

# 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：97125858

※申請日期：97.7.9

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文) H<sub>01L</sub><sup>51</sup>/<sub>42</sub>, C<sub>07F</sub><sup>7</sup>/<sub>08</sub>, H<sub>01L</sub><sup>31</sup>/<sub>04</sub>

光電變換元件及使用該元件之太陽能電池

PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND SOLAR CELL COMPRISING THE SAME

二、申請人：(共 2 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

1. 獨立行政法人科學技術振興機構

JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY

2. 佐藤佳晴/SATO, YOSHIHARU

代表人：(中文/英文)(簽章) 1. 北澤宏一/KITAZAWA, KOICHI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

1. 日本國埼玉縣川口市本町4丁目1番8號

1-8, Honcho 4-chome, Kawaguchi-shi, Saitama, JAPAN

2. 日本國神奈川縣相模原市上鶴間7-9-2-108

7-9-2-108, Kamitsuruma, Sagamihara-shi, Kanagawa, JAPAN

國籍：(中文/英文) 1. 2. 日本國/JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 中村榮一(中村榮一)/NAKAMURA, EIICHI

2. 佐藤佳晴/SATO, YOSHIHARU

3. 新實高明(新實高明)/NIINOMI, TAKAAKI

4. 松尾豐/MATSUO, YUTAKA

5. 橋口昌彥/HASHIGUCHI, MASAHIKO

國籍：(中文/英文) 1. 至 5. 日本國/JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為：2008年3月12日，於日本立教大學池袋校區及立教池袋國中·高中(地址：日本國東京都豐島區西池袋3-34-1)。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2007年7月9日 特願 2007-179271 (主張優先權)
2. 日本國 2008年2月1日 特願 2008-022919 (主張優先權)

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關光電變換元件及使用該元件之太陽能電池。具體上，是有關含有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體的化合物之光電變換元件，與使用該元件之太陽能電池。

### 【先前技術】

目前，已實用化的太陽能電池是利用光電變換元件的太陽能電池，而該光電變換元件是使用以矽為首的無機材料。在使用多晶矽的光電變換元件之製造中，高純度矽是不可或缺的條件，但其成本較高。

相對於此，一般使用有機材料的光電變換元件，在與使用無機材料的光電變換元件比較時，因其製造方法容易，而可降低製造成本。至於含有使用有機材料的光電變換元件之太陽能電池，亦有稱之為色素增感型太陽能電池或有機薄膜型太陽能電池等使用有機半導體材料的太陽能電池等。

不過，由於可使用於代表性的色素增感型太陽能電池之電解質主要是液體(電解液)，有可能產生使該電解液從作用電極與對極之間隙等漏出或揮發的問題。因此，在比較使用有機材料的光電變換元件與使用無機材料的光電變換元件時，即有耐久性的問題。

同時，在使用有機材料的光電變換元件方面，包括有將電子供體的銅酞青與電子受體的芫衍生物組合而成的光

電變換元件 [C.W. Tang 著，「Two-Layer organic photovoltaic cell」，Applied Physics Letters，1986 年，48 卷(非專利文獻 1)]、將電子供體的聚伸苯基乙烯與富勒烯衍生物組合而成的光電變換元件 [G. Yu 等著，「Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions」，Science，1995 年，270 卷(非專利文獻 2)，日本特表平 8-500701 號公報(專利文獻 1)]。

然而，此類光電變換元件的變換效率仍低，要朝實用化進行時仍須更加提昇變換效率。

[專利文獻 1]日本特表平 8-500701 號公報

[非專利文獻 1] C.W. Tang 著，「Two-Layer organic photovoltaic cell」，Applied Physics Letters，1986 年，48 卷

[非專利文獻 2] G. Yu 等著，「Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions」，Science，1995 年，270 卷

### 【發明內容】

[發明所欲解決的問題]

在上述情況下，即要求例如可以低成本製造，且變換效率高的光電變換元件。

[解決問題的方法]

本發明人等係發現，在一對電極間含有具有 2 至 4 個

各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基的富勒烯衍生物、與電子供體的化合物之光電變換元件，與使用該元件的太陽能電池，並依此見解而完成本發明。本發明可提供如下的光電變換元件及太陽能電池。

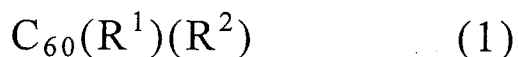
[1]一種光電變換元件，其特徵為：在一對電極間至少具有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體之化合物的光電變換元件，其中，

該富勒烯衍生物是具有 2 至 4 個各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基的富勒烯衍生物，當該富勒烯衍生物具有 2 個有機基時，這些有機基不會相互結合而形成環。

[2]如 [1]項的光電變換元件，其中富勒烯衍生物具有 2 或 3 個各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基。

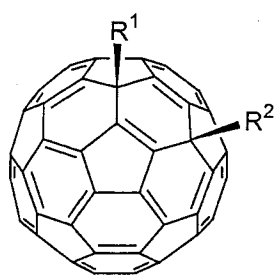
[3]如 [1]或 [2]項的光電變換元件，其中富勒烯是選自富勒烯 C<sub>60</sub> 及富勒烯 C<sub>70</sub> 所形成群族中的一種以上。

[4]一種光電變換元件，其是在一對電極間至少具有以下述式 (1) 表示的電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物者，

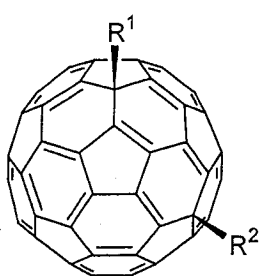


(式 (1) 中，R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 各自獨立地為碳原子數 1 至 50 之有機基，R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 不會相互結合而形成環)。

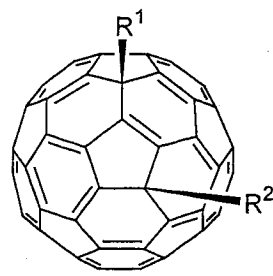
[5]一種光電變換元件，其是在一對電極間至少具有以下述式 (1A) 至 (1G) 的任一式表示之電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物者，



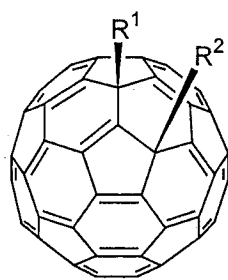
(1A)



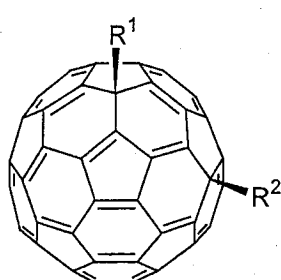
(1B)



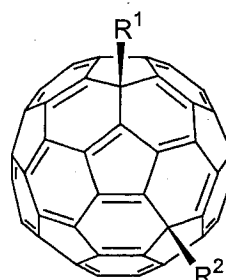
(1C)



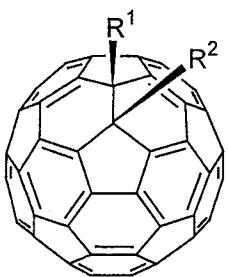
(1D)



(1E)



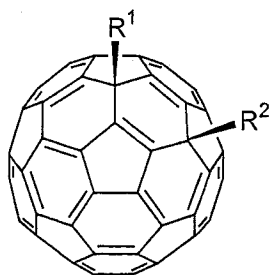
(1F)



(1G)

(式(1A)至(1G)中， $R^1$ 與 $R^2$ 各自獨立地為碳原子數1至50之有機基， $R^1$ 與 $R^2$ 不會相互結合而形成環)。

[6]一種光電變換元件，其是在一對電極間至少具有以下述式(1A)表示的電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物者，

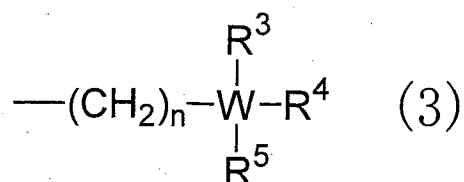


(1A)

(式(1A)中， $R^1$ 與 $R^2$ 各自獨立地為碳原子數1至50之有機基， $R^1$ 與 $R^2$ 不會相互結合而形成環)。

[7]如[1]至[6]項中任一項之光電變換元件，其中，碳原子數1至50之有機基的至少一者為各自獨立地含有芳香環之基。

[8]如[1]至[7]項中任一項之光電變換元件，其中，碳原子數1至50之有機基的至少一者各自獨立地以下述式(3)表示的基，



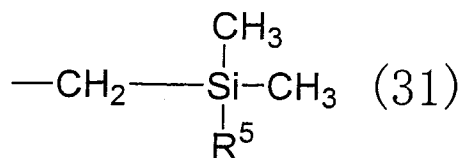
(式(3)中，W是屬於週期表第4B族的原子， $R^3$ 、 $R^4$ 與 $R^5$ 各自獨立地為氫原子、碳原子數1至50的烴基、烷氧基或胺基，n為1至10的整數)。

[9]如[8]項的光電變換元件，其中 $R^3$ 、 $R^4$ 與 $R^5$ 各自獨立地為碳原子數1至20的烴基。

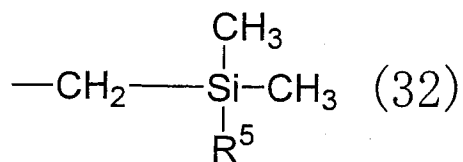
[10]如[8]項的光電變換元件，其中 $R^3$ 與 $R^4$ 為碳原子數1至3的烷基， $R^5$ 為碳原子數1至20的烴基。

[11]如[8]至[10]項中任一項之光電變換元件，其中n為1至5的整數，W為Si。

[12]如[4]至[6]項中任一項之光電變換元件，其上述式(1)或式(1A)至(1G)中， $R^1$ 為以下述式(31)表示之基， $R^2$ 為以下述式(32)表示之基，



(式(31)中，R<sup>5</sup>為碳原子數 1 至 20 的烷基或苯基)。



(式(32)中，R<sup>5</sup>為甲基或苯基)。

[13]如[1]至[12]項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為高分子化合物。

[14]如[1]至[12]項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為雜環高分子化合物。

[15]如[1]至[12]項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為卟啉化合物或酞青化合物。

[16]如[1]至[12]項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為聚噻吩或銅酞青錯合物。

[17]如[1]至[12]項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為四苯並卟啉。

[18]如[1]至[17]項中任一項之光電變換元件，其中，在一對電極間至少具有含電子受體的富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物層。

[19]如[18]項的光電變換元件，其中，藉由將含有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物溶解而成的溶液塗布而形成混合物層。

[20]如[18]項的光電變換元件，其中，藉由使電子受體之富

勒烯衍生物與電子供體的化合物經蒸鍍而形成混合物層。  
[21]如[1]至[20]項中任一項之光電變換元件，其在含有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的混合物層和正極之間，形成 p 型半導體層。

[22]如[1]至[20]項中任一項之光電變換元件，其在含有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的混合物層和負極之間，形成 n 型半導體層。

[23]一種太陽能電池，其中含有[1]至[22]項中任一項之光電變換元件。

(發明的效果)

如依本發明之較佳形態，即可提供變換效率高的光電變換元件。而且，如依本發明之較佳形態，即可提供以簡單且廉價製造的光電變換元件。

### 【實施方式】

#### 1 含在本發明的光電變換元件中的電子供體與電子受體

在構成本發明的光電變換元件之一對電極之間，配置有電子供體與電子受體。本發明的光電變換元件，在其一對電極之間，例如可具有電子供體與電子受體的個別層狀重疊的積層結構，也可具有含有兩者之混合物而成的混合物層。

