



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201117456 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：099119927

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 18 日

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

*H01L31/04 (2006.01)*

(30)優先權：2009/06/19 日本  
2009/07/31 日本  
2009/10/27 日本  
2010/02/05 日本

2009-147070  
2009-180174  
2009-246797  
2010-024413

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

學校法人早稻田大學 (日本) WASEDA UNIVERSITY (JP)  
日本

(72)發明人：關口隆史 SEKIGUCHI, TAKASHI (JP)；神戶伸吾 KAMBE, SHINGO (JP)；矢口充雄 YAGUCHI, MITSUO (JP)；山木健之 YAMAKI, TAKEYUKI (JP)；西出宏之 NISHIDE, HIROYUKI (JP)；小柳津研一 OYAIZU, KENICHI (JP)；加藤文昭 KATO, FUMIAKI (JP)；鈴木理生 SUZUKA, MICHIO (JP)

(74)代理人：詹銘文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 90 頁

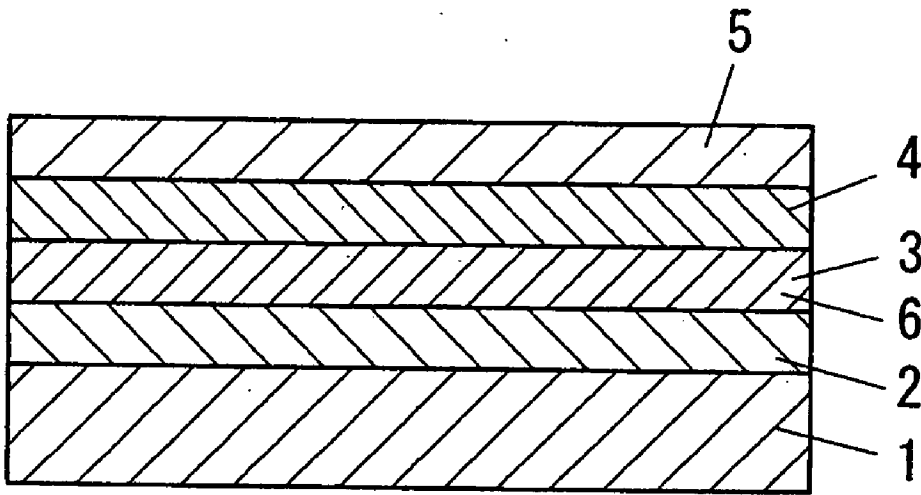
(54)名稱

光電元件

PHOTOELECTRIC ELEMENT

(57)摘要

一種光電元件，包括：具有優異電子傳輸特性與充分寬廣反應界面的電子傳輸層，轉換效率優異。光電元件在一對電極 2、5 間夾持有電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4。電子傳輸層 3 包括：具有能反覆進行氧化還原的氧化還原部的有機化合物。有機化合物含有使氧化還原部的還原狀態穩定化的電解質溶液而形成凝膠層 6，增感色素存於凝膠層 6 內。藉由電子傳輸層 3 的有機化合物與電解質溶液形成凝膠層 6，增感色素存於凝膠層 6 內，有機化合物的反應界面變大，轉換效率提高，自增感色素向電子傳輸層 3 的有機化合物的電子授受效率提高，電子傳輸效率提高。



- 1: 第一基材
- 2: 第一電極
- 3: 電子傳輸層
- 4: 電洞傳輸層
- 5: 第二電極
- 6: 凝膠層



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201117456 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：099119927

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 06 月 18 日

(51)Int. Cl. :

*H01M14/00 (2006.01)*

*H01L31/04 (2006.01)*

(30)優先權：2009/06/19 日本

2009-147070

2009/07/31 日本

2009-180174

2009/10/27 日本

2009-246797

2010/02/05 日本

2010-024413

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

學校法人早稻田大學 (日本) WASEDA UNIVERSITY (JP)

日本

(72)發明人：關口隆史 SEKIGUCHI, TAKASHI (JP)；神戶伸吾 KAMBE, SHINGO (JP)；矢口充雄 YAGUCHI, MITSUO (JP)；山木健之 YAMAKI, TAKEYUKI (JP)；西出宏之 NISHIDE, HIROYUKI (JP)；小柳津研一 OYAIZU, KENICHI (JP)；加藤文昭 KATO, FUMIAKI (JP)；鈴木理生 SUZUKA, MICHIO (JP)

(74)代理人：詹銘文

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 90 頁

(54)名稱

光電元件

PHOTOELECTRIC ELEMENT

(57)摘要

一種光電元件，包括：具有優異電子傳輸特性與充分寬廣反應界面的電子傳輸層，轉換效率優異。光電元件在一對電極 2、5 間夾持有電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4。電子傳輸層 3 包括：具有能反覆進行氧化還原的氧化還原部的有機化合物。有機化合物含有使氧化還原部的還原狀態穩定化的電解質溶液而形成凝膠層 6，增感色素存於凝膠層 6 內。藉由電子傳輸層 3 的有機化合物與電解質溶液形成凝膠層 6，增感色素存於凝膠層 6 內，有機化合物的反應界面變大，轉換效率提高，自增感色素向電子傳輸層 3 的有機化合物的電子授受效率提高，電子傳輸效率提高。

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種將光轉換為電的光電元件 (photoelectric element)。

### 【先前技術】

近年來，使用了光電池及太陽電池等藉由光電轉換的發電元件的光電化學元件及發光元件、電致變色 (electrochromic) 顯示元件、電子紙 (electronic paper) 等的光學顯示元件、電池及電容器等電化學元件、非揮發性記憶體 (nonvolatile memory) 及演算元件、電晶體等電氣元件、感知溫度·濕度·光量·熱量·壓力·磁力等的感測器元件等各種的光電元件。

這些光電元件中所設置的電子傳輸層必需具有高的電子傳輸特性，再者，藉由來自外部的能量而生成電子，且電子自外部注入而發揮作用的反應界面的面積大小是重要的。此種電子傳輸層先前是由金屬、有機半導體、無機半導體、導電性高分子、導電性碳等所形成。

例如，在光電轉換元件中，用以傳輸電子的電子傳輸層是由富勒烯 (fullerene)、芘 (perylene) 衍生物、聚對位苯基乙烯 (poly phenylene vinylene) 衍生物、稠五苯 (pentacene) 等以電子為載體的有機物所形成。藉由這些物質的電子傳輸能力，轉換效率不斷提高 (關於富勒烯可參照非專利文獻 1，關於芘衍生物可參照非專利文獻 2，關於聚對位苯基乙烯衍生物可參照非專利文獻 3)。

再者，關於分子元件型太陽電池，亦報告有：將使電子供應性分子（予體(donor)）與電子接受性分子（受體(receptor)）進行化學鍵結而成之結構體，在基板上形成薄膜（參照非專利文獻 4）。

【非專利文獻 1】P. Peumans, Appl. Phys. Lett.，第 79 號，2001 年，第 126 頁

【非專利文獻 2】C. W. Tang, Appl. Phys. Lett.，第 48 號，1986 年，第 183 頁

【非專利文獻 3】S. E. Shaheen, Appl. Phys. Lett.，第 78 號，2001 年，第 841 頁

【非專利文獻 4】今堀博、福住俊一，「分子太陽電池的展望」，化學工業 2001 年 7 月號，第 41 頁

但是，上述各非專利文獻中報告的電子傳輸層中，未兼顧充分的電子傳輸特性、與用以作為電子傳輸層而發揮作用的充分寬廣的反應界面。因此，現狀為：期望具有更優異的電子傳輸特性、與充分寬廣的反應界面的用於電子傳輸的電子傳輸層。

例如，在由富勒烯等所形成的有機系電子傳輸層的情況，容易產生電子的電荷再鍵結，有效擴散距離並不充分，因此，難以進一步提高轉換效率。該有效擴散距離是指在電荷分離後至到達電極為止的距離，有效擴散距離越大，元件的轉換效率越大。再者，於氧化鈦等無機系電子傳輸層的情況，由於電荷分離的界面面積不充分，導致對開放電壓造成影響的電子傳導電位根本上由構成元素所決定等

的原因，轉換效率並不充分。

### 【發明內容】

本發明是鑒於上述方面而形成，目的在於提供一種光電元件，該光電元件包括具有優異的電子傳輸特性與充分寬廣的反應界面的電子傳輸層，並且轉換效率優異。

本發明的光電元件包括一對電極、夾持於該電極間的電子傳輸層及電洞傳輸層，上述電子傳輸層包括有機化合物，具有能夠反覆進行氧化還原的氧化還原部，且該電子傳輸層包括凝膠層，該凝膠層包含使上述有機化合物及上述氧化還原部的還原狀態穩定化的電解質溶液，且增感色素存在於上述凝膠層內。

本發明中，藉由電子傳輸層有機化合物與電解質溶液構成凝膠層，並且增感色素存在於凝膠層內，有機化合物的反應界面變大，轉換效率提高，並且自增感色素向電子傳輸層有機化合物的電子授受效率提高，電子的傳輸效率提高。

