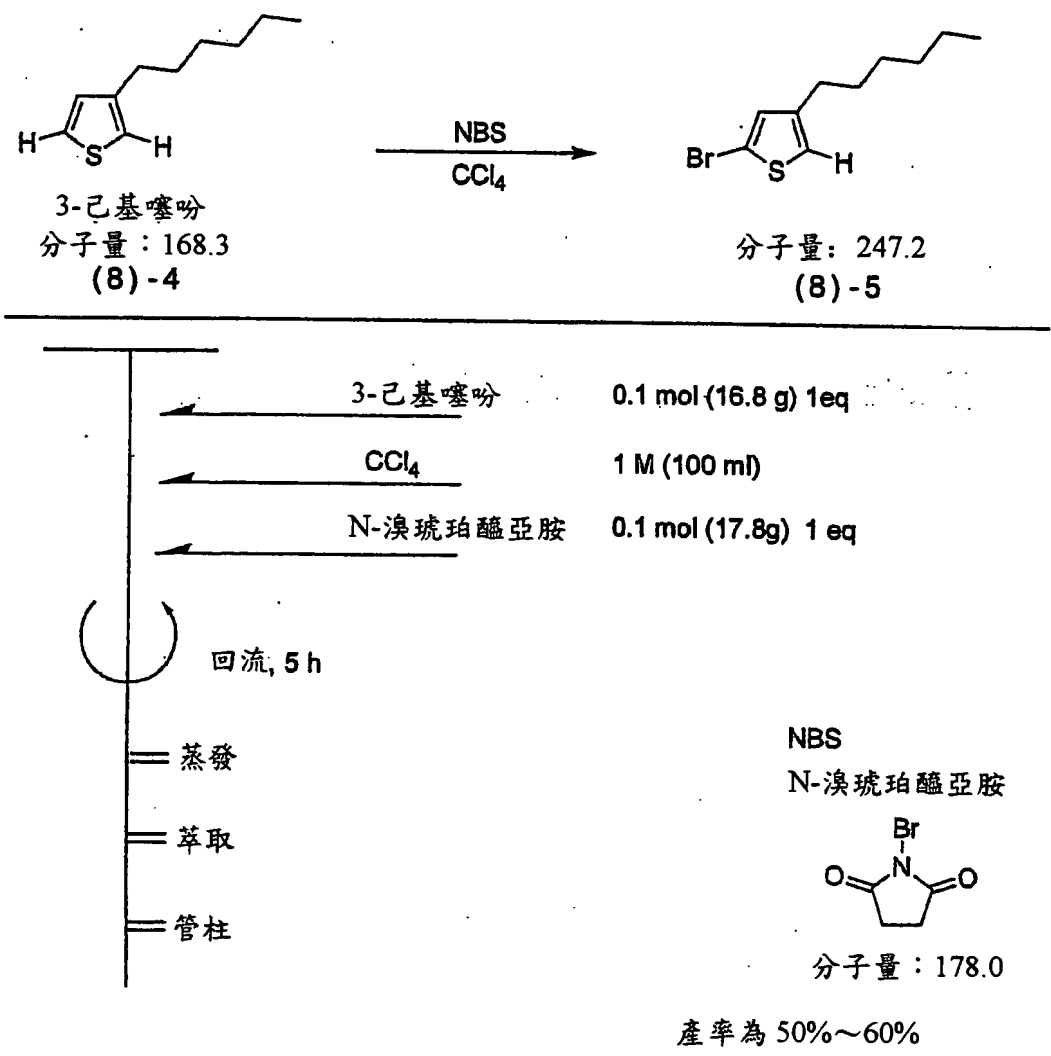


圖 19

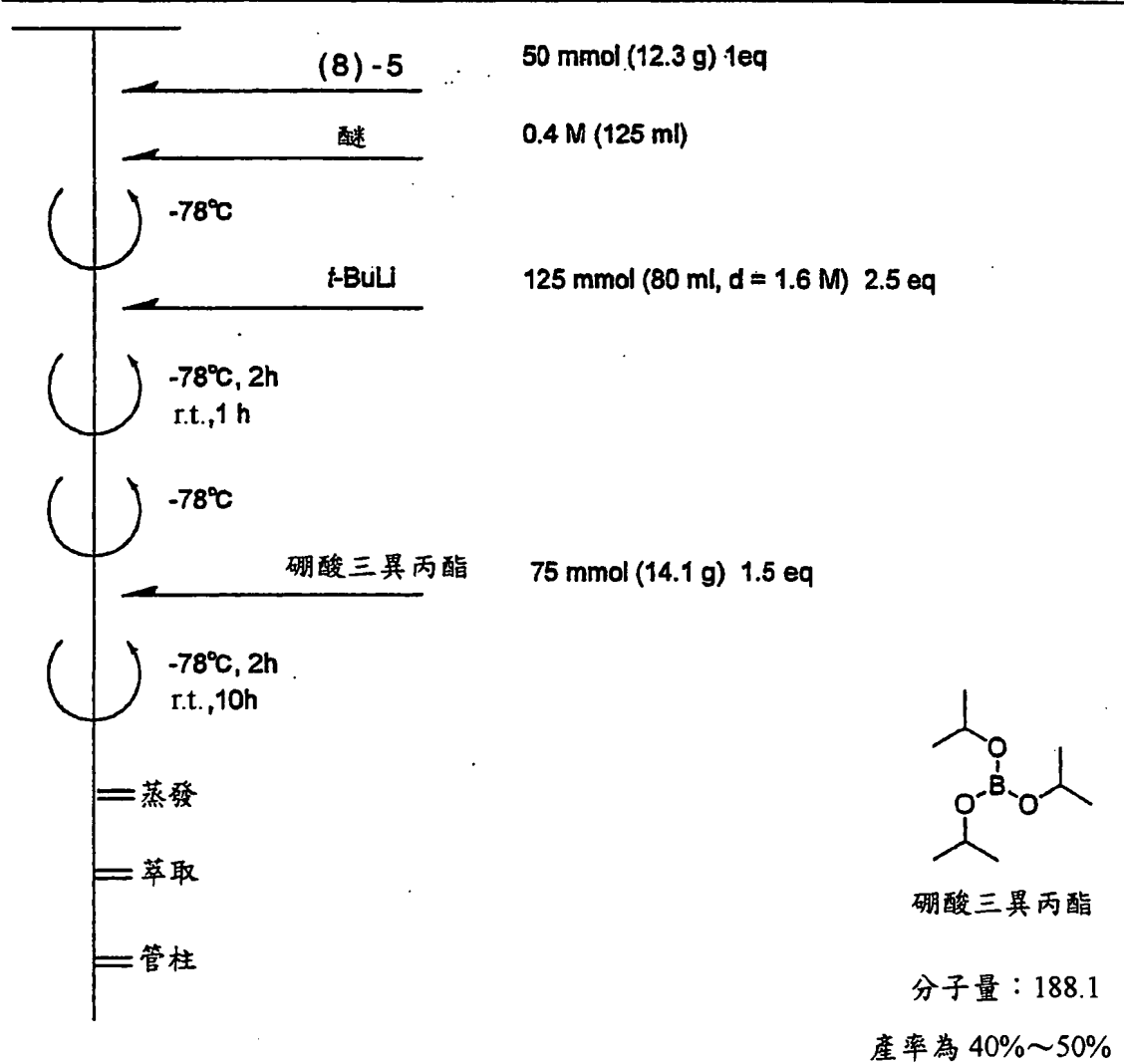