同時，在本發明的光電變換元件中，也可具有複數對的電極。

#### 1.1 可使用於光電變換元件中的電子受體

可使用作為本發明的光電變換元件中之電子受體係為

具有 2 至 4 個各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基的富勒烯衍生物(該富勒烯衍生物為具有 2 個有機基時，這些有機基不會相互結合而形成環)。可使用作為本發明的光電變換元件中之電子受體的富勒烯衍生物，最好是具有 2 或 3 個各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基的富勒烯衍生物，理想的富勒烯是以選自富勒烯 C<sub>60</sub> 及富勒烯 C<sub>70</sub> 所形成群族中的一個以上者。更好的是以上述式(1)表示的富勒烯衍生物。而在以上述式(1)表示的富勒烯衍生物中，也以式(1A)至式(1G)表示的富勒烯衍生物更佳，而以式(1A)表示的富勒烯衍生物尤佳。

尚且，可使用作為本發明的光電變換元件中之電子受體的富勒烯衍生物，可以只含有一種富勒烯衍生物，也可含有複數種的富勒烯衍生物。

#### 1.1.1 富勒烯 C<sub>60</sub> 衍生物

可使用作為本發明的光電變換元件中之電子受體的富勒烯衍生物之一種形態為富勒烯 C<sub>60</sub> 衍生物。而在富勒烯 C<sub>60</sub> 衍生物之中，也以式(1)表示的富勒烯衍生物為佳，並以式(1A)至式(1G)的任一種表示之富勒烯衍生物更佳。尚且，式(1A)至式(1G)中的 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 各自獨立地為碳原子數 1 至 50 之有機基。

在式(1)或式(1A)至式(1G)中，以 R<sup>1</sup> 與 R<sup>2</sup> 之較佳者係 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> 各自獨立地表示氫原子、可具有取代基的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烴基、可具有取代基的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷氧基、可具有取代基的 C<sub>6</sub> 至 C<sub>20</sub> 芳氧基、可具有取代基的胺基、可具有取代基的

矽烷基、可具有取代基的烷硫基(-SY<sup>1</sup>，其中之 Y<sup>1</sup> 表示可具有取代基的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基)、可具有取代基的芳硫基(-SY<sup>2</sup>，其中之 Y<sup>2</sup> 表示可具有取代基的 C<sub>6</sub> 至 C<sub>18</sub> 芳基)、可具有取代基的烷磺醯基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>，其中之 Y<sup>3</sup> 表示可具有取代基的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基)、可具有取代基的芳磺醯基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>，其中之 Y<sup>4</sup> 表示可具有取代基的 C<sub>6</sub> 至 C<sub>18</sub> 芳基)。

本說明書中的「C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烴基」之烴基，可為飽和或不飽和的非環者，也可為飽和或不飽和的環者。當 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烴基為非環者時，可為線狀，也可為分枝狀。在「C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烴基」中，可含有例如 C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基、C<sub>2</sub> 至 C<sub>20</sub> 烯基、C<sub>2</sub> 至 C<sub>20</sub> 炔基、C<sub>4</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷二烯基、C<sub>6</sub> 至 C<sub>18</sub> 芳基、C<sub>7</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷芳基、C<sub>7</sub> 至 C<sub>20</sub> 芳烷基、C<sub>4</sub> 至 C<sub>20</sub> 環烷基、C<sub>4</sub> 至 C<sub>20</sub> 環烯基、(C<sub>3</sub> 至 C<sub>10</sub> 環烷基)C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基等。

本說明書中的「C<sub>1</sub> 至 C<sub>20</sub> 烷基」，是以 C<sub>1</sub> 至 C<sub>10</sub> 烷基為佳，並以 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基時更佳。至於烷基之例並無限制，但可舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、十二烷基等。

本說明書中的「C<sub>2</sub> 至 C<sub>20</sub> 烯基」，是以 C<sub>2</sub> 至 C<sub>10</sub> 烯基為佳，並以 C<sub>2</sub> 至 C<sub>6</sub> 烯基時更佳。至於烯基之例並無限制，但可舉例如乙烯基、烯丙基、丙烯基、異丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、2-甲基-烯丙基、2-丁烯基等。

本說明書中的「C<sub>2</sub> 至 C<sub>20</sub> 炔基」，是以 C<sub>2</sub> 至 C<sub>10</sub> 炔基為佳，並以 C<sub>2</sub> 至 C<sub>6</sub> 炔基時更佳。至於炔基之例並無限制，但可舉例如乙炔基、丙炔基、丁炔基等。

本說明書中的「 $C_4$ 至 $C_{20}$ 烷二烯基」，是以 $C_4$ 至 $C_{10}$ 烷二烯基為佳，並以 $C_4$ 至 $C_6$ 烷二烯基時更佳。至於烷二烯基之例並無限制，但可舉例如1,3-丁二烯基等。

本說明書中的「 $C_6$ 至 $C_{18}$ 芳基」，是以 $C_6$ 至 $C_{10}$ 芳基為佳。至於芳基之例並無限制，但可舉例如苯基、1-萘基、2-萘基、蒽基、聯苯基、蔥基、菲基等。(P.11)

本說明書中的「 $C_7$ 至 $C_{20}$ 烷芳基」，是以 $C_7$ 至 $C_{12}$ 烷芳基為佳。至於烷芳基之例並無限制，但可舉例如鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2,3-二甲苯基、2,4-二甲苯基、2,5-二甲苯基、鄰異丙苯基、間異丙苯基、對異丙苯基、均三甲苯基(mesityl)等。

本說明書中的「 $C_7$ 至 $C_{20}$ 芳烷基」，是以 $C_7$ 至 $C_{12}$ 芳烷基為佳。至於芳烷基之例並無限制，但可舉例如苄基、乙氧苄基、二苯基甲基、三苯基甲基、1-萘基甲基、2-萘基甲基、2,2-二苯基乙基、3-苯基丙基、4-苯基丁基、5-苯基戊基等。

本說明書中的「 $C_4$ 至 $C_{20}$ 環烷基」，是以 $C_4$ 至 $C_{10}$ 環烷基為佳。至於環烷基之例並無限制，但可舉例如環丙基、環丁基、環戊基、環己基等。

本說明書中的「 $C_4$ 至 $C_{20}$ 環烯基」，是以 $C_4$ 至 $C_{10}$ 環烯基為佳。至於環烯基之例並無限制，但可舉例如環丙烯基、環丁烯基、環戊烯基、環己烯基等。

本說明書中的「 $C_1$ 至 $C_{20}$ 烷氧基」，是以 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷氧基為佳，而以 $C_1$ 至 $C_6$ 烷氧基時更佳。至於烷氧基之例

並無限制，但可舉例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、戊氧基等。

本說明書中的「C<sub>6</sub>至C<sub>20</sub>芳氧基」，是以C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳氧基為佳。至於芳氧基之例並無限制，但可舉例如苯氧基、萘氧基、聯苯氧基等。

本說明書中的「烷硫基(-SY<sup>1</sup>，其中之Y<sup>1</sup>表示可具有取代基的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基。)」及「烷磺醯基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>3</sup>，其中之Y<sup>3</sup>表示可具有取代基的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基。)」中，以Y<sup>1</sup>及Y<sup>3</sup>為C<sub>1</sub>至C<sub>10</sub>烷基時為佳，且為C<sub>1</sub>至C<sub>6</sub>烷基時更佳。至於烷基之例並無限制，但可舉例如甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、十二烷基等。

本說明書中的「芳硫基(-SY<sup>2</sup>，其中之Y<sup>2</sup>表示可具有取代基的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基。)」及「芳磺醯基(-SO<sub>2</sub>Y<sup>4</sup>，其中之Y<sup>4</sup>表示可具有取代基的C<sub>6</sub>至C<sub>18</sub>芳基。)」中，以Y<sup>2</sup>及Y<sup>4</sup>為C<sub>6</sub>至C<sub>10</sub>芳基時為佳。至於芳基之例並無限制，但可舉例如苯基、1-萘基、2-萘基、茛基、聯苯基、蔥基、菲基等。

在「C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烴基」、「C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷氧基」、「C<sub>6</sub>至C<sub>20</sub>芳氧基」、「胺基」、「矽烷基」、「烷硫基」、「芳硫基」、「烷磺醯基」、「芳磺醯基」中，可導入取代基。至於此取代基，可舉例如酯基、羧基、醯胺基、炔基、三甲基矽烷基、胺基、膦醯基、硫基、羰基、硝基、磺酸基、亞胺基、鹵基、烷氧基等。此時，在可取代的位置上，可導入1個以上至

可取代的最大數之取代基，並以可導入 3 至 4 個為佳。當取代基數為 2 個以上時，各取代基可為相同者，也可為相異者。

本說明書中的「可具有取代基的胺基」之例，雖然並無限制，但有胺基、二甲基胺基、甲基胺基、甲基苯基胺基、苯基胺基等。

本說明書中的「可具有取代基的矽烷基」之例，雖然並無限制，但有二甲基矽烷基、二乙基矽烷基、三甲基甲矽烷基、三乙基甲矽烷基、三甲氧基矽烷基、三乙氧基矽烷基、二苯基甲基矽烷基、三苯基矽烷基、三苯氧基矽烷基、二甲基甲氧基矽烷基、二甲基苯氧基矽烷基、甲基甲氧基苯基等。

本說明書中的「芳香族基」之例，有苯基、聯苯基、聯三苯基等。

本說明書中的「雜環基」之例，有噻吩基、吡咯啉基、吡啶基、聯吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三聯噻吩基等。

本說明書中的「縮合多環芳香族基」之例，有芴基、萘基、螢蔥基、蔥基、菲基、芘基、並四苯基、並五苯基、三伸苯基、伸芘基等。

本說明書中的「縮合多環雜環基」之例，有呋唑基、吡啶基、菲繞啉基等。

同時，這些可具有「芳香族基」、「雜環基」、「縮合多環芳香族基」及「縮合多環雜環基」的取代基之例，並無

限制，可舉例如  $C_1$  至  $C_{10}$  烴基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、苯基、萘基、蒽基、茚基、甲苯基、二甲苯基、苜基等)、 $C_1$  至  $C_{10}$  烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等)、 $C_6$  至  $C_{10}$  芳氧基(例如苯氧基、萘氧基、聯苯氧基等)、胺基、羥基、鹵原子(例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子)或矽烷基等。此時，在可取代的位置上，可導入 1 個以上的取代基，亦宜導入 3 至 4 個。當取代基數為 2 個以上時，各取代基可為相同者，也可為相異者。

### 1.1.2 富勒烯 $C_{60}$ 衍生物的製造

具有 2 至 4 個各自獨立的碳子數 1 至 50 之有機基的富勒烯衍生物(該富勒烯衍生物為具有 2 個有機基時，這些有機基並不會相互結合而形成環)的製造方法，雖然並無特別的限定，但可以使用選自富勒烯  $C_{60}$  及富勒烯  $C_{70}$  所形成群族中的 1 種以上，並以習知的方法製造。例如，以式(1)或式(1A)至式(1G)表示的富勒烯衍生物，是利用下述步驟合成者：在富勒烯  $C_{60}$  中，至少使格式試劑(Grignard reagent)與極性物質反應後，並將有機基選擇位置地加成在富勒烯(衍生物)上的步驟(有機基加成步驟 A)；與至少使鹽基性化合物與鹵化物反應而加成有機基的步驟(有機基加成步驟 B)而合成。

#### (1)有機基加成步驟 A

有機基加成步驟 A，是在富勒烯  $C_{60}$  中，至少使 Grignard 試劑與極性物質反應後，而加成有機基的步驟。  
可使用於有機基加成步驟 A 中的 Grignard 試劑

可使用於有機基加成步驟 A 中的 Grignard 試劑，可以下述式(4)表示。



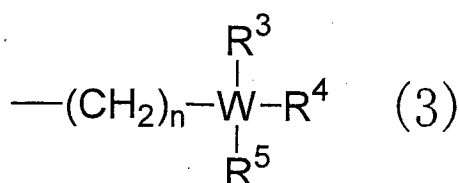
[式中， $R^6$  表示有機基；X 表示 Cl、Br 或 I。]