上述增感色素較佳為藉由與構成上述凝膠層的上述有機化合物之間的物理性作用或化學性作用，而固定於上述凝膠層內。

在此情況下，電子傳輸層的反應界面進一步變大，光電轉換的效率進一步提高。

本發明的光電元件較佳為，經照射 200 勒克司的光 5 分鐘的時間點的開放電壓 A (V)、與在該時間點遮蔽光後經過 5 分鐘的時間點的開放電壓 B (V) 滿足下述關係式。

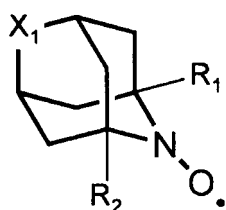
$$(B/A) \times 100 \geq 10$$

本發明中，上述電子傳輸層的氧化還原電位可朝向該電子傳輸層所接觸的電極側而自高向低傾斜。

本發明中，上述電子傳輸層可包含選自醯亞胺(imide)衍生物、醌(quinone)衍生物、紫精(viologen)衍生物、苯氧基衍生物中的兩種以上的有機化合物。

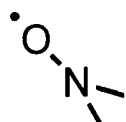
本發明中，上述電洞傳輸層 4 可包含下述[化 1]所示的氮雜金剛烷-N-氧基(aza-adamantane-N-oxyl)衍生物。

[化 1]



( $R_1$ 、 $R_2$  分別獨立地表示氫、氟、烷基或經取代的烷基， $X_1$  為亞甲基或[化 2]所示的 N-氧基)

[化 2]



本發明中，上述氮雜金剛烷-N-氧基衍生物可包含：氮雜金剛烷-N-氧基、及 1-甲基-2-氮雜金剛烷-N-氧基中的至

少一種。

本發明中，導電助材存在於上述凝膠層內，並且上述導電助材的至少一部分與上述電極接觸。

本發明中，上述導電助材的粗糙度係數（roughness factor）可為大於等於 5 且小於等於 2000。

本發明中，上述導電助材可由粒子狀導電性材料的連結體所構成。

本發明中，上述導電助材可由纖維狀導電性材料所構成。

本發明中，上述纖維狀導電性材料的平均外徑為大於等於 50 nm 且小於等於 1000 nm。

本發明中，上述由纖維狀導電性材料所構成的導電助材的空隙率可為大於等於 50% 且小於等於 95%。

本發明中，上述纖維狀導電性材料的平均纖維長度/平均纖維徑比可為大於等於 1000。

依據本發明，電子傳輸層的電子傳輸特性提高，並且反應界面變得寬廣，光電元件的轉換效率提高。

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】

以下，對本發明的實施形態進行說明。

如圖 1 所示，本實施形態的光電元件中，在一對電極 2、5（第一電極 2 及第二電極 5）間夾持有電子傳輸層 3

與電洞傳輸層 4。電子傳輸層 3 是由具有氧化還原部的有機化合物所形成。該有機化合物藉由含有電解質溶液進行膨潤而形成凝膠層 6。即電子傳輸層 3 是：以由具有氧化還原部的有機化合物與電解質溶液構成的凝膠層 6 內的有機化合物所形成。而且，該凝膠層 6 內存在增感色素。

第一電極 2 與電子傳輸層 3 電性連接，發揮將電子自電子傳輸層 3 中取出至外部，或者向電子傳輸層 3 中注入電子的功能。再者，上述第一電極 2 亦具有物理性保持電子傳輸層 3 的功能。此外，所謂外部，是指電性連接於光電元件的電源電路、二次電池或電容器 (capacitor) 等。

該第一電極 2 可由金屬等導電性材料的單一膜層所形成，並且，亦可藉由在玻璃或薄膜 (film) 等絕緣性的第一基材 1 上積層導電性材料，而於第一基材 1 上形成第一電極 2。導電性材料的較佳例子可列舉：鉑、金、銀、銅、鋁、銻、銦等金屬；碳；銦-錫複合氧化物、摻雜有銻的氧化錫、摻雜有氟的氧化錫等導電性金屬氧化物；上述金屬及化合物的複合物；在上述金屬及化合物上塗佈有氧化矽、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯、氧化鋁等的材料等。第一電極 2 的表面電阻越低越好，較佳是表面電阻為小於等於  $200 \Omega/\square$ ，更佳為小於等於  $50 \Omega/\square$ 。對該表面電阻的下限並無特別限制，但通常為  $0.1 \Omega/\square$ 。

第一電極 2 可具有透光性。在此情況下，來自外部的光可通過該第一電極 2 而入射至光電元件 1 內。較佳是，藉由第一電極 2 為透明而可透射光。在此情況下，第一電

極 2 例如由透明導電材料等所形成。再者，藉由第一電極 2 具有間隙，第一電極 2 可通過間隙而透射光。形成於第一電極 2 的間隙例如可列舉狹縫 (slit) 狀間隙及孔狀間隙。狹縫狀間隙的形狀可為直線狀、波線狀、格子狀等任一種形狀。可藉由導電性粒子排列而形成第一電極 2，並且可於該導電性粒子之間形成間隙。若形成此種具有間隙的第一電極 2，則不需要透明導電材料，可削減材料成本。

於第一電極 2 為透明的情況，第一電極 2 的透光率越高越好。第一電極 2 的較佳透光率的範圍為大於等於 50%，更佳為大於等於 80%。第一電極 2 的厚度較佳為處於 1~100 nm 的範圍內。若厚度在該範圍內，則可形成膜厚均勻的電極膜，再者，第一電極 2 的透光性不會下降，可使充分的光入射至電子傳輸層 3。於使用透明的第一電極 2 的情況，光較佳是自電子傳輸層 3 所包覆之側的該第一電極 2 而入射。

當在第一基材 1 上形成第一電極 2 時，於光電元件如發電元件、發光元件、光感測器等，在必需使光通過第一基材 1 的情況下，較理想為第一基材 1 的透光率較高。此情況下的較佳透光率在波長 500 奈米下為大於等於 50%，更佳為大於等於 80%。再者，第一電極 2 的厚度較佳為處於 0.1~10  $\mu\text{m}$  的範圍內。若在該範圍內，可以均勻的厚度形成第一電極 2，再者，可抑制第一電極 2 的透光性的下降，經由第一電極 2 而使充分的光入射至電子傳輸層 3。

於藉由在第一基材 1 上設置透明導電性氧化物的膜層

來形成第一電極 2 的情況，例如：在由玻璃或樹脂等構成的透光性基板上，可使用濺鍍法及蒸鍍法等真空製程，亦可使用旋塗法 (spin coating method)、噴霧法 (spray method)、網版印刷 (screen printing) 等濕式法，以成膜為由氧化銦或氧化錫、氧化鋅等所構成的透明導電性氧化物的膜層，從而形成第一電極 2。

構成電子傳輸層 3 的有機化合物具有可反覆進行氧化還原的氧化還原部來作為其分子內的一部分，並且具有含有電解質溶液進行膨潤而形成凝膠的部位 (凝膠部位) 來作為其他的一部分。氧化還原部是化學鍵結於凝膠部位。分子內的氧化還原部與凝膠部位的位置關係並無特別限定，例如：於在凝膠部位形成分子的主鏈等骨架的情況，氧化還原部作為側鏈而鍵結於主鏈。再者，形成凝膠部位的分子骨架、與形成氧化還原部的分子骨架亦可為交替鍵結的結構。若如上所述氧化還原部與凝膠部位存在於有機化合物的同一分子內，則可在形成電子傳輸層 3 的凝膠層 6 中，將氧化還原部保持為停留於容易傳輸電子的位置。

具有氧化還原部與凝膠部位的有機化合物可為低分子體，亦可為高分子體。於上述有機化合物為低分子體的情況，可使用形成經由氫鍵等的所謂低分子凝膠的有機化合物。再者，於上述有機化合物為高分子體的情況，只要是數量平均分子量為大於等於 1,000 的有機化合物，則可自發地表現出凝膠化的功能，因而是較佳的。高分子體情況下的有機化合物的分子量的上限並無特別限制，較佳為小

於等於 100 萬。再者，凝膠層 6 的凝膠的狀態例如較佳為蒟蒻狀、或如離子交換膜之類的外觀形狀，但並無特別限制。

再者，氧化還原部是指在氧化還原反應中可逆地成為氧化體及還原體的部位。並且，氧化還原部較佳為氧化體與還原體具有同一電荷的氧化還原系構成物質。

如此，電子傳輸層 3 包括：具有可反覆進行氧化還原的氧化還原部的有機化合物，而且有機化合物含有使氧化還原部的還原狀態穩定化的電解質溶液，因此電子傳輸層 3 形成為凝膠層 6，可以分子水準將結構細分化，可增大反應界面，從而可效率良好且以快速的反應速度來傳輸電子。

此處，所謂氧化還原（氧化還原反應）是指：離子、原子或化合物授受電子；所謂氧化還原部是指：可藉由氧化還原反應（redox 反應）而穩定地授受電子的部位。

再者，所謂凝膠層 6 是指：具有氧化還原部的有機化合物利用電解質溶液進行膨潤而形成的膜層。亦即，在凝膠狀態下，有機化合物具有立體網狀結構，將該網狀空間內充滿著液體的狀態的膜層稱為凝膠層 6。