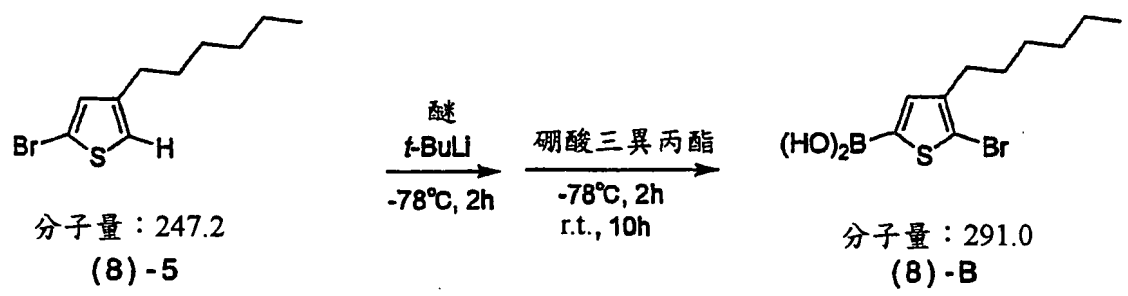
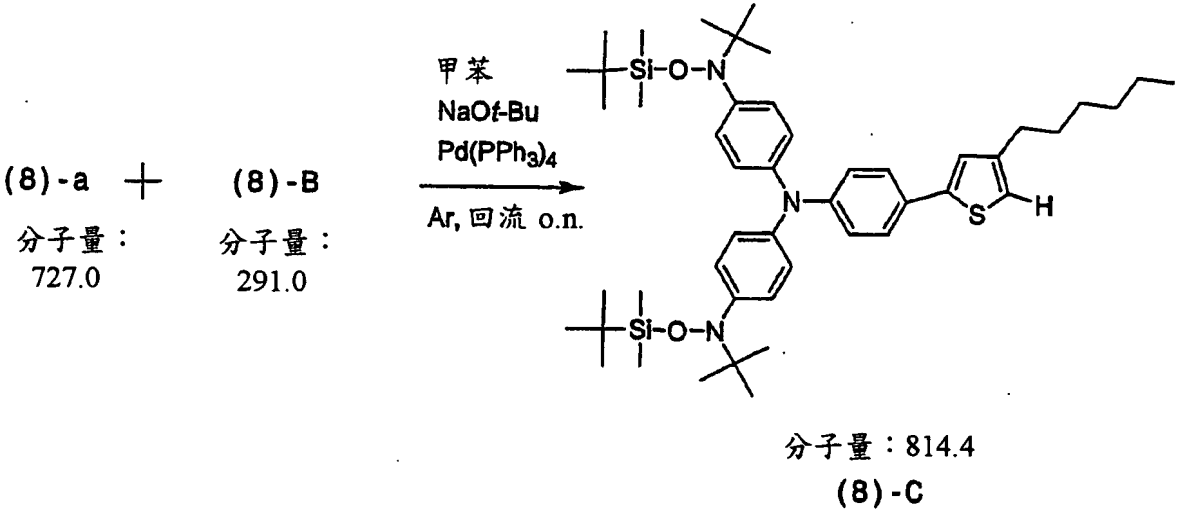