(4)式中， $R^6$  只要是具有可調整 Grignard 試劑的取代基之有機基即可而無特別的限定。

(4)式中， $R^6$  是以  $C_1$  至  $C_{20}$  烷基、芳基、苄基、4-甲氧基苄基、苯基、4-甲氧基苯基、吡啶基苯基、聯苯基、1-萘基、茈基、二(烷氧基)苯甲氧基苯基等為佳。

同時，(4)式中， $R^6$  是以含伸萘四羧酸二醯亞胺衍生物之基、含蔥醌衍生物之基、含四硫富瓦烯(tetrathiafulvalene)衍生物之基、含聚噻吩衍生物之基等為佳。

(4)式中， $R^6$  是以下述式(3)表示的基為佳。



(式(3)中，W 是屬於週期表第 4B 族的原子， $R^3$ 、 $R^4$  與  $R^5$  各自獨立，表示氫原子、碳原子數 1 至 50 的烴基、烷氧基或胺基，n 為 1 至 10 的整數。)

上述式(3)中， $R^3$ 、 $R^4$  與  $R^5$  宜為各自獨立的碳原子數 1 至 20 的烴基。並且，式(3)中， $R^3$  與  $R^4$  宜為甲基、 $R^5$  宜為碳原子數 1 至 20 的烴基。同時，上述式(3)中，n 為 1 至 5 的整數，W 是以 Si 為佳。

相對於以有機基加成步驟 A 中經加成有機基的富勒烯

或富勒烯衍生物，有機基加成步驟中的 Grignard 試劑之使用量，以 1 至 20 當量為佳，並以使用 1 至 10 當量時更佳。

如依本發明的較佳形態，上述式(4)的  $R^6$  即可加成在起始物質的富勒烯  $C_{60}$  上。

#### 可使用於有機基加成步驟 A 的極性物質

可使用於有機基加成步驟 A 中的極性物質，只要具有極性物質之物性即可而無特別的限定，以施予數(DN: donor number)為 25 以上者為佳。

至於可使用於有機基加成步驟 A 中的極性物質，宜使用非質子性溶劑，並以使用 N,N-二甲基甲醯胺(DMF)、二甲基亞砷(DMSO)、吡啶等時更佳。在這些之中，使用 N-二甲基甲醯胺時，因可使所得富勒烯衍生物的產率變高而特佳。

相對於有機基加成步驟中經加成有機基之富勒烯或富勒烯衍生物，有機基加成步驟 A 中的極性物質之使用量，由於以 3 至 100 當量之使用量所得富勒烯衍生物之收率提高而佳，並以使用 5 至 60 當量時更佳。

#### 使用有機基加成步驟 A 的富勒烯衍生物之製造

在有機基加成步驟 A 中，於富勒烯  $C_{60}$ ，至少使上述的 Grignard 試劑與上述的極性物質反應而加成有機基後，即可製得富勒烯衍生物。

有機基加成步驟 A 的反應，是以使用溶劑而進行者為佳。至於溶劑，可使用甲苯、四氫呋喃、二氯苯或這些溶劑的混合溶劑，在這些之中並以使用二氯苯作為溶劑者為

佳。

為促進有機基加成步驟 A 的反應，可使用配合各種目的的添加劑。觸媒或添加劑的種類並無特別限定，只須配合起始物質或欲製造的富勒烯衍生物之種類(加成基的種類)而適宜的選擇即可。

富勒烯  $C_{60}$  與 Grignard 試劑及極性物質的反應系是隨意的，可為密閉系、開放系或氣體流通系。同時，反應方式也無特別的限定，在考量所使用的富勒烯、富勒烯衍生物、Grignard 試劑及極性物質的種類，以及這些的量之後，即可作適當的選擇。

將富勒烯  $C_{60}$  與 Grignard 試劑及極性物質添加至反應槽的添加順序及方法，雖為任意，但以將極性物質加入已溶解富勒烯或富勒烯衍生物的溶劑中之後，再添加 Grignard 試劑者為佳。

反應溫度通常為  $-70$  至  $70^{\circ}\text{C}$ ，並以在  $-50$  至  $50^{\circ}\text{C}$  的範圍內為佳。反應溫度過低時，將使反應速度不足，太高時則有優先產生副反應的傾向。反應壓力並無特別的限制，可在常壓下，也可在高壓下，但以在常壓下為佳。反應時間只要依所使用的富勒烯及有機金屬化合物之種類、溶劑的種類、氧化劑的種類、反應方式等，而適宜選擇適切的範圍即可，通常是 2 分鐘至 2 小時，並以進行 5 分鐘至 1 小時為佳。

關於反應的停止，係例如在反應系中添加氯化銨水溶液等即可停止反應。

例如，在有機基加成步驟 A 中，使富勒烯  $C_{60}$  至少與 Grignard 試劑與極性物質反應，藉此製造以下述式(2)表示的富勒烯衍生物。

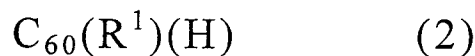


(式(2)中， $R^1$  為碳原子數 1 至 50 的有機基。)

所合成的富勒烯衍生物，當其選擇生成率較高時，即不須再精製。然而，由於會有得到混有原料富勒烯或微量的氫烷化物或氧化物等副產物之粗生成物的情況，宜由粗生成物將加成有設定的有機基之富勒烯衍生物進行離析・精製。至於使製得的富勒烯衍生物離析・精製之方式，可應用 HPLC 或管柱層析儀等的層析方式、使用有機溶劑等的溶劑萃取之方式等。

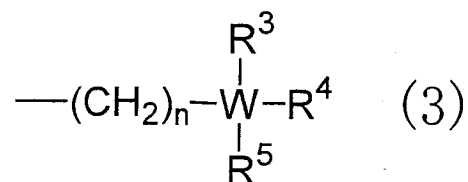
#### 經由有機基加成步驟 A 而製造之富勒烯衍生物

在有機基加成步驟 A 中，於富勒烯  $C_{60}$  中至少使 Grignard 試劑與極性物質反應，藉此而製得以下述式(2)表示的富勒烯衍生物。



(式(2)中， $R^1$  為碳原子數 1 至 50 的有機基。)

上述式(2)中， $R^1$  宜為以下述式(3)表示的基。



(式(3)中，W 是屬於週期表第 4B 族的原子， $R^3$ 、 $R^4$  及  $R^5$  各自獨立地為氫原子、碳原子數 1 至 50 的烴基、烷氧基或

胺基， $n$  為 1 至 10 的整數。)

上述式(3)中， $R^3$ 、 $R^4$  與  $R^5$  宜各自獨立地為碳原子數 1 至 20 之烴基。並且，較佳者係  $R^3$  與  $R^4$  為甲基、 $R^5$  為碳原子數 1 至 20 的烴基。同時，上述式(3)中， $n$  為 1 至 5 的整數， $W$  是以 Si 為佳。

## (2)有機基加成步驟 B

有機基加成步驟 B，是例如在經有機基加成步驟 A 而得的以上述式(2)表示之富勒烯衍生物中，至少使鹽基性化合物與鹵化物反應後，使加成在富勒烯衍生物上的氫進行脫氫而同時加成有機基的步驟。

### 可使用於有機基加成步驟 B 的鹽基性化合物

可使用於有機基加成步驟 B 的鹽基性化合物，只要是具有鹽基性的化合物即可而無特別的限定。

至於可使用於有機基加成步驟 B 的鹽基性化合物，以使用金屬氫化物(KH、NaH、CaH<sub>2</sub>等)、金屬烷氧化物[t-BuOK(鉀 t-丁氧化物)、t-BuONa(鈉 t-丁氧化物)]、鹼金屬試藥(BuLi等)、鹼金屬(K、Na、Li等)或有機鹼(氫氧化四丁銨等)為佳。在這些之中，更以含 Na 或 K 的金屬烷氧化物較佳，而以 t-BuOK 或 t-BuONa 時更佳。

在有機基加成步驟 B 中，相對於以有機基加成步驟 B 而加成有機基的富勒烯衍生物，當使用 1 至 3 當量的鹽基性化合物時，可使所得的富勒烯衍生物之產率變高而佳，並以使用 1 至 2 當量時更佳。

### 可使用於有機基加成步驟 B 的鹵化物

可使用於有機基加成步驟 B 的鹵化物是以下述式 (6) 表示的化合物為佳。

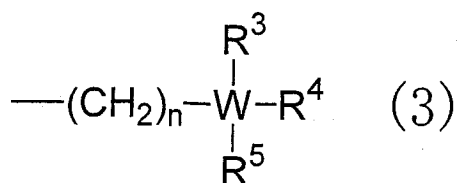


[式中， $R^7$  表示有機基， $X$  表示鹵原子。]

(6) 式中， $R^7$  是以  $C_1$  至  $C_{30}$  烷基、烯丙基、苄基、4-甲氧基苄基、苯基、對甲氧基苯基、吡啶基苯基、聯苯基、1-萘基、茈基或二(烷氧基)苯甲氧基苯基等為佳。

同時，(6) 式中， $R^7$  是以含伸萘四羧酸二醯亞胺衍生物之基、含蔥醌衍生物之基、含四硫富瓦烯衍生物之基、含聚噻吩衍生物之基等為佳。

(6) 式中， $R^7$  是以下述式 (3) 表示的基為佳。



(式 (3) 中， $W$  是屬於週期表第 4B 族的原子， $R^3$ 、 $R^4$  與  $R^5$  各自獨立地為氫原子、碳原子數 1 至 50 的烴基、烷氧基或胺基， $n$  為 1 至 10 的整數。)

上述式 (3) 中， $R^3$ 、 $R^4$  與  $R^5$  宜為各自獨立之碳原子數 1 至 20 的烴基。並且，較佳者係  $R^3$  與  $R^4$  為甲基、 $R^5$  為碳原子數 1 至 20 的烴基。同時，上述式 (3) 中，較佳者係  $n$  為 1 至 5 的整數， $W$  為 Si。

只要依照本發明的理想形態，上述式 (6) 的  $R^7$ ，即可加成在富勒烯衍生物上，該衍生物是以有機基加成步驟 B 加成有機基。

在相對於以有機基加成步驟 B 加成有機基的富勒烯衍生物，當有機基加成步驟 B 中的鹵化物之使用量為 5 至 100 當量時，可使所得的富勒烯衍生物之產率變高而佳，並以使用 10 至 50 當量時更佳。

#### 使用於有機基加成步驟 B 的富勒烯衍生物之製造

在以上述式(2)表示有機基加成步驟 B 的起始物質之富勒烯衍生物中，至少使前述的鹽基性化合物與前述的鹵化物反應，而加成有機基。

有機基加成步驟 B 的反應，宜在惰性氣體環境下使用溶劑而進行。至於溶劑，是以可溶解起始原料的富勒烯衍生物之溶劑為佳，例如苯甲腈。

為促進有機基加成步驟 B 的反應，也可使用已配合各種目的的添加劑。觸媒或添加劑的種類並無特別的限定，只須配合起始物質或欲製造的富勒烯衍生物之種類(加成基的種類)而適宜的選擇即可。

以上述式(2)表示的富勒烯衍生物與鹽基性化合物及鹵化物的反應系是隨意的，可為密閉系、開放系或氣體流通系均可。同時，反應方式也無特別的限定，在考量所使用的富勒烯衍生物、鹽基性化合物及鹵化物，以及這些的量之後，即可作適當的選擇。

將以上述式(2)表示的富勒烯衍生物、鹽基性化合物及鹵化物的起始物質，添加至反應槽的順序及添加方法是隨意的，但以將鹽基性化合物加入已溶解富勒烯衍生物的溶劑中之後，再添加鹵化物者為佳。而理想的有機基加成步

驟 B，是將鹽基性化合物滴入已溶解富勒烯衍生物的溶劑中，攪拌 5 至 20 分鐘之後，再加入鹵化物，通常以 20 至 180°C，並以在 50 至 150°C 的溫度範圍內使之反應 2 至 12 小時者為佳，而更好的是以 4 至 10 小時使其反應。反應壓力並無特別的限制，可在常壓附近，也可在高壓下，但以在常壓附近為佳。