如此，藉由使具有氧化還原部的有機化合物以電解質溶液進行膨潤而形成凝膠層 6，可以成為以下述的距離的方式保持有機化合物，該距離對於可將氧化還原部保持在第一電極 2 的附近，或者相鄰的氧化還原部可在其間交換電子而言充分近。再者，可使氧化還原部高密度地存在於電子傳輸層 3 中，藉此可實現非常快速的自我電子交換反

應速度常數，可提高電子傳輸能力。並且，藉由形成電子傳輸層 3 來作為有機化合物的凝膠層 6，而變得容易對電子傳輸層 3 賦予接著性，或者對電子傳輸層 3 賦予可撓性或透光性。

此外，如上所述，由於氧化還原部存在於形成凝膠層 6 的有機化合物的分子內，故而在藉由反覆進行氧化還原反應的電子傳輸更有效果地進行的狀態下，容易由凝膠層 6 來保持氧化還原部。亦即，氧化還原部化學鍵結於形成凝膠層 6 的有機化合物，因此氧化還原部可以停留於容易傳輸電子的位置的方式保持於凝膠層 6 中。有機化合物內的氧化還原部的位置關係例如可為：對於形成凝膠層 6 的有機化合物的骨架，氧化還原部是作為側鏈而配置的結構，有機化合物的骨架與氧化還原部亦可交替或者一部分連續地配置而鍵結。

而且，氧化還原部並不擴散，可藉由氧化還原部間的電子交換反應來傳輸電子。該電子交換反應是藉由將氧化狀態的氧化還原部所接近的還原狀態的氧化還原部加以氧化，而於氧化還原部彼此之間交換電子的反應，藉此在外觀上是在電子傳輸層 3 的層內傳輸電子。雖功能與離子藉由擴散而傳導的離子傳導性材料相似，但本實施形態的電子傳輸層 3 中的電子傳輸機制的不同之處在於：氧化還原部並不擴散，而是藉由與接近的氧化還原部交換電子而傳輸。在本實施形態的電子傳輸層 3 中亦對接近的氧化還原部傳遞電子，因此必需使氧化還原部彼此為了可進行電子

移動而接近，由於氧化還原部是由凝膠層 6 保持，故而移動的距離預想為數埃 (angstrom)。特別是，如本實施形態所述氧化還原部存在於形成凝膠層 6 的有機化合物的分子內的情況，與接近的氧化還原部進行電子交換的反應成為被稱為自我電子交換反應的反應。

此外，日本專利特開平 07-288142 號公報中揭示了一種光電轉換元件，其包括：使高分子化合物中含有氧化還原系的固體狀離子導體 (ion conductor)，但是，該離子導體為電洞傳輸材料，並非電子傳輸材料。

本實施形態的光電元件的電子傳輸層 3 中，如上所述，藉由氧化還原部保持在凝膠層 6 中，可不損及電子傳輸性而增大將光轉換為電、或者將電轉換為光的反應場所 (即反應界面)，可獲得轉換效率高的光電元件。

此處所謂反應界面是指：電子傳輸層 3 與電洞傳輸材料或電解質溶液的界面。例如，在光電轉換元件中，由光吸收所產生的電荷在反應界面分離，故而反應界面越寬廣，轉換效率變得越高，相對於先前無法充分地增大反應界面的面積，本實施形態中由於如上所述藉由具有氧化還原部的有機化合物所含有電解質溶液而形成凝膠層 6，故而氧化還原部與滲透至電子傳輸層 3 內的電解質溶液的反應界面變大，可提高轉換效率。反應界面變大的理由認為有如下兩點。第一，先前由無機半導體等構成的電子傳輸材料由於是無機物，故而即便使其微粒子化亦難以降低奈米尺度 (nanometer scale)，與此相對，本實施形態的電子

傳輸層 3 只要是可藉由氧化還原部進行氧化還原而傳輸電子的狀態，則可以分子水準將結構細分化，可增加電荷分離所必需的界面的面積。特別是，於以高分子的有機化合物形成電子傳輸層 3 的情況，在理論上可以埃尺度形成界面。第二理由被認為是如下可能性：在構成電子傳輸層 3 的有機化合物的氧化還原部、與電洞傳輸層 4 或電解質溶液等的界面，形成促進電荷分離的特殊界面狀態。

再者，電子傳輸層 3 由於是以具有氧化還原部的有機化合物所形成，故而變得容易根據電位等電氣性質、或分子尺寸等結構性質進行設計或合成，進而可進行凝膠化或溶解性的控制等。再者，由於以有機化合物形成電子傳輸層 3，故而如以無機半導體等無機物形成電子傳輸材料的膜層時的高溫煅燒變得不需要，在製造製程方面變得有利，並且，亦可對電子傳輸層 3 賦予可撓性。此外，有機化合物與無機材料或貴金屬材料不同，可列舉以下優點等：無資源枯竭的問題，毒性低，廢棄時可藉由加熱焚燒來回收熱能量。

此外，在本實施形態中，藉由在以上述方式形成電子傳輸層 3 的有機化合物中含有電解質溶液，可使有機化合物內存在的氧化還原部的還原狀態穩定化，可更穩定地傳輸電子。亦即，與通常用作電子傳輸材料的金屬半導體及金屬氧化物半導體等無機化合物相比較，有機化合物由於還原狀態不穩定，故而一般認為難以用作電子傳輸層 3 的材料，但藉由設為含有電解質溶液的結構，則由氧化還原

部的氧化還原反應而形成的離子狀態是以電解質溶液中的相對離子 (counter ion) 所補償，即例如成為陽離子狀態的氧化還原部藉由電解質溶液中的陰離子的相反電荷而穩定化，並且可藉由溶劑的溶劑化 (solvation) 或偶極矩 (dipole moment) 等作用而使還原狀態穩定化，其結果為可使氧化還原部穩定化。

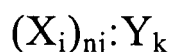
其中，對凝膠層 6 所具有的反應界面的大小造成影響的物理指標有膨潤度。此處所謂的膨潤度如下式所表示。

$$\text{膨潤度 (\%)} = (\text{凝膠的重量}) / (\text{凝膠乾燥體的重量}) \times 100$$

所謂凝膠乾燥體是指：使凝膠乾燥而成的乾燥體。該所謂使凝膠乾燥是指：去除內包於凝膠中的溶液，特別是指去除溶劑。再者，使凝膠乾燥的方法可列舉：加熱、在真空環境中去除溶液或者溶劑、利用其他溶劑來去除內包於凝膠中的溶液或者溶劑等。

凝膠層 6 的膨潤度較佳為 110~3000%，更佳為 150~500%。於上述膨潤度小於 110% 的情況，由於凝膠中的電解質成分變少，而有可能無法充分進行氧化還原部位的穩定化，再者，於上述膨潤度超過 3000% 的情況，凝膠中的氧化還原部位變少而有可能使電子傳輸能力下降，於任一種情況，光電元件的特性均下降。

如上所述的在一分子中具有氧化還原部與凝膠部位的有機化合物，可以下述通式所表示。



$(X_i)_n$  表示凝膠部位， $X_i$  表示形成凝膠部位的化合物的單體。凝膠部位是由聚合物骨架形成。單體的聚合度  $n$  較佳為， $n=1\sim 10$  萬的範圍。 $Y$  表示鍵結於  $(X_i)_n$  的氧化還原部。再者， $j$ 、 $k$  分別表示 1 分子中所含的  $(X_i)_n$ 、 $Y$  的數量的任意整數，均較佳為  $1\sim 100$  的範圍。氧化還原部  $Y$  亦可鍵結於形成凝膠部位  $(X_i)_n$  的聚合物骨架的任意部位。再者，氧化還原部  $Y$  亦可含有種類不同的部位，此時就電子交換反應的觀點而言，較佳為氧化還原電位較近的部位。

如上所述在一分子中具有氧化還原部與凝膠部位的有機化合物可列舉：具有化學鍵結有醌 (quinone) 類的醌衍生物骨架的聚合物、具有含有醯亞胺 (imide) 的醯亞胺衍生物骨架的聚合物、具有含有苯氧基 (phenoxy) 的苯氧基衍生物骨架的聚合物、具有含有紫精 (viologen) 的紫精衍生物骨架的聚合物等。這些有機化合物中，各自的聚合物骨架成為凝膠部位，醌衍生物骨架、醯亞胺衍生物骨架、苯氧基衍生物骨架、紫精衍生物骨架分別成為氧化還原部。

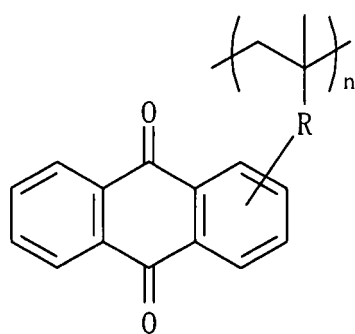
上述有機化合物中，具有化學鍵結有醌類的醌衍生物骨架的聚合物的例子可列舉具有下述[化 1]~[化 4]的化學結構的聚合物。[化 1]~[化 4]中， $R$  表示：亞甲基 (methylene)、伸乙基 (ethylene)、丙烷-1,3-二烯基 (propane-1,3- dienyl)、亞乙基 (ethylidene)、丙烷-2,2-二