圖 20



➤	(8)-A	2 mmol (1.45 g) 1eq
➤	(8)-B	3 mmol (0.873 g) 1.5 eq
➤	甲苯	0.3 M (6.7 ml)
➤	Pd(PPh ₃) ₄	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
➤	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
➤	P(t-Bu) ₃	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
⤵	回流 o.n.	
==	蒸發	
==	萃取	
==	管柱	

產率為 50%~60%

圖 21

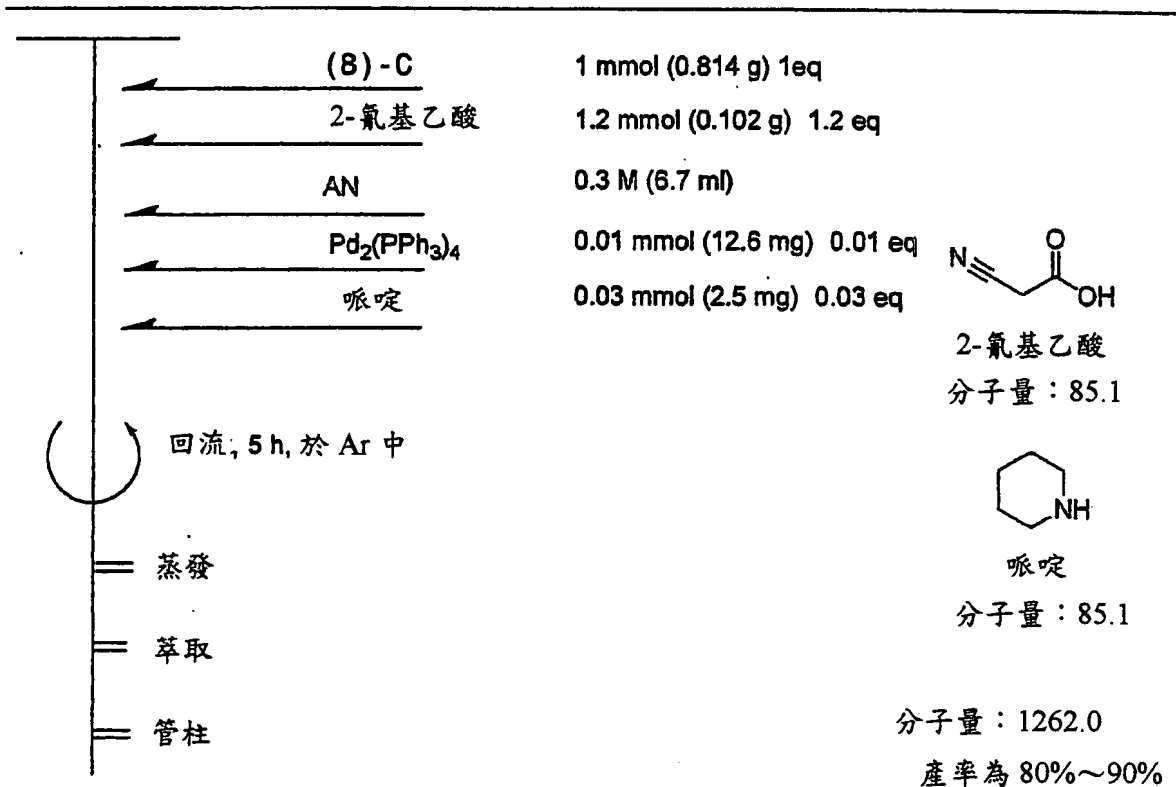
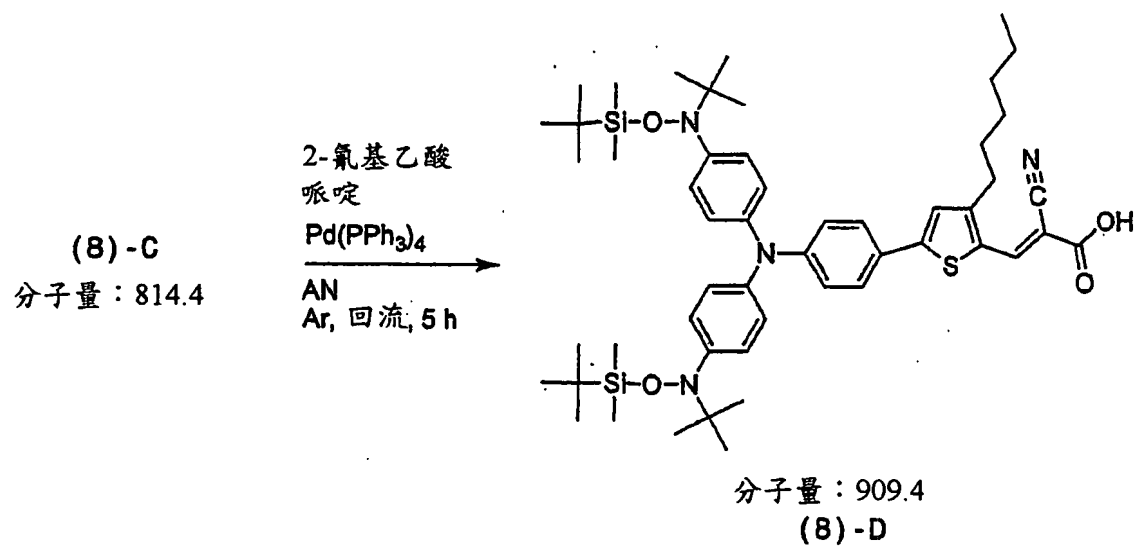