在有機基加成步驟 B 中，至少使 Grignard 試劑與極性物質在以上述式(2)表示的富勒烯衍生物中反應後，即可合成以上述式(1)表示的富勒烯衍生物，並以合成以上述式(1A)至(1G)表示的富勒烯衍生物為佳。

並且，宜將所合成的富勒烯衍生物離析・精製，其方式是與有機基加成步驟 A 相同。

由反應而製得的富勒烯衍生物，雖然在其選擇生成率較高時不須精製，但也可以應用 HPLC 或管柱層析儀等的層析分離方式、使用有機溶劑等的溶劑萃取等，予以精製。

### 1.1.3 富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物

本發明的光電變換元件中作為電子受體使用的富勒烯衍生物之一形態，為富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物。

富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物是具有 2 至 4 個各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基的富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物，而該富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物具有 2 個有機基時，這些有機基不會相互結合而形成環。加成在富勒烯 C<sub>70</sub> 上的 2 至 4 個有機基，與上述式(1)中的 R<sup>1</sup> 及 R<sup>2</sup> 之有機基與碳原子數 1 至 50 的有機基是相同的。

與前述富勒烯 C<sub>60</sub> 衍生物相同，上述富勒烯 C<sub>70</sub> 衍生物可使用下述步驟而合成：在富勒烯 C<sub>70</sub> 中，至少使 Grignard 試劑與極性物質反應後，將有機基選擇位置地加在富勒烯(衍生物)上的步驟(有機基加成步驟 A)；與至少使鹽基性化合物與鹵化物反應而使有機基加成的步驟(有機基加成步驟 B)。

## 1.2 光電變換元件中使用的電子供體之化合物

本發明的光電變換元件中使用的電子供體之化合物，只要具有電子供體之機能者即可而無特別的限定。

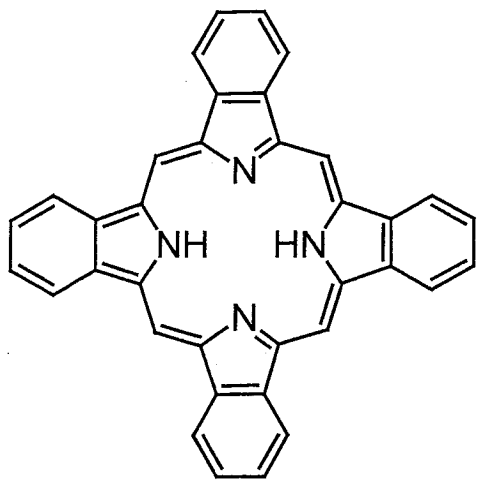
尚且，光電變換元件中使用的電子供體之化合物，可為一種化合物，也可為數種化合物的混合物。

本發明中所使用的理想電子供體之化合物，是高分子化合物、卟啉化合物或酞青化合物。

至於可使用作為電子供體的高分子化合物，可使用具有聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚呋喃、聚吡啶、聚咪唑、聚伸苯基伸乙烯等芳香族的高分子。在這些化合物之中，並以聚噻吩、聚吡咯、聚呋喃、聚伸苯基伸乙烯，因存在各種取代基的結合者，進而可存在各種的結構，因此以可合成各式各樣的聚合物者為佳。

至於可使用作為電子供體的卟啉化合物，可舉例如 5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩鈷(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩銅(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩鋅(II)、5,10,15,20-四苯基-21H,23H-卟吩鈳(IV)氧化物、5,10,15,20-四(4-吡啶

基)-21H,23H-卟吩、以下述式(B)表示的化合物(四苯並卟啉)等。



(B)

同時，可使用作為電子供體的酞青化合物，可舉例如 29H,31H-酞青、銅酞青錯合物、鋅酞青錯合物、鈦酞青氧化物錯合物、鎂酞青錯合物、鉛酞青錯合物、銅 4,4',4'',4'''-四氮雜-29H,31H-酞青錯合物等。

在這些化合物之中，並以銅酞青錯合物為佳。

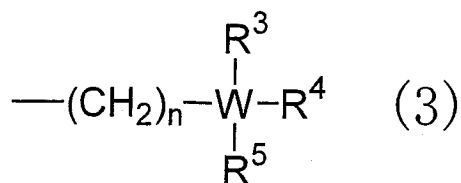
### 1.3 混合物層之製造方法

本發明的光電變換元件的一形態中，在一對電極間，形成由含有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物所成之混合物層。

該混合物層之製造方法並無特別的限定，例如可將富勒烯衍生物與電子供體的化合物共同溶解而成的溶液，利用旋轉塗布法等塗布在設置於基板或基板上的層上而製得(塗布型之混合物層)。此外，可將富勒烯衍生物與電子供體的化合物，藉由在設置於基板或基板上的層上蒸鍍而製

得(蒸鍍型之混合物層)。

塗布型的混合物層上使用的富勒烯衍生物，最好是以上述式(1)表示的富勒烯衍生物，但只要是式(1)或式(1A)至(1G)中， $R^1$ 與 $R^2$ 如為各自獨立並以下述式(3)表示之基時，因在塗布時可提高溶劑的溶解性，進而可提高所得光電變換元件的變換效率而佳。



(式(3)中，W是屬於週期表第4B族的原子， $R^3$ 、 $R^4$ 及 $R^5$ 各自獨立地為氫原子、碳原子數1至50的烴基、烷氧基或胺基，n為1至10的整數。)

上述式(3)中， $R^3$ 、 $R^4$ 與 $R^5$ 宜為各自獨立的碳原子數1至20的烴基為佳。並且，更佳者是以 $R^3$ 與 $R^4$ 為甲基、 $R^5$ 為碳原子數1至20的烴基。同時，上述式(3)中，較佳者係：n為1至5的整數，W為Si。

可使用於塗布型的混合物層中之電子供體的化合物，雖然可為上述者，但以使用聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺、聚咪喃、聚吡啶、聚呋唑、聚伸苯基伸乙烯等時，因可提高所得光電變換元件的變換效率而佳。

此外，由可溶於溶劑的前驅體之熱變換而得的電子供體也可在塗布型的混合物層中使用，至於這種電子供體，例如可使用卟啉化合物或酞青化合物。在塗布型的混合物層中將此類化合物使用作為電子供體時，因可提高所得光

電變換元件的變換效率而佳。尚且，在溶劑方面，可舉例如己烷、庚烷、辛烷、異辛烷、壬烷、癸烷等脂肪族烴類；甲苯、苯、二甲苯、氯苯等芳香族烴類；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等低級醇類；丙酮、甲基乙基酮、環戊酮、環己酮等酮類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸甲酯等酯類；吡啶、喹啉等含氮之有機溶劑類；氯仿、二氯甲烷、二氯乙烷、三氯乙烷、三氯乙烯等鹵化烴類；乙基醚、四氫呋喃、二噁烷等醚類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺等醯胺類等。

可使用於蒸鍍型混合物層的電子供體之化合物，雖然可如上述，但如使用聚吡啶化合物及酞青化合物時，因可易於與富勒烯衍生物設置成均勻之層，並且可提高所得光電變換元件的變換效率而佳。

尚且，混合物層只要是含有富勒烯衍生物與電子供體的化合物即可而無特別的限定，也可含有其他的化合物等。

同時，混合物層除了是富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物之層以外，也可含有由電子供體形成的層(電子供體層)、由電子受體形成的層(電子受體層)、或含有電子供體層與電子受體層。

## 2 本發明的光電變換元件及太陽能電池

本發明的光電變換元件具有基板與一對電極，並在該一對電極之間，至少具有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體的化合物。

### 2.1 基板

本發明的光電變換元件之基板是由電極等之支撐體而

形成者。基板材料(基板材料)只要是得以形成電極等支撐體者即可而無特別的限制。然而，在本發明的光電變換元件中，因須使照射在基板上的光進入元件內，故可使用透光性的材料作為基板。至於基板材料，以可穿透該基板的可見光之穿透率在60%以上為佳，並以80%以上時更佳。

至於適當的基板材料之例可列舉如：石英、玻璃、青玉(藍寶石)、二氧化鈦等無機材料；聚對苯二甲酸乙二酯、聚對萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate, PEN)、聚醚砜(PES)、聚醯亞胺、尼龍、聚苯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙醇共聚物、氟樹脂膜、氯乙烯、聚乙烯、纖維素、聚偏二氯乙烯(PVDC)、芳香族聚醯胺(aramid)、聚苯硫醚(PPS)、聚胺甲酸酯(PU)、聚碳酸酯、聚芳酯、聚降冰片烯等有機材料；紙、合成紙等紙材料；不鏽鋼、鈦、鋁等金屬上，將表面塗布或積層以賦與絕緣性的複合材料等。在這些材料之中，並以玻璃、聚酯、聚(甲基)丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜為佳。

尚且，基板材料可以只使用一種，也可以隨意的組合及比率而併用2種以上。

當基板的阻氣性低時，有可能因通過基板的外氣而使有機光電變換元件劣化。此時，在使用阻氣性低的材料(例如合成樹脂)作為基板材料時，以可在基板的任何一側或兩側上，形成具有阻氣性的層(阻氣層)為佳。至於此阻氣層，可舉例如緻密的氧化矽膜等。

基板的形狀並無限制，例如可使用板、膜、片等的形狀。

雖然並無限制基板的厚度，但以  $5\ \mu\text{m}$  至  $20\ \text{mm}$  為佳，而以  $2\ \mu\text{m}$  至  $10\ \text{mm}$  時更佳。當基板太薄時，有可能使保持有機光電變換元件 1 的強度不足，太厚時則可能使成本變高，或重量變得過重。

## 2.2 電極

可使用於本發明的光電變換元件中的電極之材料，只要是具有導電性者即可而無特別的限定，例如以將 ITO、氧化錫、氧化鋅、Au、Co、Ni、Pt 等功函數(work function)高的材料，與 Al、Ag、Li、In、Ca、Mg、LiF 等組合後使用者為佳。其中透光位置之電極，宜使用 ITO、氧化錫、氧化鋅等之透明電極。此類電極的製造方法及膜厚等可作適宜的選擇。

本發明的光電變換元件中，在設有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物層時，雖然並未特別限定該混合物層的厚度，但當其不到  $0.1\ \text{nm}$  時，則會產生均勻性不足，容易引起短路的問題。另一方面，混合物層的厚度超過  $5,000\ \text{nm}$  時，將使內部電阻變大，並使 1 個元件所相當的固體層之體積比率變高，以致減少容量而不佳。同時，由於電極間的距離分開，而產生電荷擴散不良的問題。所以，混合物層的厚度宜為  $0.1$  至  $5,000\ \text{nm}$ ，並以  $1$  至  $1,000\ \text{nm}$  較佳，而以  $20$  至  $500\ \text{nm}$  時更佳。

## 2.3 p 型半導體層 n 型半導體層

在本發明的光電變換元件中，也可設置 p 型半導體層與 n 型半導體層。

#### (1)p 型半導體層

在含有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體的混合物層與電極(正極)之間，可設置 p 型半導體層。

至於 p 型半導體層的材料(p 型半導體材料)，宜為可將混合物層生成的電洞有效地傳送到正極者。因此，p 型半導體材料是以具有電洞移動度高、導電率高、與正極之間的電洞注入障壁小、由混合物層至 p 型半導體層的電洞注入障壁小等性質者為佳。

同時，具有 p 型半導體層的光電變換元件，因須使光通過 p 型半導體層而進入光電變換元件內，故要求 p 型半導體層是透明的。通常在光中也是以可見光為進入光電變換元件內者，故在作為透明的 p 型半導體材料，是以可穿透該 p 型半導體層的可見光之穿透率為 60% 以上為佳，並以 80% 以上時更佳。