基 (propane-2,2-diyl)、烷二基 (alkanediyl)、亞苄基 (benzylidene)、伸丙基 (propylene)、亞乙烯基 (vinylidene)、丙烯-1,3-二基 (propene-1,3-diyl)、丁基-1-烯-1,4-二基 (buto-1-ene-1,4-diyl) 等飽和或者不飽和烴類；環己烷二基 (cyclohexanediyl)、環己烯二基 (cyclohexenediyl)、環己二烯二基 (cyclohexadienediyl)、伸苯基 (phenylene)、萘 (naphthalene)、伸聯苯 (biphenylene) 等環狀烴類；乙二醯基 (oxalyl)、丙二醯基 (malonyl)、丁二醯基 (succinyl)、戊二醯基 (glutaryl)、己二醯基 (adipoyl)、烷二醯基 (alkanedioyl)、癸二醯基 (sebacoyl)、反丁烯二醯基 (fumaroyl)、順丁烯二醯基 (maleoyl)、鄰苯二甲醯基 (phthaloyl)、間苯二甲醯基 (isophthaloyl)、對苯二甲醯基 (terephthaloyl) 等酮基二元醯基；氧基、氧基亞甲氧基 (oxymethylenoxy)、氧基羰基 (oxycarbonyl) 等醚 (ether)、酯 (ester) 類；硫醯二基 (sulfanediyl)、硫醯基 (sulfuryl)、磺醯基 (sulfonyl) 等含硫的基團；亞胺基 (imino)、氮基 (nitrilo)、伸肼基 (hydrazo)、偶氮基 (azo)、次偶氮基 (azino)、重氮胺基 (diazamino)、伸脲基 (ureylene)、醯胺 (amide) 等含氮的基團；矽烷二基 (silanediyl)、二矽烷-1,2-二基 (didilane-1,2-diyl) 等含矽的基團；或者將這些基團的末端取代而得的基團或者複合而得的基團。

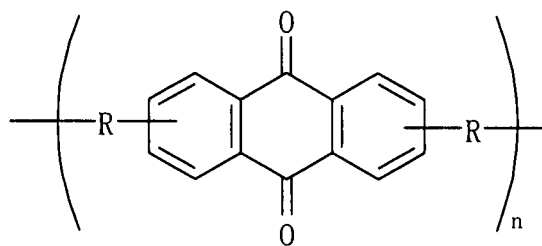
[化 3] 是在聚合物主鏈上化學鍵結蒽醌 (anthraquinone) 而構成的有機化合物的例子。[化 4] 是蒽

醌作為重複單元組入聚合物主鏈中而構成的有機化合物的例子。另外，[化 5]是蒽醌成為交聯單元的有機化合物的例子。進而，[化 6]表示具有與氧原子形成分子內氫鍵的質子供應性基的蒽醌的例子。

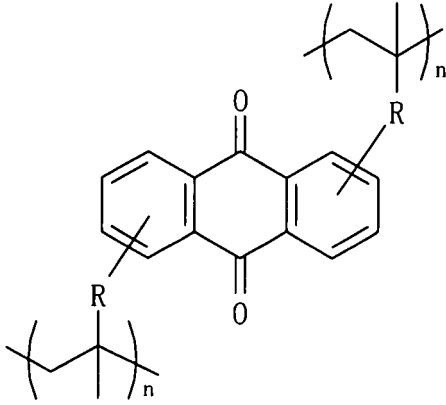
[化 3]



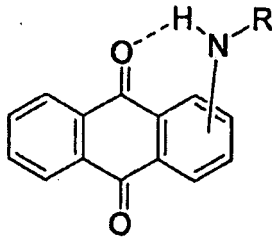
[化 4]



[化 5]



[化 6]

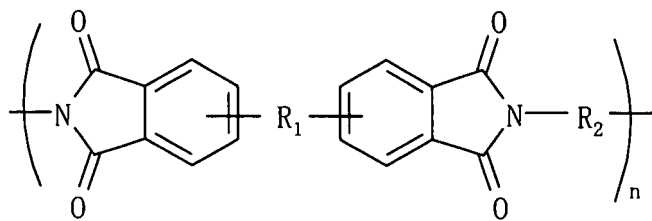


上述醌聚合物 (quinone polymer) 可進行不被質子移動控制速率的高速氧化還原 (redox) 反應，在作為氧化還原側 (redox side) (氧化還原部) 的醌基之間不存在電子的相互作用，具備可耐受長期使用的化學穩定性。而且，該醌聚合物由於不溶出至電解質溶液中，故而在可保持於第一電極 2 中而形成電子傳輸層 3 的方面是有用的。

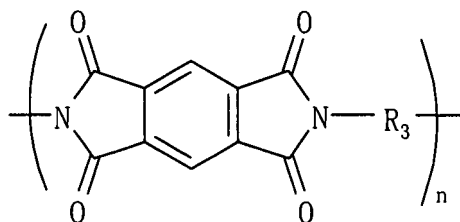
再者，氧化還原部 Y 作為具有含有醯亞胺 (imide) 的醯亞胺衍生物骨架的聚合物，可使用 [化 7] 及 [化 8] 所示的

聚醯亞胺 (polyimide)。此處，[化 7]及[化 8]中， $R_1 \sim R_3$  為 1,4-伸苯基、1,3-伸苯基等芳香族基，伸烷基 (alkylene)、烷基醚 (alkylether) 等脂肪族鏈，藉由熱醯亞胺化而獲得如上所述的聚醯亞胺。聚醯亞胺聚合物骨架可以  $R_1 \sim R_3$  之部分進行交聯，再者，若在所使用的溶劑中僅膨潤而不溶出，則亦可不具有交聯結構。於進行交聯的情況，該部分相當於凝膠部位。再者，於導入交聯結構的情況，可在交聯單元中含有醯亞胺基。醯亞胺基只要表現出電化學性可逆的氧化還原特性，則較佳為鄰苯二甲醯亞胺 (phthalimide) 及均苯四甲醯亞胺 (pyromellitimide) 等。

[化 7]



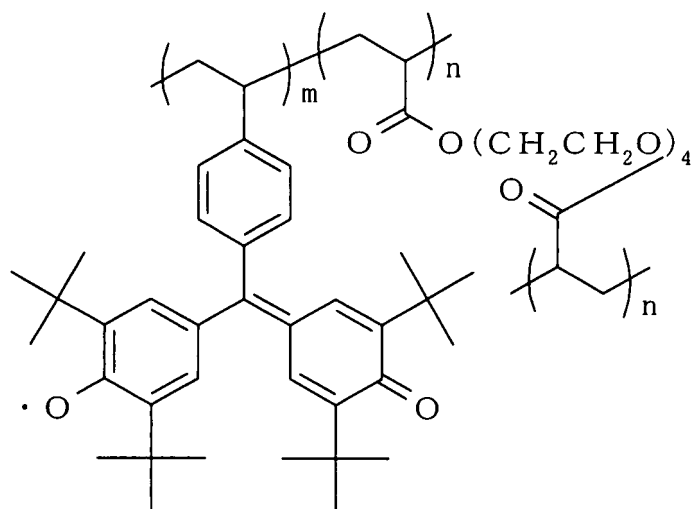
[化 8]



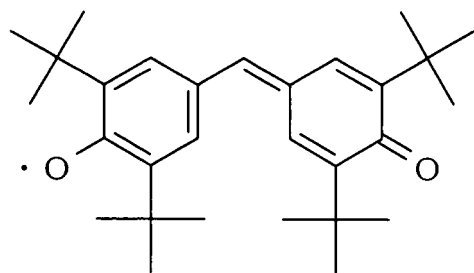
再者，作為具有含有苯氧基 (phenoxy) 的苯氧基衍生物骨架的聚合物，例如可列舉如[化 9]所示的加爾萬

(galvin) 化合物。該加爾萬化合物中，加爾萬氧基 (galvinoxyl) (參照[化 10]) 相當於氧化還原部位 Y，聚合物骨架相當於凝膠部位 X。

[化 9]

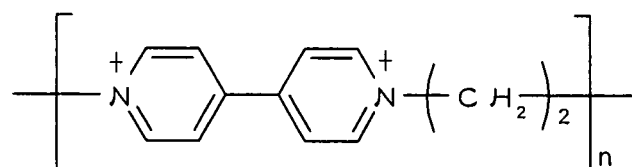


[化 10]



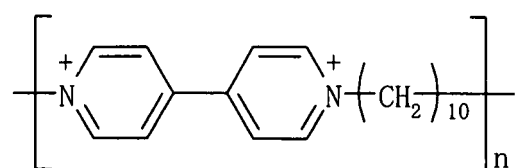
再者，作為具有含有紫精的紫精衍生物骨架的聚合物，可列舉如[化 11]所示的聚紫精聚合物。

[化 11]

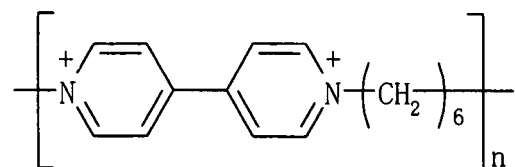


另外，作為具有含有紫精的紫精衍生物骨架的聚合物，可列舉如[化 12]及[化 13]所示的紫精化合物。該紫精化合物中，[化 14]相當於氧化還原部 Y，聚合物骨架相當於凝膠部位 $(X_i)_n$  及 $(X_i)_{nj}$ 。