圖 22

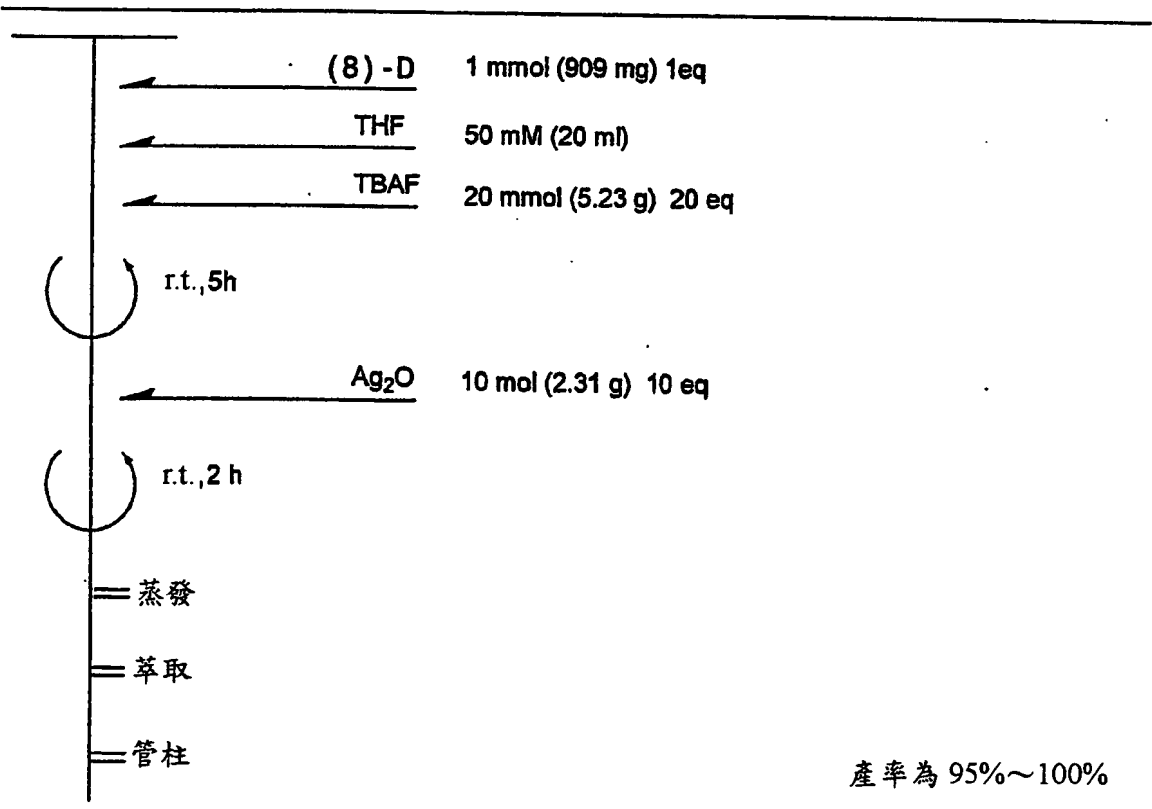
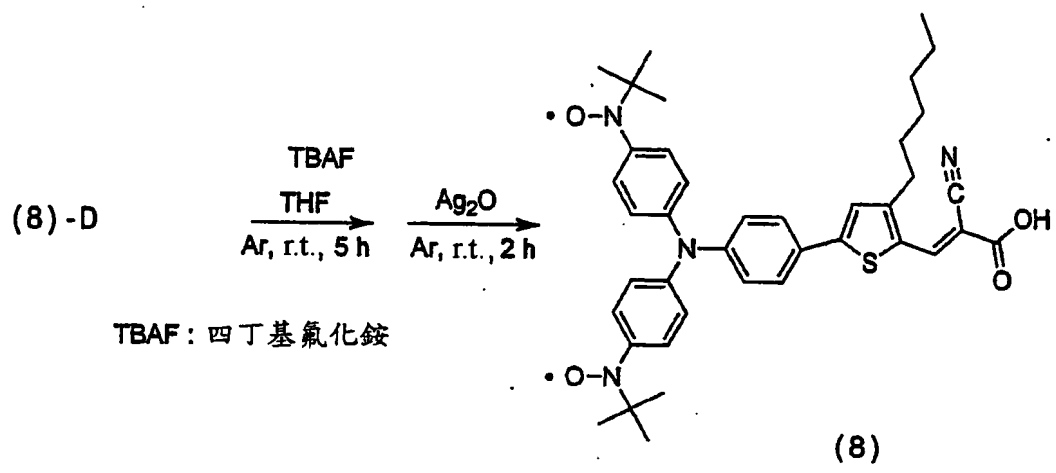


圖 23

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：圖 1

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：色素增感型太陽電池

3：第一基板電極

5：電子傳輸材料

7：光吸收材料

9：電荷傳輸材料

11：第二基板電極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

於光吸收材料中，光吸收部位 X 中之 π 電子共軛結構擴展至自由基部位 Y 之不成對電子之情形時，吸收波長之範圍變大，因此可提高光吸收材料之光吸收效率，進一步提高光電轉換元件之短路電流。

光吸收材料亦可具有插入至自由基部位 Y 與光吸收部位 X 之間的鍵結部位 A。鍵結部位 A 並非必須的，亦可將光吸收部位 X 與自由基部位 Y 直接鍵結。