為抑制光電變換元件的製造成本、並可實現大面積化等時，宜使用有機半導體材料作為 p 型半導體材料，並使 p 型半導體層形成 p 型有機半導體層。

p 型半導體材料的理想例，可舉例如顏料，而以聚卟啉化合物或酞青化合物為佳。這些化合物可具有中心金屬，也可為不具金屬者。至於其具體例，可舉例如 29H,31H-酞青、銅(II)酞青、鋅(II)酞青、鈦酞青氧化物、銅(II)4,4',4'',4'''-四氮雜-29H,31H-酞青等酞青化合物；四苯

並卞啉、四苯並銅卞啉、四苯並鋅卞啉等聚卞啉化合物等。

同時，除了聚卞啉化合物及酞青化合物等顏料之外的理想 p 型半導體材料之例，可舉例如在電洞傳送性高分子中混合摻雜物之系列。此時，可作為電洞傳送性高分子之例者，有聚(二氧乙烯噻吩)、聚噻吩、聚苯胺、聚吡咯等。另一方面，摻雜物之例，可舉例如碘；聚(苯乙烯磺酸)、樟腦磺酸等的酸； $\text{PF}_5$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{FeCl}_3$  等路易斯酸等。

尚且，p 型半導體材料可單獨使用一種，也可以任意的組合及比率而併用 2 種以上。

雖然並未限制 p 型半導體材料的厚度，但當厚度太厚時，可能使穿透率降低，或增大串聯電阻(series resistance)，太薄時則可能形成不均勻的膜。所以，p 型半導體材料的厚度宜為 3nm 至 200nm，並以 10nm 至 100 時更佳。尚且，雖然並未限制 p 型半導體層的形成方法，但在形成含有顏料的 p 型半導體層時，則以塗布潛在顏料後，並予以變更的方法為佳。

## (2)n 型半導體層

在含有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體的混合物層與電極(負極)之間，可設置 n 型半導體層。

至於 n 型半導體層的材料(n 型半導體材料)，以可將混合物層生成的電子有效地傳送到負極者為佳。由於可防止混合物層生成的激發子(exiton)因負極而消光，故以具有光學隙大於電子供體與電子受體所具有的光學隙之 n 型半導體層的材料(n 型半導體材料)者為佳。

n 型半導體材料的理想例，可舉例如富勒烯衍生物、菲咯啉衍生物、矽雜環戊二烯(silole)衍生物等可顯示電子傳送性的有機化合物；TiO<sub>2</sub>等無機半導體等。尚且，n 型半導體材料可單獨使用一種，也可以以任意的組合及比率而併用 2 種以上。

雖然並未限制 n 型半導體材料的厚度，但以 2nm 至 200nm 為佳，並以 5nm 至 100 時更佳。

#### 2.4 電洞取出層 電子取出層

本發明的光電變換元件，除了在一對的電極及其間內配置的電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物之外，並且也可具有選自電洞取出層與電子取出層所形成族群中的一種以上者。

電洞取出層的材料，只要是可提高由含有電子受體與電子供體的層至電極(正極)的電洞取出效率之材料即可，而無特別的限定。具體上，可舉例如聚噻吩、聚吡咯、聚乙炔、三苯二胺等導電性有機化合物等。同時，也可使用 Au、In、Ag、Pd 等金屬等的薄膜。並且，金屬等的薄膜可以單獨形成，也可與上述的有機材料組合後使用。

電子取出層的材料，只要是可提高由含有電子受體與電子供體的層至電極(負極)的電子取出效率之材料即可，而無特別的限定。具體上，可舉例如浴銅靈(BCP: bathocuproine)、二苯基二氮雜菲(Bphen: bathophenanthroline)、及在這些材料之中摻雜鹼金屬或鹼土金屬類的層。同時，也可在電子取出層的材料中使用富

勒烯類或矽雜環戊二烯類等，例如可使用將上述的浴銅靈 (BCP)、二苯基二氮雜菲 (Bphen)、或浴銅靈 (BCP) 與二苯基二氮雜菲 (Bphen) 中經摻雜金屬或鹼土金屬類之層的組合者。

電洞取出層與電子取出層係配置成在一對電極間夾著電子受體與電子供體(例如，混合物層，或混合物層與 n 型半導體層及 p 型半導體層)。即，當本發明的光電變換元件為含有電洞取出層與電子取出層的兩者時，可具有依電極、電洞取出層、電子受體與電子供體(例如，混合物層，或混合物層與 n 型半導體層及 p 型半導體層)、電子取出層、電極的順序配置之結構。同時，當本發明的光電變換元件為含有電洞取出層而不含電子取出層時，是具有依電極、電洞取出層、電子受體與電子供體(例如，混合物層，或混合物層與 n 型半導體層及 p 型半導體層)、電極的順序配置之結構。當本發明的光電變換元件為含有電子取出層而不含電洞取出層時，是具有依電極、電子受體與電子供體(例如，混合物層，或混合物層與 n 型半導體層及 p 型半導體層)、電子取出層、電極的順序配置之結構。

富勒烯衍生物是作為電子受體的機能，電子供體的化合物是作為電子供體之機能。具體上，在使光照射到含有電子供體與電子受體的層(例如，混合物層)上後，經照射而激發產生的電子，將通過該層中的富勒烯衍生物而移向對極。同時，當電子在富勒烯衍生物中移動時，將使電子供體的化合物變成氧化狀態，並使電洞移向作用電極。如

此一來，即可使電流通。

## 2.5 光電變換元件的用途

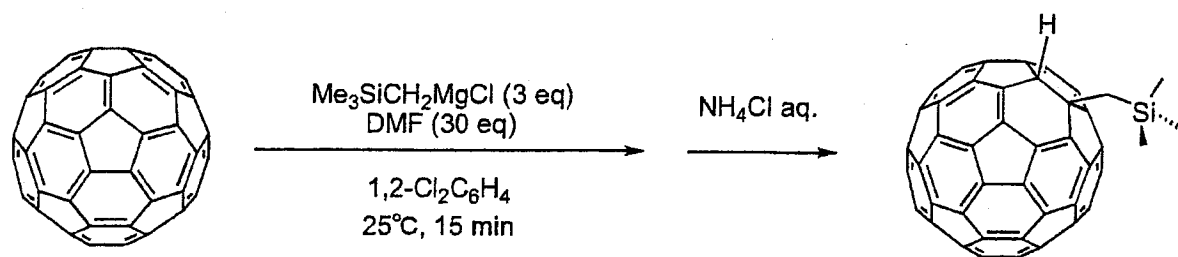
本發明的光電變換元件，並不侷限於太陽能電池，也可適用於光開關裝置、感應器等各種光電變換裝置上。

[實施例]

以下，擬藉由實施例及比較例更詳細的說明本發明，但本發明並不侷限於這些實施例。尚且，本說明書中，「Me」表示甲基、「Ph」表示苯基。

[合成例 1]  $C_{60}(CH_2SiMe_3)H$  的合成

圖解 1

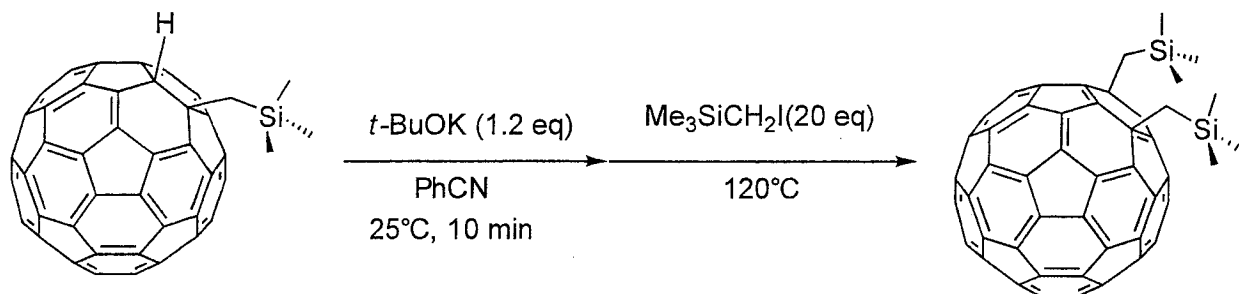


如圖解 1 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 50mL 史廉克瓶(Schlenk flask)中，加入 50mg(0.069mmol, 1.0eq) 的  $C_{60}$ 、5mL 的 ODCB(1,2-二氯苯)，於室溫中攪拌片刻。加入 155  $\mu$ L(2.05mmol, 30eq) 的 DMF，並添加 0.35mL(0.207mmol, 3.0eq) 0.592M 之(三甲基矽基)甲基氯化鎂 / THF 溶液，於室溫中攪拌 15 分鐘。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3) 的反應追蹤，於確認原料的消失之後，添加飽和  $NH_4Cl$  水溶液後使其驟冷。將反應溶劑餾除後，經矽膠管柱層析(silica gel column chromatography)(甲苯)去除不溶分之後，餾去溶劑，以甲

醇進行再沉澱，可得 51mg(產率 93%，HPLC 純度 91%) 的富勒烯衍生物 1( $C_{60}(CH_2SiMe_3)H$ )。

[合成例 2]  $C_{60}(CH_2SiMe_3)_2$  的合成

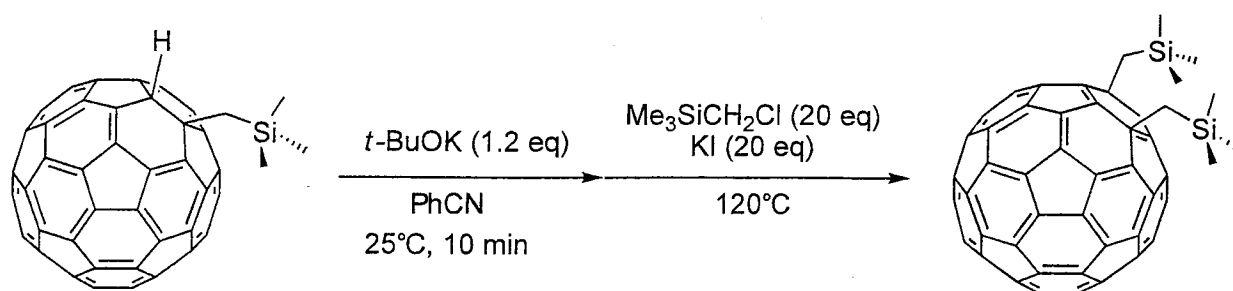
圖解 2



如圖解 2 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 50mL 史廉克瓶中，加入 20mg( $24.7 \mu\text{mol}$ ，1.0eq)以合成例 1 合成的富勒烯衍生物 1( $C_{60}(CH_2SiMe_3)H$ )、4mL 的苯甲腈，於室溫中攪拌片刻。加入  $29.7 \mu\text{L}$ ( $29.7 \mu\text{mol}$ ，1.2eq)1.0M 的  $t\text{-BuOK}/\text{THF}$  溶液，於室溫中攪拌 10 分鐘之後，添加  $73.6 \mu\text{L}$ ( $0.495\text{mmol}$ ，20eq)的碘甲基三甲基矽烷，於  $120^\circ\text{C}$  中攪拌 20 小時。藉由 HPLC(Buckyprep，甲苯/2-丙醇 = 7/3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，餾去溶劑，再經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用管柱層析儀(矽凝膠，二硫化碳/己烷 = 1/2)及 HPLC(Buckyprep， $20\text{ mm}\times 250\text{ mm}$ ，甲苯/2-丙醇 = 7/3)進行精製，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱後，可得 20mg(90%)的富勒烯衍生物 2( $C_{60}(CH_2SiMe_3)_2$ )。