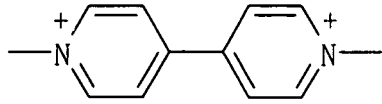
[化 12]



[化 13]



[化 14]



此外，[化 3]~[化 13]中的  $m$ 、 $n$  表示單體的聚合度，較佳為 1~10 萬的範圍。

上述具有氧化還原部與聚合物骨架的有機化合物，藉由聚合物骨架在其骨架之間含有電解質溶液進行膨潤而形成凝膠層 6。藉由以上述方式在電子傳輸層 3 中含有電解質溶液，由氧化還原部的氧化還原反應所形成的離子狀態是由電解質溶液中的相對離子所補償，可使氧化還原部穩定化。

電解質溶液只要含有電解質與溶劑即可。作為電解質，可列舉：支持鹽、以及由氧化體及還原體構成的氧化還原系構成物質，可為這些電解質中的任一者，亦可為兩者。作為支持鹽（支持電解質），例如可列舉：過氯酸四丁基銨（perchloric acid tetrabutylammonium）、六氟磷酸四乙基銨（hexafluorophosphate tetraethylammonium）、咪唑鎗（imidazolium）鹽及吡啶鎗（pyridinium）鹽等銨鹽、過氯酸鋰（perchloric acid lithium）及四氟硼酸鉀（potassium tetrafluoroborate）等鹼金屬鹽等。所謂氧化還原系構成物質是指：在氧化還原反應中可逆地以氧化體及還原體的形式存在的物質，作為此種氧化還原系構成物質例如可列舉：氯化化合物-氯、碘化合物-碘、溴化合物-溴、鉈離子(III)-

鈇離子(I)、水銀離子(II)-水銀離子(I)、鈇離子(III)-鈇離子(II)、銅離子(II)-銅離子(I)、鐵離子(III)-鐵離子(II)、鎳離子(II)-鎳離子(III)、鈇離子(III)-鈇離子(II)、錳酸離子-過錳酸離子等，但並不限定於這些物質。在此情況下，上述氧化還原系構成物質與電子傳輸層 3 內的氧化還原部區別而發揮功能。

另外，作為構成電解質溶液的溶劑，可列舉包含：水、有機溶劑、離子液體中的任意至少一種的溶劑。

藉由使用水或有機溶劑作為電解質溶液的溶劑，可使有機化合物的氧化還原部的還原狀態穩定化，可更穩定地傳輸電子。作為溶劑，可使用水性溶劑及有機溶劑中的任一種，但為了使氧化還原部更穩定化，較佳為離子傳導性優異的有機溶劑。作為此種有機溶劑例如可列舉：碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate)、碳酸甲基乙酯 (methylethyl carbonate)、碳酸伸乙酯 (ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯 (propylene carbonate) 等碳酸酯化合物，乙酸甲酯 (methyl acetate)、丙酸甲酯 (methyl propionate)、 $\gamma$ -丁內酯 ( $\gamma$ -butyrolactone) 等酯化合物，二乙醚 (diethyl ether)、1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-dimethoxyethane)、1,3-二氧矽烷 (1,3-dioxosilane)、四氫呋喃 (tetrahydrofuran)、2-甲基-四氫呋喃 (2-methyl-tetrahydrofuran) 等醚化合物，3-甲基-2-噁唑啉酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯啉酮 (2-methyl pyrrolidone) 等雜環化合物，乙腈 (acetonitrile)、甲氧基

乙腈 (methoxyacetonitrile)、丙腈 (propionitrile) 等腈化合物，環丁砜 (sulfolane)、二甲基亞砜 (dimethyl sulphoxide)、二甲基甲醯胺 (dimethylformamide) 等非質子性極性化合物等。該些溶劑可分別單獨使用，亦可將兩種以上混合而併用。再者，特別是於形成光電元件作為光電轉換元件的情況，就使其太陽電池輸出特性提高的觀點而言，溶劑較佳為：碳酸伸乙酯、碳酸丙烯酯等碳酸酯化合物， $\gamma$ -丁內酯、3-甲基-2-噁唑啉酮、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 (3-methoxypropionitrile)、戊腈 (valeronitrile) 等腈化合物。

再者，若使用離子液體作為電解質溶液的溶劑，則氧化還原部的穩定化作用尤其提高。而且，離子液體由於無揮發性，且阻燃性高，故而穩定性優異。作為離子液體，可使用公知的所有離子性液體，例如可列舉：四氰基硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎊四氰基硼酸 (1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate) 等咪唑鎊系、吡啶 (pyridine) 系、脂環式胺系、脂肪族胺系、氮鎊胺系離子性液體，或歐洲專利第 718288 號說明書、國際公開 WO95/18456 號手冊、電化學第 65 卷第 11 號第 923 頁 (1997 年)、J. Electrochem. Soc. 第 143 卷第 10 號第 3099 頁 (1996 年)、Inorg. Chem. 第 35 卷第 1168 頁 (1996 年) 中記載的離子性液體。

藉由將以如上所述的具有氧化還原部的有機化合物、

與電解質溶液形成的凝膠層 6 設置於第一電極 2 的表面上，可形成電子傳輸層 3。所謂電子傳輸層 3 是指：電子作為摻雜物 (dopant) 而發揮作用的膜層，例如是指氧化還原電位相對於銀/氯化銀參照電極而高+100 mV 的具有氧化還原部的膜層。

就維持良好的電子傳輸性的觀點而言，電子傳輸層 3 的厚度較佳為 10 nm~10 μm 的範圍，若為 100 nm~100 μm 的範圍則尤佳。若為上述厚度，則可以更高的水準兼顧電子傳輸層 3 的電子傳輸特性與界面的面積。

當在第一電極 2 的表面上設置電子傳輸層 3 時，例如可採用藉由濺鍍法或蒸鍍法等真空製程而於第一電極 2 的表面沈積有機化合物的方法，就更簡便且低成本的製法而言，較佳為在第一電極 2 上塗佈包含有機化合物的溶液等的濕式形成方法。特別是，於以數量平均分子量大於等於 1000 的所謂高分子有機化合物來形成電子傳輸層 3 的情況，就成形性的觀點而言，較佳為濕式形成方法。濕式步驟可列舉：旋塗法、或將液滴進行滴下乾燥而獲得的滴鑄法 (drop-casting method)、網版印刷或凹版印刷 (gravure printing) 等印刷法等。

電子傳輸層 3 可以氧化還原電位朝向電子傳輸層 3 所接觸的第一電極 2 側而自高向低傾斜的方式形成，亦即，接近第一電極 2 之側的氧化還原電位的值低於遠離第一電極 2 之側的氧化還原電位。如此，若電子傳輸層 3 的氧化還原電位朝向電子傳輸層 3 所接觸的第一電極 2 側而自高

向低傾斜，則可利用該氧化還原電位的梯度而在電子傳輸層 3 內引起電子的流動，自電子傳輸層 3 向電子傳輸層 3 所接觸的第一電極 2 的電子傳輸性提高，可進一步提高轉換效率。

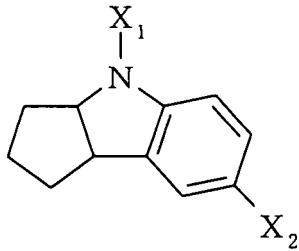
作為如上所述氧化還原電位具有梯度的電子傳輸層 3 的形成方法，例如有如下方法：使用氧化還原電位不同的多種有機化合物，將各有機化合物的膜層進行積層而形成電子傳輸層 3 時，以形成接近第一電極 2 之側的膜層的有機化合物的氧化還原電位成為高於形成遠離第一電極 2 之側的膜層的有機化合物的氧化還原電位的值的方式，將有機化合物加以組合。例如，在圖 2 的例子中，將兩膜層 31、32 積層而形成電子傳輸層 3，以形成接近第一電極 2 之側的膜層 31 的有機化合物的氧化還原電位變低，且較形成遠離第一電極 2 之側的膜層 32 的有機化合物的氧化還原電位更高的方式，來選定形成層 31、32 的有機化合物的種類。當然，電子傳輸層 3 亦可藉由大於等於 3 層的積層來形成，此時，電子傳輸層 3 是設定為自接近第一電極 2 之側的膜層起，氧化還原電位依序變低。

如上所述，於使用醯亞胺衍生物、醜衍生物、紫精衍生物、苯氧基衍生物來作為用以形成電子傳輸層 3 的有機化合物的情況，可將這些有機化合物組合兩種以上，以氧化還原電位朝向電子傳輸層 3 所接觸的第一電極 2 側而自高向低傾斜的方式形成電子傳輸層 3。