鍵結部位 A 可列舉各種 2 價基，例如較佳的是包括：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二烯基、亞乙基、丙烷-2,2-二基、烷二基、苯亞甲基、伸丙基、異伸丙基、伸丁基、第三伸丁基、伸辛基、2-乙基伸己基、2-甲氧基伸乙基、苯亞甲基、二氟亞甲基、氰基亞甲基、乙氧基羰基亞甲基、丙氧基伸乙基、3-（1-辛基吡啶鎗-4-基）伸丙基、3-（1-丁基-3-甲基吡啶鎗-4-基）伸丙基等亦可經取代且可為直鏈狀亦可為支鏈狀的二價之飽和烴類之基；亞乙烯基、丙烯-1,3-二基、丁-1-烯-1,4-二基等二價不飽和烴類之基；環己烷二基、環己烯二基、環己二烯二基、伸苯基、萘基、伸聯苯基等二價之環狀烴類之基；乙二醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、烷二醯基、癸二醯基、反丁烯二醯基、順丁烯二醯基、鄰苯二甲醯基、間苯二甲醯基、對苯二甲醯基等酮基、二價醯基、氧基、氧基亞甲基、氧基、氧基羰基等醚基；酯類；硫烷二基、硫烷基、碲基等含硫基；亞胺基、氮川基、亞胼基、偶氮基、次偶氮基、重氮胺基、伸脲基、醯胺基等含氮基；矽烷二基、二矽烷