同時，與前述方法不同，可得如下述表示的圖解 3 之富勒烯衍生物 2( $C_{60}(CH_2SiMe_3)_2$ )。

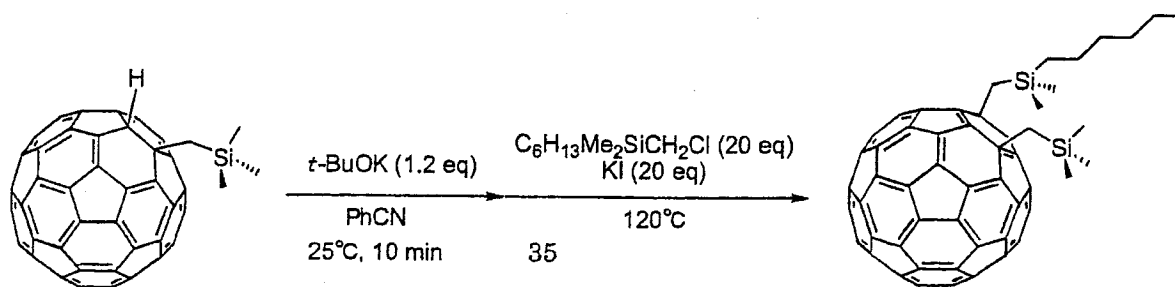
圖解 3



具體上是如圖解 3 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 50mL 史廉克瓶中，加入 200mg(0.25mmol, 1.0eq)以合成例 1 合成的富勒烯衍生物 1( $C_{60}(CH_2SiMe_3)H$ )、10mL 的苯甲腈，於室溫中攪拌片刻。加入 0.290mL(0.290mmol, 1.2eq)1.0M 的  $t\text{-BuOK}/\text{THF}$  溶液，於室溫中攪拌 10 分鐘之後，添加 0.427mL(4.94mmol, 20eq)的氯甲基三甲基矽烷及 820mg(4.94mmol, 20eq)的碘化鉀，於  $120^\circ\text{C}$  中攪拌 12 小時。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯/2-丙醇 = 7/3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，餾去溶劑，再經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用管柱層析儀(矽凝膠, 甲苯)及 HPLC(Buckyprep, 20 mm×250 mm, 甲苯/2-丙醇 = 7/3)進行精製，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱後，可得 115mg(51%)的富勒烯衍生物 2( $C_{60}(CH_2SiMe_3)_2$ )。

[合成例 3]  $C_{60}(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2C_6H_{13})$ 之合成

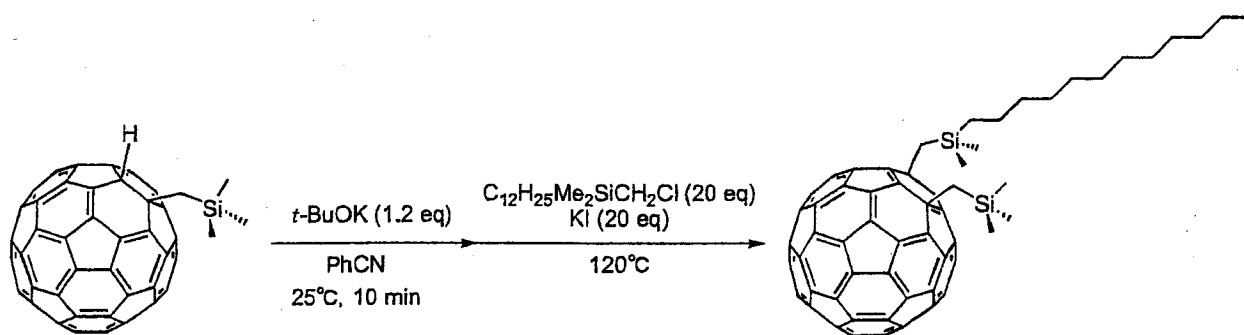
圖解 4



如圖解 4 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 200mL 史廉克瓶中，加入 300mg(0.371mmol, 1.0eq)以合成例 1 合成的富勒烯衍生物 1( $C_{60}(CH_2SiMe_3)H$ )、60mL 的苯甲腈，於室溫中攪拌片刻。加入 0.445mL(0.445mmol, 1.2eq)1.0M 的 *t*-BuOK / THF 溶液，於室溫中攪拌 10 分鐘之後，添加 1.43g(7.42mmol, 20eq)的氯甲基二甲基己基矽烷及 1.23g(7.42mmol, 20eq)的碘化鉀，於 120°C 中攪拌 12 小時。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)的反應追蹤，於確認原料的消失之後，餾去溶劑，經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用管柱層析儀(矽凝膠，二硫化碳 / 己烷 = 1 / 2)及 HPLC(Buckyprep, 20 mm×250 mm, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)進行精製，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱後，可得 214mg(60%)的富勒烯衍生物 3( $C_{60}(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2C_6H_{13})$ )。

[合成例 4]  $C_{60}(CH_2SiMe_3)(CH_2SiMe_2C_{12}H_{25})$ 之合成

圖解 5

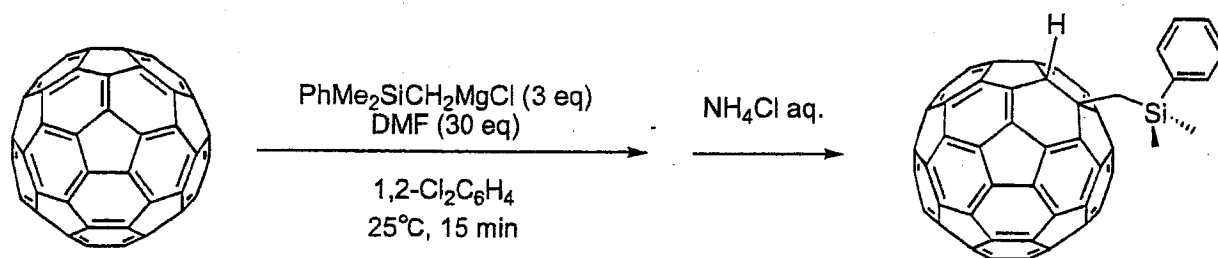


如圖解 5 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 200mL 史廉克管中，加入 500mg(0.618mmol, 1.0eq)以合成例 1 合成的富勒烯衍生物 1( $C_{60}(CH_2SiMe_3)H$ )、100mL 的苯甲腈，

於室溫中攪拌片刻。加入 0.742mL(0.742mmol, 1.2eq)1.0M 的 t-BuOK / THF 溶液，於室溫中攪拌 10 分鐘之後，添加 3.42g(12.4mmol, 20eq)的氯甲基二甲基十二基矽烷及 2.05g(12.4mmol, 20eq)的碘化鉀，於 120°C 中攪拌 12 小時。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，餾去溶劑，再經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用管柱層析儀(矽凝膠，二硫化碳 / 己烷 = 1 / 2)及 HPLC(Buckyprep, 20 mm x 250 mm, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)進行精製，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱後，可得 486mg(75%)的富勒烯衍生物 4(C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>))。

[合成例 5] C<sub>60</sub>(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>2</sub>Ph)H 之合成

圖解 6

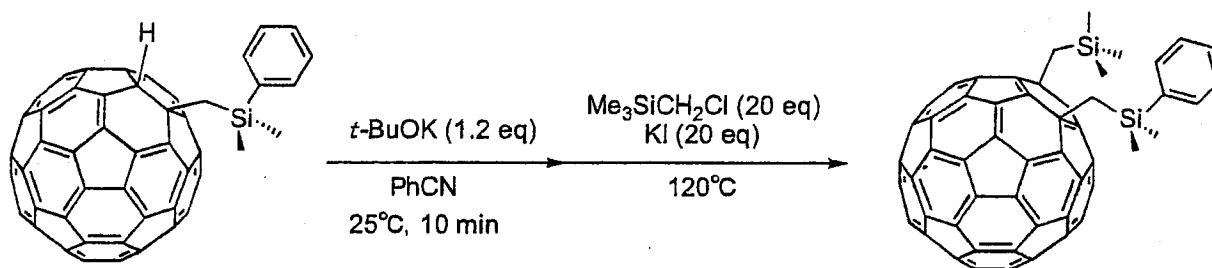


如圖解 6 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 2L 燒瓶中，加入 5.00g(6.94mmol, 1.0eq)的 C<sub>60</sub>、1.00L 的 ODCB，於室溫中攪拌片刻。加入 15.2g(208mmol, 30eq)的 DMF、加入 28.4mL(20.8mmol, 3.0eq)0.733M 的苯基二甲基甲矽烷基甲基氯化鎂 / THF 溶液，於室溫中攪拌 15 分鐘。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，添加飽和 NH<sub>4</sub>Cl 水溶液後使其驟

冷。將反應溶劑去除後，經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用管柱層析儀(矽凝膠，二硫化碳)進行精製，餾去溶劑後，使其溶解於少量的甲苯中，以甲醇進行再沉澱，可得 5.63g(93%)的富勒烯衍生物  $5(\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{H})$ 。

[合成例 6]  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})$ 之合成

圖解 7

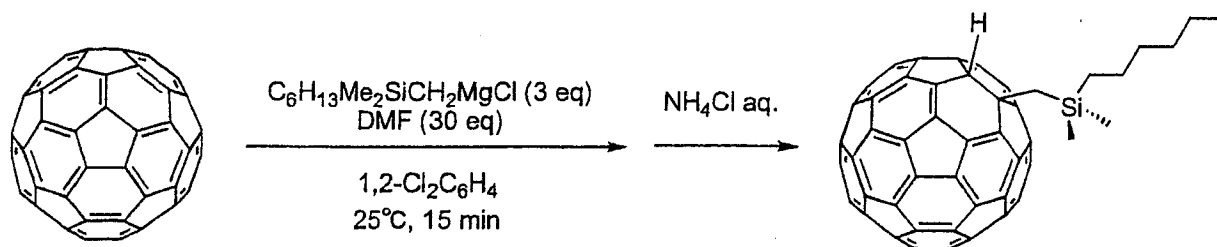


如圖解 7 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 200mL 史廉克瓶中，加入 1.0g(1.15mmol, 1.0eq)以合成例 5 合成的富勒烯衍生物  $5(\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})\text{H})$ 、100mL 的苯甲腈，於室溫中攪拌片刻。加入 1.38mL(1.38mmol, 1.2eq)1.0M 的  $t\text{-BuOK}$  / THF 溶液，於室溫中攪拌 10 分鐘之後，添加 2.82g(23.0mmol, 20eq)的氯甲基三甲基矽烷及 3.81g(23.0mmol, 20eq)的碘化鉀，於 120°C 中攪拌 12 小時。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，餾去溶劑，再經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用 HPLC(Buckyprep, 20 mm×250 mm, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)進行精製，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱後，可得 65.1mg(5.9%)的富勒烯衍生物

$6(\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph}))$ 。

[合成例 7]  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_{13})\text{H}$  之合成

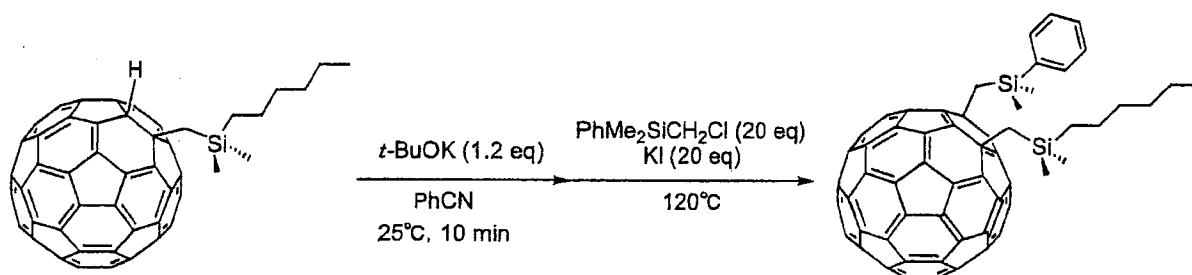
圖解 8



如圖解 8 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 200mL 史廉克瓶中，加入 2.00g(2.78mmol, 1.0eq)的  $\text{C}_{60}$ 、400mL 的 ODCB，於室溫中攪拌片刻。加入 6.09g(83.3mmol, 30eq)的 DMF、加入 9.25mL(8.33mmol, 3.0eq)0.90M 的苯基二甲基矽烷基甲基氯化鎂 / THF 溶液，於室溫中攪拌 15 分鐘。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，添加飽和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液後使其驟冷。將反應溶劑餾除後，經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除之後，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱，可得 2.20g(產率 90%，HPLC 純度 92%)的富勒烯衍生物  $7(\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_{13})\text{H})$ 。