本實施形態的增感色素是使用公知的材料，例如可列

舉：9-苯基二苯并呋喃（9-phenyl xanthene）系色素、香豆素（coumarin）系色素、吡啶（acridine）系色素、三苯基甲烷（triphenylmethane）系色素、四苯基甲烷（tetraphenylmethane）系色素、醌系色素、偶氮（azo）系色素、靛藍（indigo）系色素、花青（cyanine）系色素、部花青素（merocyanine）系色素、二苯并呋喃系色素等。作為增感色素亦可列舉： $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 型的鈦-順式-二水合-聯吡啶（ruthenium-cis-diaqua-bipyridyl）錯合物（其中，L表示4,4'-二羧基-2,2'-聯吡啶）；鈦-三（ $\text{RuL}_3$ ）（ruthenium-tris( $\text{RuL}_3$ ））、鈦-雙（ $\text{RuL}_2$ ）（ruthenium-bis( $\text{RuL}_2$ ））、銻-三（ $\text{OsL}_3$ ）（osmium-tris( $\text{OsL}_3$ ））、銻-雙（ $\text{OsL}_2$ ）（osmium-bis( $\text{OsL}_2$ ））等類型的過渡金屬錯合物；鋅-四（4-羧基苯基）卟啉（zinc-tetra(4-carboxyphenyl)porphyrin）、銻-六氰化物（iron-hexacyanide）錯合物、酞菁（phthalocyanine）等。另外，增感色素例如亦可應用如「FPD•DSSC•光記憶體與功能性色素的最新技術與材料開發」（NTS股份有限公司）的DSSC章中記載的色素。特別是，具有締合性的色素就促進光電轉換時的電荷分離的觀點而言為較佳。作為形成締合體而具有效果的色素，例如較佳為[化15]的結構式所示的色素。

[化 15]



上述結構式中， $X_1$ 、 $X_2$  分別獨立地為烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環、或者具有至少一種以上這些基團的有機基團，且分別可具有取代基。如上述[化 15]的色素已知為締合性。在此情況下，可急遽減少電子傳輸材料與電洞傳輸材料中存在的電子與電洞的再鍵結，從而可提高光電轉換元件的轉換效率。

該增感色素存在於凝膠層 6 內，特別更佳為增感色素藉由與構成凝膠層 6 的有機化合物之間的物理或化學性作用等而固定於凝膠層 6 內。

所謂「增感色素存在於凝膠層 6 內」，是指增感色素並非僅存在於凝膠層 6 的表層，而且亦存在於該凝膠層 6 的內部。藉此，可將存在於凝膠層 6 內的增感色素的量以處於大於等於某值的狀態而持續地保持，從而導致光電元件的輸出提高效果。增感色素較佳為遍及凝膠層 6 內的整體而存在。

此外，「增感色素存在於凝膠層 6 內的狀態」包括：「增感色素存在於構成凝膠層 6 的電解質溶液中的狀態」、及「增感色素藉由與構成凝膠層 6 的有機化合物進行物理、

化學性相互作用而存在於凝膠層 6 中的狀態」。

所謂「增感色素藉由與構成凝膠層 6 的有機化合物的物理性相互作用而保持於凝膠層 6 中的狀態」，例如可列舉：使用具有不妨礙增感色素的分子移動的結構的有機化合物，來作為構成凝膠層 6 的有機化合物。作為不妨礙增感色素的分子移動的結構可列舉：有機化合物表現出由烷基鏈等各種分子鏈引起的立體阻礙的結構、或者有機化合物的分子鏈間所存在的空隙尺寸減小至可抑制增感色素的分子移動的程度的結構等。

對增感色素賦予用以表現出物理性相互作用的重要因素，這亦為有效。具體而言，可列舉對增感色素賦予表現出由烷基鏈等各種分子鏈引起的立體阻礙的結構。再者，鍵結兩種以上的增感色素亦為有效。為了引起增感色素間的鍵結，有效為利用：亞甲基、伸乙基 (ethylene)、丙烷-1,3-二烯基、亞乙基、丙烷-2,2-二基、烷二基、亞苺基、伸丙基等飽和烴類；亞乙烯基、丙烯-1,3-二基、丁基-1-烯-1,4-二基等不飽和烴類；環己烷二基、環己烯二基、環己二烯二基、伸苯基、萘、伸聯苯等環狀烴類；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元醯基、氧基、氧基亞甲氧基、氧基羰基等醚、酯類；硫醯二基、硫醯基、磺醯基等含硫的基團；亞胺基、氮基、伸胼基、偶氮基、次偶氮基、重氮胺基、伸脲基、醯胺等含氮的基團；矽烷

二基、二矽烷-1,2-二基等含矽的基團；或者將這些基團的末端取代而成的基團或者複合而成的基團而進行活用，這是有效的。上述部位較理想為經由以下基團而與增感色素鍵結：基團可為經取代而為直鏈狀、亦可為支鏈狀的烷基，例如甲基、乙基、異丙基、丁基、第三丁基、辛基、2-乙基己基、2-甲氧基乙基、苜基、三氟甲基、氰基甲基、乙氧基羰基甲基、丙氧基乙基、3-(1-辛基吡啶鎊-4-基)丙基、3-(1-丁基-3-甲基吡啶鎊-4-基)丙基等；基團可為經取代而為直鏈狀、亦可為支鏈狀的烯基，例如乙烯基、烯丙基等。

再者，所謂「增感色素藉由與構成凝膠層 6 的有機化合物進行化學性相互作用而存在於凝膠層 6 中的狀態」，例如可列舉藉由共價鍵、配位鍵、離子鍵、氫鍵、凡得瓦 (van der Waals) 鍵等，或基於疏水性相互作用、親水性相互作用、靜電性相互作用的力等相互作用，而在凝膠層 6 內保持增感色素的狀態。特別是，若藉由增感色素與構成凝膠層 6 的有機化合物之間的化學性相互作用而將增感色素固定於凝膠層 6 內，則可使增感色素與有機化合物的距離接近，從而產生效率良好的電子移動。

此外，於藉由有機化合物與增感色素之間的化學性相互作用而於凝膠層 6 內固定增感色素的情況，較佳為：對有機化合物及增感色素適當設置官能基，藉由經由該官能基的化學反應等而對有機化合物固定增感色素。此種官能基可列舉：羥基、羧基、磷酸基、磺基、硝基、烷基、碳酸基、醛 (aldehyde) 基、硫醇 (thiol) 基等。再者，作為

經由官能基的化學反應的反應形式，可列舉：縮合反應、加成反應、開環反應等。

再者，當增感色素與構成凝膠層 6 的有機化合物進行化學鍵結時，較佳為增感色素中的官能基經導入至該增感色素在光激發的狀態下電子密度變高的部位附近，且凝膠層 6 中的有機化合物中的官能基經導入至該有機化合物中的參與電子傳輸的部位附近。在此情況下，自增感色素向有機化合物的電子移動效率及有機化合物中的電子傳輸效率得以提高。另外，尤其藉由將增感色素與構成凝膠層 6 的有機化合物之間，以將增感色素的電子雲與有機化合物的電子雲連結的電子傳輸性較高的鍵結基團進行鍵結，可自增感色素向有機化合物進行效率良好的電子移動。具體而言，將增感色素的  $\pi$  電子雲與有機化合物的  $\pi$  電子雲連結的化學鍵結，可列舉利用具有  $\pi$  電子系的酯鍵等的例子。

再者，使增感色素與有機化合物鍵結的時機可為有機化合物處於單體狀態時、有機化合物進行聚合時、有機化合物成為聚合物後、有機化合物進行凝膠化時、有機化合物成為凝膠後中的任一時機。作為具體方法的例子可列舉：將以有機化合物形成的電子傳輸層 3 浸漬於含有增感色素的浴中的方法、以及藉由將包含有機化合物與增感色素的塗佈液塗佈成膜於第一電極 2 上而形成電子傳輸層 3 的方法等，另外，亦可將多種方法加以組合。

凝膠層 6 內的增感色素的含量是適當設定的，尤其是若相對於有機化合物 100 重量份，增感色素的含量為大於

等於 0.1 重量份，則凝膠層 6 的單位膜厚的增感色素的量充分變高，增感色素的光吸收能力提高，電流值變高。再者，尤其是若相對於有機化合物 100 重量份，增感色素的含量為小於等於 1000 重量份，則抑制在有機化合物之間插入過剩量的增感色素，且抑制有機化合物內的電子移動受到增感色素的阻礙，從而確保較高的導電性。

於導電助材 8 存在於凝膠層 6 內的同時，該導電助材 8 的至少一部分亦可與第一電極 2 接觸。在此情況下，可提高電子傳輸層 3 中的電子傳輸特性。藉此可提高光電元件中的光與電的轉換效率。即，藉由電子傳輸層 3 的有機化合物與電解質溶液形成凝膠層 6，反應界面變大，而且藉由導電助材 8 存在於凝膠層 6 內，電子傳輸層 3 中的電子傳輸特性提高，可提高光電元件的光-電間的轉換效率。

導電助材 8 的粗糙度係數 (roughness factor) 較佳為大於等於 5 且小於等於 2000。所謂粗糙度係數是指：真實表面積相對於投影面積的比。該投影面積與凝膠層 6 的投影面積一致。關於真實表面積，例如：若導電助材 8 以直徑  $r$  的  $n$  個球狀導電材料所構成，則導電助材 8 的真實表面積為  $n \times 4 \times \pi \times r^2$ 。在從導電助材 8 的形狀無法求出該導電助材 8 的真實表面積的情況下，可利用氮吸附法而求出該導電助材 8 的真實表面積。在此情況下，不僅凝膠層 6 的集電效果變高，而且導電助材 8 的表面的副反應得到抑制，轉換效率進一步提高。