-1,2-二基等含矽基；如上所述之基之末端經取代而成之基；如上所述之基複合而成之基等。

光吸收部位 X 為有機材料之情形時，光吸收材料若具有光吸收部位 X 與自由基部位 Y 為 π 共軛之結構，則自光吸收材料之光吸收區域向長波長側移動之觀點考慮較佳。

於光電轉換元件包含電子傳輸層或電洞傳輸層之情形時，若光吸收材料與電子傳輸層及電洞傳輸層中之至少一者結合，則可進一步提高電荷之移動效率。光吸收材料與電子傳輸層或電洞傳輸層之結合樣式並無特別之限制，於由氧化物半導體而形成之電子傳輸層與光吸收材料結合之情形時，自增強與電子傳輸層之結合力之觀點考慮，例如可使用具有羧基、磺基、膦酸基等基之光吸收材料。藉由使該些基與電子傳輸層結合，而使光吸收材料與電子傳輸層牢固地結合。於由有機半導體而形成之電子傳輸層與光吸收劑材料結合之情形時，例如可使用具有對於有機半導體之吸附性高之官能基、或者與有機半導體產生化學鍵結之官能基等的光吸收材料。

具有成為對於光吸收部位 X 之電子供體之自由基部 Y 的光吸收材料，例如可藉由如下所示之方式進行製造。另外，於圖 4～圖 22 中，「o.n.」表示「one night」（一夜），「r.t.」表示「room temperature」（室溫）。

上述結構式(6)所示之光吸收材料可藉由[化 22]、[化 23]以及圖 4～圖 9 所示之步驟進行製造。

首先，如圖 4 所示那樣，將結構式(6)-1 所示之化

[化 36]



結構式 (17) 所示之光吸收材料可藉由下述[化 37]所示之化學反應而製造。

藉由 4-(甲氧基羰基)苯基硼酸之鋰化的偶合反應，生成結構式 (17) -1 所示之化合物。繼而於結構式 (17) -1 所示之化合物中添加 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、三乙胺、4,4,5,5-四甲基及 1,3,2-二氧雜硼烷，將藉此而所得之混合物於惰性環境下、甲苯中、 80°C 下攪拌 5 小時。其次，藉由該混合物之分液以及 HPLC 純化而獲得結構式 (17) -2 所示之化合物之橙色粉末。將該結構式 (17) -2 所示之化合物與 MD-22 添加於苯/水混合溶劑中，於藉此而所得之溶液中進一步添加 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 以及 K_2CO_3 ，將該溶液於 50°C 下放置 12 小時而進行反應（鈴木偶合）。其次，藉由該溶液之分液以及 HPLC 純化，獲得結構式 (17) -3 所示之化合物之紅橙色粉末。

將該結構式 (17) -3 所示之化合物 3.15 mg 於惰性環境下添加於二氯甲烷（3 ml、關東化學股份有限公司製造）中，於藉此而所得之溶液中滴加氫氧化鈉飽和水溶液（NaOH 含量為 14.4 mg、關東化學股份有限公司製造）。將該溶液於室溫下攪拌 30 分鐘，該溶液之顏色由橙色變化為深藍色。繼而於該溶液中添加鐵氰化鉀 24 mg（關東化學股份有限公司製造）後，進一步攪拌 30 分鐘，該溶液之顏色變為褐色。其後，藉由二氯甲烷/水對該溶液進行分液萃取，藉此獲得結構式 (17) 所示之光吸收材料。

吸收材料之分子密度相對於光電轉換元件之投影面積，自輸出特性之觀點考慮，雖因光吸收材料 7 之光吸收效率而異，但較佳為 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 之範圍內。於光吸收材料 7 之密度大於所述範圍之情形時，光吸收材料 7 之量相對於入射光而言過多，因此不發揮作用之光吸收材料 7 之量變多。相反，於光吸收材料 7 之密度小於所述範圍之情形時，變為充分量之光並不被光吸收材料 7 所吸收。然而，於光電轉換元件整體具有透光性之所謂透視型元件之情形時，亦可對應光電轉換元件所需之透光率而減低光吸收材料 7 之密度或絕對量。而且，若由電子傳輸材料 5 所形成之層為多孔質、且其有效面積相對於投影面積之比例為 1 以上，則尤其可提高光電轉換元件之光電轉換效率。由電子傳輸材料 5 所形成之層的有效面積相對於投影面積之比例的上限並無特別之限制，較佳的是 100 萬以下。