[合成例 8]  $\text{C}_{60}(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{C}_6\text{H}_{13})(\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{Ph})$  之合成

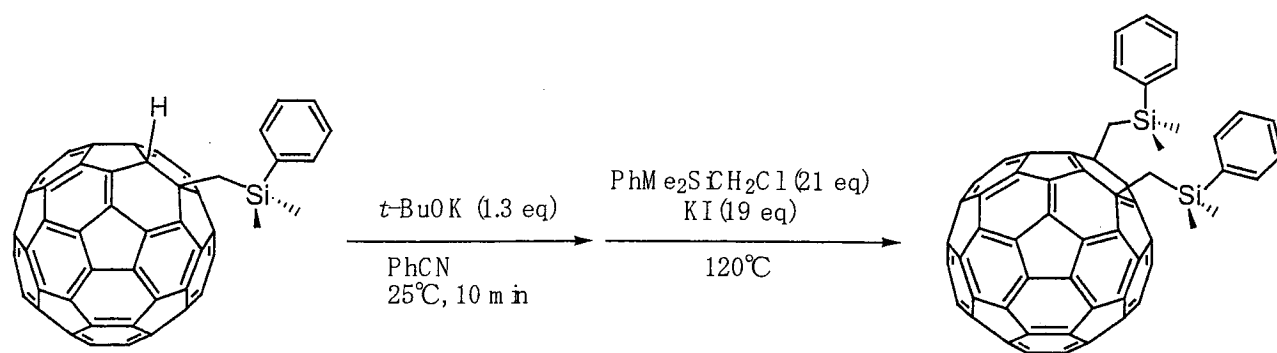
圖解 9



如圖解 9 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 200mL 史廉克瓶中，加入 400mg(0.455mmol, 1.0eq)以合成例 7 合成的富勒烯衍生物  $7(C_{60}(CH_2SiMe_2C_6H_{13})H)$ 、80mL 的苯甲腈，於室溫中攪拌片刻。加入 0.546mL(0.546mmol, 1.2eq)1.0M 的  $t\text{-BuOK}/\text{THF}$  溶液，於室溫中攪拌 10 分鐘之後，添加 1.68g(9.10mmol, 20eq)的氯甲基二甲基苯基矽烷及 1.51g(9.10mmol, 20eq)的碘化鉀，於  $120^\circ\text{C}$  中攪拌 12 小時。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯/2-丙醇 = 7/3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，餾去溶劑，經矽膠管柱層析(甲苯)將不溶分去除。之後，應用管柱層析儀(矽凝膠，二硫化碳/己烷 = 1/2)及 HPLC(Buckyprep, 20 mm × 250 mm, 甲苯/2-丙醇 = 6/4)進行精製，餾去溶劑後，以甲醇進行再沉澱後，可得 358mg(76%)的富勒烯衍生物  $8(C_{60}(CH_2SiMe_2C_6H_{13})(CH_2SiMe_2Ph))$ 。

[合成例 9]  $C_{60}(CH_2SiMe_2Ph)_2$  之合成

圖解 10



如圖解 10 中所示，在已脫氣而取代成氮氣的 500mL 史廉克瓶中，加入 3.01g(3.45mmol, 1.0eq)以合成例 5 合成的富勒烯衍生物 5( $C_{60}(CH_2SiMe_2Ph)H$ )及 300mL 的苯甲腈，於室溫(25°C)中攪拌片刻。在此反應系中，添加 4.5mL(4.50mmol, 1.3eq)1.0M 的 t-BuOK / THF 溶液，於室溫中攪拌 30 分鐘之後，添加 10.0g(54.1mmol, 21eq)的氯甲基二甲基苯基矽烷及 11g(66.3mmol, 19eq)的碘化鉀，於 120°C 中攪拌 17 小時。藉由 HPLC(Buckyprep, 甲苯 / 2-丙醇 = 7 / 3)的反應追蹤，經確認原料的消失之後，餾去溶劑，再經矽膠管柱層析(甲苯)除去不溶分。

餾去溶劑(甲苯)後，使殘渣溶解於少量的氯仿中，以甲醇進行再沉澱後，可得 2.55g(粗產率 98.5%)的深褐色粉末狀固體。

之後，應用管柱層析儀(矽凝膠，甲苯)及 HPLC (Buckyprep, 28 mm×250 mm, 甲苯; RP FULLERENE, 20 mm×250 mm, 甲苯 / 乙腈 = 7 / 3)進行精製，餾去溶劑。使殘渣溶解於少量的氯仿中，以甲醇進行再沉澱後，可得 341.8mg(13.2%)的富勒烯衍生物 9( $C_{60}(CH_2SiMe_2Ph)_2$ )。

[實施例 1] 使用富勒烯衍生物 2 的太陽能電池

可依照實施例 1 的太陽能電池之模式圖的第 1 圖，表示實施例 1 的太陽能電池之組成。使聚(3-己基噻吩-2,5-二基)(Aldrich 公司製 商品名「Regioregular(音譯)」)(以下稱為「P3HT」)與富勒烯衍生物 2 溶解於單氯苯中，至其之重量比成為 1:0.8 的比率，且固形份濃度成為 2wt%，而調整成溶解有 P3HT 與富勒烯衍生物 2 的單氯苯溶液。

在玻璃基板 1 上，於已配置作為正極的 ITO 電極 2 之 ITO 玻璃基板上，應用旋轉塗布法塗布作為電洞取出層 3 的聚(3,4)-二氧乙烯噻吩／聚苯乙烯磺酸酯水分散液)(H.C. Starck-Vtech(股)製 商品名「Baytron AI 4083」)之後，在加熱板(hot plate)上使該基板予以加熱處理。該塗膜之膜厚為 28nm。在經加熱處理的基板上，應用旋轉塗布法將前述單氯苯溶液塗布後，可得膜厚 80nm 的混合物層 4。應用真空蒸鍍在此混合物層 4 上配置 80nm 厚的鋁膜作為電極(負極)5，於氮氣環境下，以密封劑將透明玻璃基板(未圖示)貼附在 ITO 玻璃基板上而予以密封。將該經密封後的元件於熱板上施以 150°C、5 分鐘的加熱處理後，即可作成如第 1 圖中所示的塊材異質(bulk hetero)接合的太陽能電池。

從 ITO 玻璃基板旁，以太陽能模擬器(solar simulator)(AM1.5G)使 100mW/cm<sup>2</sup> 強度的光照射在已作成的太陽能電池上，以電源電錶(source meter)(Keithley 公司製，2400 型)測定 ITO 電極 2 與電極 5 之間的電流-電壓特性後，計算出光電變換效率。結果如表 1 中所示。

【表 1】

	電子受體中使用的富勒烯衍生物	光電變換效率(%)
實施例 1	富勒烯衍生物 2	1.9%
實施例 2	富勒烯衍生物 3	1.8%
實施例 3	富勒烯衍生物 4	1.7%
實施例 4	富勒烯衍生物 6	1.7%
實施例 5	富勒烯衍生物 8	1.4%
實施例 6	富勒烯衍生物 9	3.4%
比較例 1	PCBM	0.5%

#### [實施例 2] 使用富勒烯衍生物 3 的太陽能電池

除了使用富勒烯衍生物 3 以取代富勒烯衍生物 2 之外，其餘與實施例 1 同樣的條件作成太陽能電池。此時，混合物層 4 的膜厚為 86nm。對於所作成的電池，與實施例 1 同樣的測定其電流-電壓特性後，計算出光電變換效率。結果如表 1 中所示。

#### [實施例 3] 使用富勒烯衍生物 4 的太陽能電池

除了使用富勒烯衍生物 4 以取代富勒烯衍生物 2 之外，其餘與實施例 1 同樣的條件作成太陽能電池。此時，混合物層 4 的膜厚為 81nm。對於所作成的電池，與實施例 1 同樣的測定其電流-電壓特性後，計算出光電變換效率。結果如表 1 中所示。

#### [實施例 4] 使用富勒烯衍生物 6 的太陽能電池

除了使用富勒烯衍生物 6 以取代富勒烯衍生物 2 之外，其餘與實施例 1 同樣的條件作成太陽能電池。此時，混合物層 4 的膜厚為 75nm。對於所作成的電池，與實施例

1 同樣的測定其電流-電壓特性後，計算出光電變換效率。結果如表 1 中所示。

[實施例 5] 使用富勒烯衍生物 8 的太陽能電池

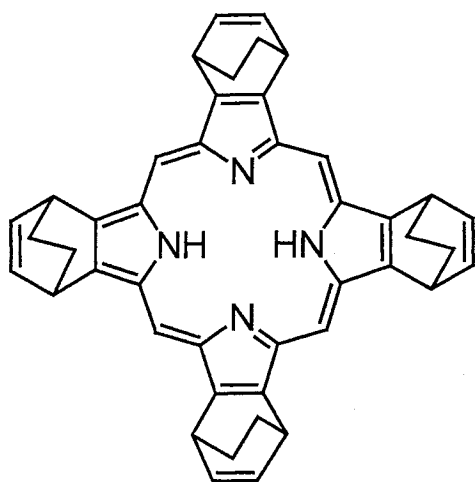
除了使用富勒烯衍生物 8 以取代富勒烯衍生物 2 之外，其餘與實施例 1 同樣的條件作成太陽能電池。此時，混合物層 4 的膜厚為 65nm。對於所作成的電池，與實施例 1 同樣的測定其電流-電壓特性後，計算出光電變換效率。結果如表 1 中所示。

[實施例 6] 使用富勒烯衍生物 9 的太陽能電池

依照實施例 6 的太陽能電池之模式圖的第 2 圖，表示實施例 6 的太陽能電池之組成。

在玻璃基板 1 上，應用旋轉塗布法將作為電洞取出層 3 的聚(3,4)-二氧乙炔噻吩／聚苯乙烯磺酸酯水分散液)(H.C. Starck-Vtech(股)製 商品名「Baytron PH」)，塗布於已配置作為電極的 ITO 電極 2 之 ITO 玻璃基板上，之後，於大氣中使該基板在 120°C 的加熱板上經加熱處理 10 分鐘。該塗膜之膜厚為 40nm。

將基板放入手套箱(glove box)內，於氮氣環境下使上述基板以 180°C 加熱處理 3 分鐘。之後，在氯仿／單氯苯的 1:2 混合溶劑(重量)中，使以下述式(A)表示的化合物(化合物 A)溶解成 0.5 重量%之液過濾，以 1,500rpm 旋轉塗布所得的濾液後，於 180°C 中加熱 20 分鐘。因此，即可在電洞取出層 3 上形成四苯並吡啶層的 p 型半導體層 7。



(A)

在氯仿／單氯苯的 1:1 混合溶劑(重量)中，調製已溶解 0.6 重量%的化合物 A 與 1.4 重量%之合成例 9 中所得的富勒烯衍生物 9 之液，過濾後，於氮氣環境下，以 1,500 rpm 旋轉塗布所得的濾液後，於 180°C 中加熱 20 分鐘。因此，即可在 p 型半導體層 7 之上，形成四苯並吡啶層與富勒烯衍生物 9 的混合物層 4。

其次，在甲苯中調整成已溶解 1.2 重量%的富勒烯衍生物 9 之液，過濾後，在氮氣環境下以 3,000 rpm 旋轉塗布所得的濾液，於 65°C 中加熱處理 10 分鐘。將已經施予基板加熱處理的基板設置於真空蒸鍍裝置內，使用冷凍真空泵(cryopump)使其排氣。因此，即可在混合物層 4 上形成 n 型半導體層 8。