導電助材 8 亦可由粒子狀導電性材料的連結體所構

成。在此情況下，僅藉由在由電子傳輸層 3 的有機化合物與電解質溶液所形成的凝膠中混合導電性材料的粒子，即可提高電子傳輸層 3 中的電子傳輸特性，轉換效率進一步提高。

另外，作為其他態樣，導電助材 8 亦可由纖維狀導電性材料所構成。在此情況下，由於導電性材料為纖維狀，故而容易增強由該導電性材料所構成的導電助材 8 的強度、而形成空隙率較高的導電助材 8。因此，容易在導電助材 8 的空隙中形成電子傳輸層 3 或凝膠層 6。

纖維狀導電性材料的平均外徑較佳為大於等於 50 nm 且小於等於 1000 nm。該導電性材料的平均外徑是指：由利用掃描式電子顯微鏡（scanning electron microscope, SEM）等電子顯微鏡所得的觀察結果而測定的導電性材料的外徑的平均值（測定個數為 30 個）。在此情況下，不僅可進一步提高導電助材 8 的強度而形成空隙率較高的導電助材 8，並且可充分增大導電助材 8 的比表面積，光電元件的輸出進一步提高。

由纖維狀導電性材料所構成的導電助材 8 的空隙率可為大於等於 50% 且小於等於 95%。在此情況下，藉由使凝膠層 6 內存在充分量的導電助材 8，電子傳輸層 3 中的電子傳輸特性進一步提高。再者，藉由使導電助材 8 的空隙中存在充分量的有機化合物與電解質溶液，可在凝膠層 6 內充分地確保可進行光電轉換的區域，轉換效率進一步提高。

纖維狀導電性材料的平均纖維長度/平均纖維徑比，其較佳為大於等於 1000。平均纖維長度及平均纖維徑是指：由利用 SEM 等電子顯微鏡所得的觀察結果而測定的導電性材料的纖維長度及纖維徑的平均值（測定個數為 30 個）。自纖維徑測定部位去除纖維狀導電性材料的結節部分。在此情況下，藉由纖維狀導電性材料在排列於第一電極 2 的面方向的狀態下變得容易進行積層，則由纖維狀導電性材料所構成的導電助材 8 的空隙率變高，轉換效率進一步提高。

凝膠層 6 內亦可存在導電助材 8。導電助材 8 用於提高電子傳輸層 3 與第一電極 2 之間的電子傳輸特性。導電助材 8 例如較佳為：混合存在於電子傳輸層 3 內、且相互接觸而連接的同時，一部分接觸於第一電極 2 的狀態。在此情況下，自電子傳輸層 3 向第一電極 2、或者自第一電極 2 向電子傳輸層 3 的電子移動是經由導電助材 8 而進行，因此變得極快，可進一步提高電子傳輸層 3 與第一電極 2 之間的電子傳輸特性。例如，於光電元件為色素增感性光電轉換元件等光電轉換元件的情況，導電助材 8 可自電子傳輸層 3 中效率良好地收集電子，而向第一電極 2 快速地傳輸。

存在於電子傳輸層 3 的凝膠層 6 內的導電助材 8 較佳為：由兼具透光性與導電性的材料所構成。具體而言，較佳為使電子傳輸層 3 內存在導電性材料。作為此種導電性材料，較佳為 ITO（銦-錫氧化物）、氧化錫、氧化鋅、銀、

金、銅、碳奈米管 (carbon nanotube)、石墨等。再者，作為導電性材料，亦可列舉以硫酸鋇或硼酸鋁為芯材，且於該芯材上塗佈氧化錫或經摻雜處理的氧化錫、ITO 等而成的、由三井金屬礦業公司製造的 Passtran®。並且，金屬微粒子只要為電子傳輸層 3 不失去透光性的範圍即可使用。

導電助材 8 的體積電阻率較佳為小於等於  $10^7 \Omega/\text{cm}$ ，更佳為小於等於  $10^5 \Omega/\text{cm}$ ，尤佳為小於等於  $10 \Omega/\text{cm}$ 。此時的下限值並無特別限制，通常為  $10^{-9} \Omega/\text{cm}$  左右。導電助材 8 的電阻率並無特別限制，較佳為與第一電極 2 同等的電阻率。

導電助材 8 可如圖 4 (a) 所示，由藉由多個粒子狀導電性材料一邊接觸一邊連接而構成的連結體所形成，再者，亦可如圖 4 (b) 所示，由棒狀導電性材料所形成。於導電助材 8 由粒子狀導電性材料的連結體所構成的情況，該導電性材料的平均粒徑較佳為大於等於  $1 \text{ nm}$  且小於等於  $1 \mu\text{m}$ 。上述平均粒徑是指由利用 SEM 等電子顯微鏡所得的觀察結果而測定的導電性材料的粒徑的平均值 (測定個數為 30 個)。

在此情況下，藉由平均粒徑為大於等於  $1 \text{ nm}$ ，可消除導電性材料 3 在電子傳輸層 3 中孤立的情況，再者，藉由平均粒徑為小於等於  $1 \mu\text{m}$ ，可使與電子傳輸層 3 的接觸面積變得充分。因此，可獲得充分的集電效果。

就增大與電子傳輸層 3 的接觸面積，且確保導電性材料 3 彼此的接點的觀點而言，導電助材 8 可較佳為棒狀。

此處，上述所謂棒狀是指：不僅包括直線形狀，而且亦包括例如纖維狀或針狀、或者彎曲的細長形狀的形狀。於導電助材 8 由棒狀導電性材料構成的情況，其長軸與短軸的平均軸比較佳為大於等於 5 且小於等於 50。若平均軸比為大於等於 5，則混合存在於電子傳輸層 3 內的導電性材料 3 的彼此、及導電性材料 3 與第一電極 2 相互接觸，可使電性導通變得極為良好，藉此可減少電子傳輸層 3 與第一電極 2 的界面中的電阻。另外，藉由使平均軸比為小於等於 50，當將導電助材 8 與有機化合物等均勻混合而製作糊料 (paste) 時，可抑制導電助材 8 受到機械性破壞。

再者，於導電助材 8 由棒狀導電性材料構成的情況，該導電性材料的短軸的平均外徑較佳為大於等於 1 nm 且小於等於 20  $\mu\text{m}$ 。藉由使導電性材料的短軸的平均外徑為大於等於 1 nm，當製作均勻混合有導電性材料與有機化合物的糊料時，導電性材料受到機械性破壞的情況消失。因此，於由上述糊料形成電子傳輸層 3 的情況，可減少電子傳輸層 3 與第一電極 2 的界面中的電阻。再者，藉由使導電性材料的短軸的平均外徑為小於等於 20  $\mu\text{m}$ ，可抑制伴隨導電材料添加的電子傳輸層 3 中每單位體積的有機化合物的減少。

再者，導電助材 8 尤佳為由纖維狀導電性材料構成。在此情況下，纖維狀導電性材料以排列於第一電極 2 的面方向的狀態進行積層，因此藉由採取將不僅在作為纖維方向的面內，並且在膜厚方向亦排列於第一電極 2 的面方向

的纖維進行積層而成的結構，可實現較高的集電效果。再者，由於導電性材料為纖維狀，故而由該導電性材料構成的導電助材 8 的強度變強，變得容易提高導電助材 8 的空隙率，且變得容易在導電助材 8 的空隙形成電子傳輸層 3 或凝膠層 6。

再者，於導電助材 8 由纖維狀導電性材料構成的情況，纖維狀導電性材料的短軸的平均外徑較佳為大於等於 50 nm 且小於等於 1000 nm。藉由使平均外徑為大於等於 50 nm，可進一步提高導電助材 8 的強度而形成空隙率高的導電助材 8。再者，當在第一電極 2 上設置導電助材 8 時，首先在第一電極 2 上僅形成由纖維狀導電性材料構成的強度較高的多孔導電膜，將該多孔導電膜作為導電助材 8，然後容易在該導電助材 8 的空隙中形成電子傳輸層 3 或凝膠層 6。再者，藉由使平均外徑為小於等於 1000 nm，不僅擴大由纖維狀導電性材料所構成的導電助材 8 的空隙率，且充分增大其比表面積，藉此可增大光電元件的輸出。

再者，上述由纖維狀導電性材料所構成的導電助材 8 的空隙率較佳為大於等於 50% 且小於等於 95%。此處，所謂由纖維狀導電性材料所構成的導電助材 8 的空隙率是指：自凝膠層 6 中去除有機化合物、電解質溶液等的僅由導電助材 8 所構成的膜層（多孔導電膜）的空隙率。藉由使空隙率為大於等於 50%，可使多孔導電膜內部存在構成電子傳輸層 3 或凝膠層 6 的充分量的有機化合物或電解質溶液，可在凝膠層 6 內充分地確保可進行光電轉換的區