電荷傳輸材料（電洞傳輸材料）9 可列舉生成氧化還原對之物質。此種電荷傳輸材料 9 多數情況下通常使用碘（ I^+/I_3^- ），但並不限定於此。

例如電荷傳輸材料 9 亦可為如日本專利特開 2003-100360 號公報所揭示那樣的穩定地氧化還原之自由基化合物。於此情形時，特別是若光吸收材料 7 之自由基部位 Y 為電子供體，則促進被氧化之自由基部位 Y 的還原反應，可以快速地還原該被氧化之自由基部位 Y，因此較佳。

電荷傳輸材料 9 亦可為電解質溶液。於電荷傳輸材料

9 中，用以溶解電解質之溶劑較佳的是可溶解氧化還原系構成物質的離子傳導性優異的化合物。溶劑可為水性溶劑、有機溶劑之任意種，但為了使氧化還原系構成物質於電解質溶液中更加穩定化，較佳的是有機溶劑。有機溶劑例如可列舉碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物；乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁內酯等酯化合物；二乙醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二噁矽烷、四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃等醚化合物；3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯啉酮等雜環化合物；乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物；環丁砜、二甲基亞砜、二甲基甲醯胺等非質子性極性化合物等。該些溶劑可僅使用一種或者併用兩種以上。作為有機溶劑，特佳的是使用碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物； γ -丁內酯、3-甲基-2-噁唑烷酮、2-甲基吡咯啉酮等雜環化合物；乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物；乙二醇、聚乙二醇等多元醇化合物、聚乙烯等。電荷傳輸材料 9 亦可藉由含有油質凝膠系、聚偏二氟乙烯系高分子化合物等高分子基質、液晶凝膠、胺基酸衍生物等低分子、二氧化矽粒子等無機粒子等而凝膠化。

於電荷傳輸材料 9 包含揮發性成分之情形時，有效的是密封電荷傳輸材料 9。而且，若可藉由摻雜而成為 p 型半導體，則電荷傳輸材料 9 亦可為聚噻吩或聚苯胺等導電性高分子、或者具有可容易地氧化還原之支鏈的聚合物等。於此情形時，以電荷傳輸材料 9 所形成之層成為固體

或凝膠狀態而抑制液體漏出，因此可經長時間地高地維持光電轉換元件之光電轉換效率。

較佳的是調整自由基部位 Y 之氧化還原電位與電洞傳輸材料或電子傳輸材料之氧化還原電位以使電荷分離順利地進行。例如於光吸收材料 7 之自由基部位 Y 為電子供體之情形時，電洞傳輸材料 9 之氧化還原電位低於自由基部位 Y 之氧化還原電位時，可使光吸收材料 7 之電荷分離更順利地進行。此種電位之調整，例如於自由基部位 Y 之結構為如本說明書中所例示之結構之情形時，可藉由於該些自由基部位 Y 導入官能基等使自由基部位 Y 之分子結構變化，而比較容易地達成。

於以此種方式構成之光電轉換元件中，於光吸收部位 X 吸收光而產生之光電轉換過程中，由於自由基部位 Y 而促進光吸收部位 X 之氧化或還原反應，產生高速之電荷分離，且抑制電荷之再結合。因此，光電轉換元件之光電轉換變高。

即，於自由基部位 Y 為對於光吸收部位 X 之電子供體之情形時，如圖 2(a) 所示，於光吸收部位 X 吸收光而產生之光電轉換過程中，由於電洞自被激發之光吸收部位 X 向自由基部位 Y 移動，而促進光吸收部位 X 之還原反應。由於電洞向自由基部位 Y 移動而將該自由基部位 Y 氧化。繼而，自由基部位 Y 被還原且電洞從自由基部位 Y 向電洞傳輸層移動。另一方面，由於電子自被還原之光吸收部位 X 向電子傳輸層移動，而將光吸收部位 X 氧化。藉此而促

進電荷分離且抑制電荷之再結合。於自由基部位 Y 為對於光吸收部位 X 之電子受體之情形時，如圖 2 (b) 所示，於光吸收部位 X 吸收光而產生之光電轉換過程中，由於電子自被激發之光吸收部位 X 向自由基部位 Y 移動，而促進光吸收部位 X 之氧化反應。由於電子向自由基部位 Y 移動而將該自由基部位 Y 還原。繼而，自由基部位 Y 被氧化且電子從自由基部位 Y 向電子傳輸層移動。另一方面，由於電洞自被氧化之光吸收部位 X 向電洞傳輸層移動，而將光吸收部位 X 還原。藉此促進電荷分離且抑制電荷之再結合。另外，圖 3 表示先前例。