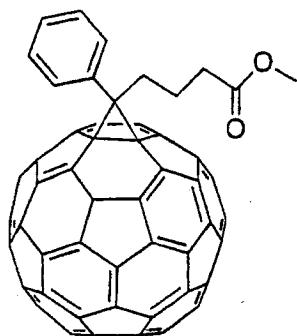
然後，在配置於真空蒸鍍裝置內的金屬製船盤(metal boat)中加入菲繞啉衍生物「浴銅靈」(BCP)，加熱後，使「浴銅靈」(BCP)蒸鍍至形成 6nm 的膜厚，即在 n 型半導體層 8 上形成電子取出層 6。

更在電子取出層 6 之上設置由真空蒸鍍而得的厚度 80nm 之鋁膜作為電極 5，於氮氣環境下，以密封劑將透明玻璃基板(未圖示)貼附在 ITO 玻璃基板上而予以密封，而作成如第 2 圖之模式圖所示的太陽能電池。

從 ITO 玻璃基板旁，以太陽能模擬器(AM1.5G)使  $100\text{mW}/\text{cm}^2$  強度的光照射在已作成的太陽能電池上，以電源電錶(Keithley 公司製，2400 型)測定 ITO 電極 2 與電極 5 之間的電流-電壓特性後，計算出光電變換效率為 3.4%(表 1)。

[比較例 1] 使用 PCBM 的太陽能電池

除了使用以下述式(5)表示的富勒烯衍生物([6.6-苯基 C61-丁酸甲酯)(PCBM)以取代富勒烯衍生物 2 之外，其餘與實施例 1 同樣的條件作成太陽能電池。



(5)

對於所作成的電池，與實施例 1 同樣的測定其電流-電壓特性後，計算出光電變換效率。結果如表 1 中所示。  
(產業上之可利用性)

至於活用本發明的方法，可舉例如太陽能電池、光開關裝置、感應器等各種光電變換裝置等。

【圖式簡單說明】

第 1 圖為實施例 1 的太陽能電池之模式圖。

第 2 圖為實施例 6 的太陽能電池之模式圖。

【主要元件符號說明】

1	玻璃基板	2	ITO 電極(正極)
3	電洞取出層	4	混合物層
5	電極(負極)	6	電子取出層
7	p 型半導體層	8	n 型半導體層

### 五、中文發明摘要：

本發明提供光電變換元件，其一種具有下述特徵：係在一對電極間至少具有電子受體(electron acceptor)的富勒烯(fullerene)衍生物與電子供體(electron donor)的化合物之光電變換元件，其中該富勒烯衍生物係為具有2至4個各自獨立的碳原子數1至50之有機基的富勒烯衍生物，當該富勒烯衍生物具有2個有機基時，這些有機基不會相互結合而形成環。

### 六、英文發明摘要：

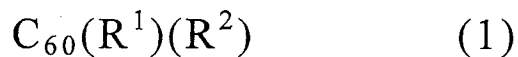
Provided is a photoelectric conversion element at least having a fullerene derivative as electron acceptor and a compound as electron donor between a pair of electrodes, wherein the fullerene derivative has 2~4 organic groups which independently has a carbon number of 1~50, wherein in a case that the fullerene derivative has two organic groups, these organic group do not coupled to each other to form a ring.

## 十、申請專利範圍：

1. 一種光電變換元件，其特徵為：是在一對電極間至少具有電子受體的富勒烯衍生物與電子供體之化合物的光電變換元件，其中，

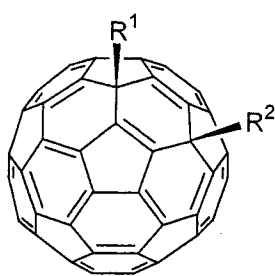
該富勒烯衍生物係為具有 2 至 4 個各自獨立之碳原子數 1 至 50 之有機基的富勒烯衍生物，當該富勒烯衍生物具有 2 個有機基時，這些有機基並不會相互結合而形成環。

2. 如申請專利範圍第 1 項的光電變換元件，其中，富勒烯衍生物係為具有 2 或 3 個各自獨立的碳原子數 1 至 50 之有機基。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的光電變換元件，其中，富勒烯是選自富勒烯 C<sub>60</sub> 及富勒烯 C<sub>70</sub> 所形成群族中的一種以上。
4. 一種光電變換元件，其是在一對電極間至少具有以下述式(1)表示的電子受體之富勒烯衍生物，與電子供體的化合物者，

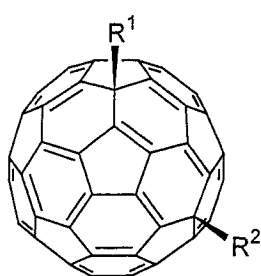


(式(1)中，R<sup>1</sup>與 R<sup>2</sup>係各自獨立地為碳原子數 1 至 50 之有機基，R<sup>1</sup>與 R<sup>2</sup>不會相互結合而形成環)。

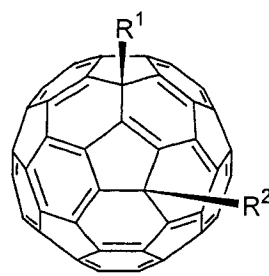
5. 一種光電變換元件，係在一對電極間至少具有以下述式(1A)至(1G)的任一式表示之電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物者，



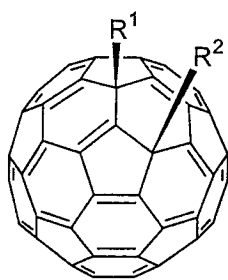
(1A)



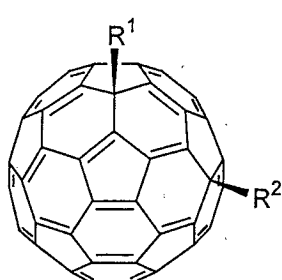
(1B)



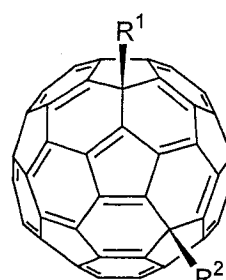
(1C)



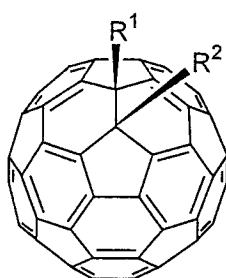
(1D)



(1E)



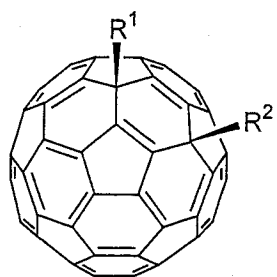
(1F)



(1G)

(式(1A)至(1G)中， $R^1$ 與 $R^2$ 係各自獨立地為碳原子數 1 至 50 之有機基， $R^1$ 與 $R^2$ 不會相互結合而形成環)。

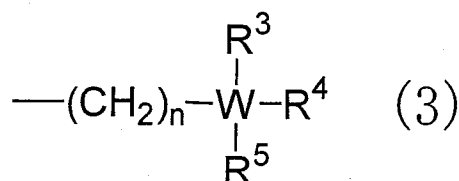
6. 一種光電變換元件，其是在一對電極間至少具有以下述式(1A)表示的電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物者，



(1A)

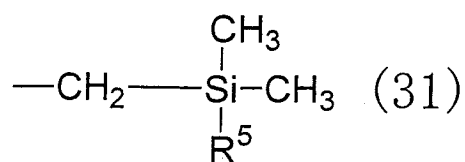
(式(1A)中， $R^1$ 與 $R^2$ 係各自獨立地為碳原子數 1 至 50 之有機基， $R^1$ 與 $R^2$ 不會相互結合而形成環)。

7. 如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之光電變換元件，其中，碳原子數 1 至 50 之有機基的至少一者為各自獨立地含有芳香環之基。
8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之光電變換元件，其中，碳原子數 1 至 50 之有機基的至少一者為各自獨立地以下述式(3)表示的基，

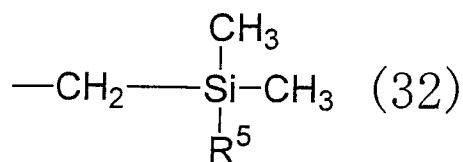


(式(3)中，W 是屬於週期表第 4B 族的原子， $R^3$ 、 $R^4$ 與 $R^5$ 各自獨立地為氫原子、碳原子數 1 至 50 的烴基、烷氧基或胺基，n 為 1 至 10 的整數)。

9. 如申請專利範圍第 8 項的光電變換元件，其中， $R^3$ 、 $R^4$ 與 $R^5$ 各自獨立地為碳原子數 1 至 20 的烴基。
10. 如申請專利範圍第 8 項的光電變換元件，其中， $R^3$ 與 $R^4$ 為碳原子數 1 至 3 的烷基， $R^5$ 為碳原子數 1 至 20 的烴基。
11. 如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之光電變換元件，其中，n 為 1 至 5 的整數，W 為 Si。
12. 如申請專利範圍第 4 至 6 項中任一項之光電變換元件，其中，上述式(1)或式(1A)至(1G)中， $R^1$ 為下述式(31)表示之基， $R^2$ 為下述式(32)表示之基，



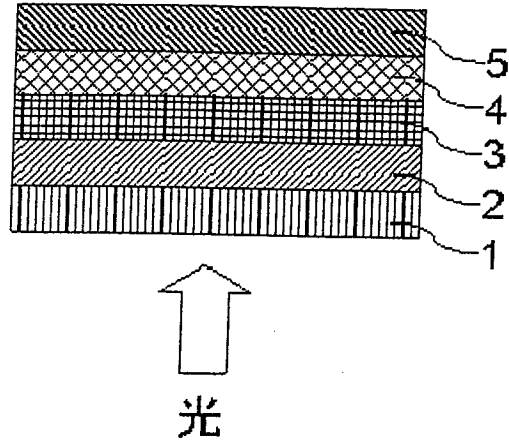
(式(31)中，R<sup>5</sup>為碳原子數 1 至 20 的烷基或苯基)



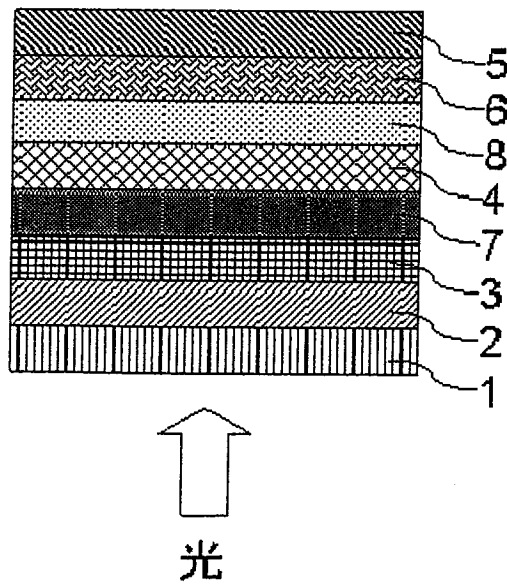
(式(32)中，R<sup>5</sup>為甲基或苯基)。

13. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為高分子化合物。
14. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為雜環高分子化合物。
15. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為卟啉化合物或酞青化合物。
16. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為聚噻吩或銅酞青錯合物。
17. 如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項之光電變換元件，其中，電子供體的化合物為四苯並卟啉。
18. 如申請專利範圍第 1 至 17 項中任一項之光電變換元件，其中，在一對電極間至少具有含電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物層。
19. 如申請專利範圍第 18 項之光電變換元件，其中，藉由將含有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物之混合物溶解而成的溶液塗布而形成混合物層。

- 20.如申請專利範圍第 18 項的光電變換元件，其中，藉由使電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的化合物蒸鍍而形成混合物層。
- 21.如申請專利範圍第 1 至 20 項中任一項之光電變換元件，其在含有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的混合物層和正極之間，形成 p 型半導體層。
- 22.如申請專利範圍第 1 至 21 項中任一項之光電變換元件，其在含有電子受體之富勒烯衍生物與電子供體的混合物層和負極之間，形成 n 型半導體層。
- 23.一種太陽能電池，其含有申請專利範圍第 1 至 22 項中任一項之光電變換元件。



第一圖



第二圖