而且，於光電轉換元件內，由於光或熱之作用而產生惡性自由基 (-C-、-O-等) 之情形時，光吸收材料可發揮與 HALS (光穩定劑) 同樣之作用。於此情形時，可消去惡性自由基，抑制光吸收材料之劣化。因此，可提高光電轉換元件之耐久性，經長期維持光電轉換元件之高的特性。

[實例]

以下，藉由實例對本發明加以具體之說明。然而本發明並不限定於實例。

(實例 1~實例 3)

<光吸收材料之合成>

(以 (6) 所示之光吸收材料之製造)

如圖 4 所示，將結構式 (6)-1 所示之化合物 (30 mmol (10.2 g) 1 eq) 與二乙醚 (ether) (0.2 M (150 ml)) 於 -78 °C 下進行攪拌混合，於所得之溶液中添加第三丁基鋰 (0.27

mol (8.59 g) 0.4 eq)、氫氧化鈉 (0.3 mol (41.4 g) 3 eq)、丙酮 (0.7 M (142 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流一夜，藉此獲得結構式 (7) -3 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

其次，如圖 12 所示，將結構式 (7) -3 所示之化合物 (5 mmol (4.77 g) 1 eq)、四氫呋喃 (0.3 M (16.7 ml)) 於 -78°C 下進行攪拌混合，於所得之溶液中進一步添加結構式 (7) -c 所示之化合物 (15 mol (4.11 g) 1.5 eq)，於 -78°C 下混合 2 小時，繼而將該溶液於室溫下攪拌混合 10 小時，進一步於該溶液中添加單氯胺之飽和溶液 (2 ml) 以及二乙醚 (50 ml)、四氫呋喃 (50 ml)、10% 鹽酸水溶液 (20 ml) 而於室溫下攪拌混合 10 分鐘，藉此獲得結構式 (7) -4 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 13 所示，將結構式 (7) -4 所示之化合物 (2 mmol (2.21 g) 1 eq)、結構式 (7) -d 所示之化合物 (3 mol (562 mg) 1.5 eq)、三(二亞苄基丙酮)二鈹(0) (0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq)、第三丁醇鈉 (3 mol (288 mg) 1.5 eq)、三第三丁基膦 (0.06 mol (12 mg) 0.03 eq)、甲苯 (0.3 M (6.7 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流一夜，藉此獲得結構式 (7) -5 所示之化合物 (產率為 50%~60%)。

其次，如圖 14 所示，將結構式 (7) -5 所示之化合物 (1 mmol (1.21 g) 1 eq)、結構式 (7) -e 所示之化合物 (1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq)、乙酸銨 (0.33 mol (25.7 mg) 0.33

eq)、乙酸 (0.1 M (10 ml)) 加以混合，使所得之溶液回流 3 小時，藉此獲得結構式 (7) -6 所示之化合物。

其次，如圖 15 所示，將結構式 (7) -6 所示之化合物 (1 mmol (1.28 g) 1 eq)、TBAF (20 mmol (5.23 g) 20 eq)、THF (50 mM (20 ml)) 於氬氣環境下、室溫下攪拌混合 5 小時後，添加氧化銀 (10 mol (2.31 g) 10 eq) 於氬氣環境下、室溫下攪拌混合 2 小時。藉此獲得結構式 (7) 所示之化合物 (產率為 95%~100%)。

(以 (8) 所示之光吸收材料之製造)

如圖 16 所示，將結構式 (8) -1 所示之化合物 (30 mmol (9.81 g) 1 eq)、二乙醚 (ether) 於 -78°C 下進行攪拌混合，於所得之溶液中進一步添加第三丁基鋰 (0.27 mol (170 ml, d=1.6 M) 9 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時以及於室溫下攪拌混合 1 小時，其次，於該溶液中添加 2-甲基-2-亞硝基丙烷 (90 mmol (7.84 g) 3 eq) 後於 -78°C 下攪拌混合 2 小時，繼而將該溶液於室溫下攪拌混合 1 小時，藉此獲得結構式 (8) -2 所示之化合物 (產率為 40%~50%)。

其次，如圖 17 所示，將結構式 (8) -2 所示之化合物 (10 mmol (5.72 g) 1 eq)、DMF (0.7 M (14.3 ml))、咪唑 (30 mmol (2.10 g) 3 eq)、第三丁基二甲基氯矽烷 (12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq) 於室溫下攪拌混合 10 小時，藉此獲得結構式 (8) -3 所示之化合物 (產率為 80%~90%)。

其次，如圖 18 所示，將結構式 (8) -3 所示之化合物 (10 mmol (5.72 g) 1 eq)、甲苯 (0.7 M (14.3 ml))、第