域。再者，藉由使空隙率為小於等於 95%，可防止自第一電極 2 至纖維狀導電性材料為止的距離變得過長，從而可防止電阻損失減少效果變小。

並且，上述纖維狀導電性材料的平均纖維長度/平均纖維徑比（平均軸比）較佳為大於等於 1000。在此情況下，纖維狀導電材料容易在排列於第一電極 2 的面方向的狀態下進行積層。圖 4 (c) 中，示意性地表示藉由在纖維狀導電材料 9 排列於面方向的狀態下進行積層而構成導電助材 8 的情況，圖 5 中表示由纖維狀導電材料 9 構成的導電助材 8 的俯視時的電子顯微鏡照片。因此，由纖維狀導電材料構成的導電助材 8 的空隙率變高，可實現更高的光-電間的轉換效率。

凝膠層 6 中的導電助材 8 的粗糙度係數較佳為大於等於 5 且小於等於 2000。於該粗糙度係數小於 5 的情況，凝膠層 6 中的電子的移動距離變長，可能無法獲得充分的來自凝膠層 6 的集電效果。另外，於導電助材 8 的粗糙度係數大於 2000 的情況，容易在導電助材 8 的表面產生副反應，可能成為轉換效率降低的重要因素。此外，通常若第一電極 2 為由 ITO 等形成的透明電極膜，則該第一電極 2 成為並非多孔的緻密的膜，其粗糙度係數通常成為小於等於 1.5 的值。

為了使如上所述的導電助材 8 存在於凝膠層 6 內，例如，將用以形成電子傳輸層 3 的有機化合物與導電助材 8 混合而製備糊料（paste）等混合物，將該混合物以與上述

在第一電極 2 表面上形成電子傳輸層 3 相同的方法來形成塗膜。再者，亦可藉由將預先分散有導電性材料的溶液塗佈於第一電極 2 表面上，使該溶液乾燥而於第一電極 2 上形成由多孔導電膜構成的導電助材 8，然後在該多孔導電膜上塗佈含有用以形成電子傳輸層 3 的有機化合物的溶液。在此情況下，可於上述包含有機化合物的溶液中進一步混合導電性材料。

作為用以形成上述電子傳輸層 3 的有機化合物與導電性材料的混合方法，可採用公知慣用的混合機構（例如，輪（wheel）形混煉機（kneader）、球（ball）形混煉機、刀片（blade）形混煉機、輥（roll）形混煉機、研鉢、研磨機（grinding machine）、膠體磨機（colloid mill）、全方位混合機（omni-mixer）、擺動混合機（swing mixer）、電磁混合機等）。藉此，可獲得有機化合物與導電性材料的混合糊料或者漿料（slurry）。

再者，作為用以形成電洞傳輸層 4 的電洞傳輸材料可列舉：使氧化還原對等電解質溶解於溶劑中而得的電解質溶液，如熔融鹽之類的固體電解質，碘化銅等 p 型半導體，三苯基胺等胺衍生物，聚乙炔（polyacetylene）、聚苯胺（polyaniline）、聚噻吩（polythiophene）等導電性高分子。

於以電解質溶液形成電洞傳輸層 4 的情況，亦可以構成凝膠層 6 的電解質溶液來形成電洞傳輸層 4。在此情況，構成凝膠層 6 的電解質溶液構成電洞傳輸層 4 的一部分。

再者，於以電解質溶液形成電洞傳輸層 4 的情況，電

解質溶液亦可採取保持為高分子矩陣 (matrix) 的結構。作為高分子矩陣而使用的聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride) 系高分子化合物可列舉：偏二氟乙烯的均聚物 (homopolymer)，或者偏二氟乙烯與其他聚合性單體，較佳為自由基聚合性單體的共聚物。作為與偏二氟乙烯共聚的其他聚合性單體 (以下稱為共聚合性單體)，具體可例示：六氟丙烯 (hexafluoropropylene)、四氟乙烯 (tetrafluorethene)、三氟乙烯 (trifluoroethylene)、乙烯、丙烯、丙烯腈 (acrylonitrile)、偏二氯乙烯 (vinylidene chloride)、丙烯酸甲酯 (methyl acrylate)、丙烯酸乙酯 (ethyl acrylate)、甲基丙烯酸甲酯 (methyl methacrylate)、苯乙烯 (styrene) 等。

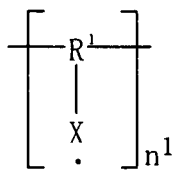
電洞傳輸層 4 中可含有穩定自由基化合物。在此情況下，可利用穩定自由基化合物的非常快速的電子移動反應，將由電荷分離所生成的電洞以效率良好的方式傳輸至對極，藉此可提高光電元件的光電轉換效率。

作為穩定自由基化合物，只要是具有不成對電子的化學物種，即具有自由基的化合物，則並無特別限定，較佳為：分子中具有硝基氧 (nitroxide,  $\text{NO}\cdot$ ) 的自由基化合物。再者，穩定自由基化合物的分子量 (數量平均分子量) 較佳為大於等於 1000，在此情況下，穩定自由基化合物在常溫下為固體或接近於固體，因此不易產生揮發，可提高元件的穩定性。

對該穩定自由基化合物進一步說明。穩定自由基化合

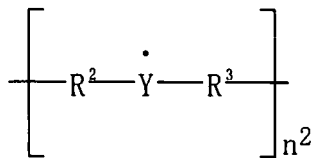
物是：在電化學的氧化反應或者電化學的還原反應的至少一者的過程中、生成自由基化合物的化合物。穩定自由基化合物的種類並無特別限定，較佳為穩定的自由基化合物。尤佳為穩定自由基化合物為含有下述[化 16]及[化 17]中任一者或兩者的結構單元的有機化合物。

[化 16]



上述化學式中，取代基  $R^1$  為經取代或未經取代的 C2～C30 的伸烷(alkylene)基、C2～C30 的伸烯(alkenylene)基、或者 C4～C30 的伸芳(arylene)基，X 為氧基自由基、硝醯基(nitroxyl)自由基、硫自由基、偕肟肼(hydrazyl)自由基、碳自由基、或者硼自由基， $n^1$  為大於等於 2 的整數。

[化 17]



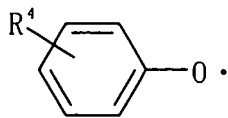
上述化學式中，取代基  $R^2$  及  $R^3$  分別獨立地為經取代或未經取代的 C2～C30 的伸烷基、C2～C30 的伸烯基、或者 C4～C30 的伸芳基，Y 為硝醯基自由基、硫自由基、偕

胂基自由基、或者碳自由基， $n^2$  為大於等於 2 的整數。

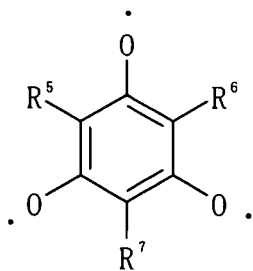
作為[化 16]及式[化 17]所示的穩定自由基化合物，例如可列舉：氧基自由基化合物、硝醯基自由基化合物、碳自由基化合物、氮自由基化合物、硼自由基化合物、硫自由基化合物等。

作為上述氧基自由基化合物的具體例，例如可列舉下述[化 18]～[化 19]所示的芳氧(aryloxy)基自由基化合物、[化 20]所示的半醌(semiquinone)自由基化合物等。

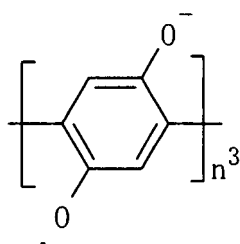
[化 18]



[化 19]



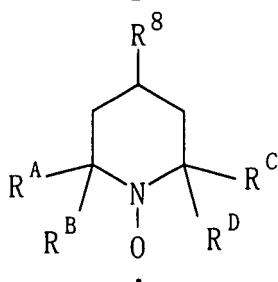
[化 20]



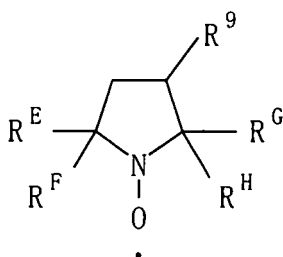
[化 18]~[化 20]所示的化學式中，取代基  $R^4 \sim R^7$  分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或者醯基。[化 20]的化學式中， $n^3$  為大於等於 2 的整數。

再者，作為硝醯基自由基化合物的具體例，可列舉：下述[化 21]所示的具有哌啶氧基（piperidinoxy）環的穩定自由基化合物、[化 22]所示的具有吡咯啶氧基（pyrrolidinoxy）環的穩定自由基化合物、[化 23]所示的具有吡咯啉氧基（pyrrolinoxy）環的穩定自由基化合物、[化 24]所示的具有硝酮氮氧（nitronyl nitroxide）結構的穩定自由基化合物等。

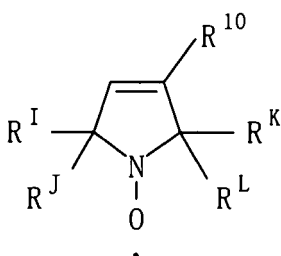
[化 21]



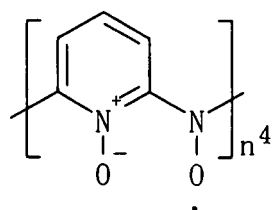
[化 22]



[化 23]



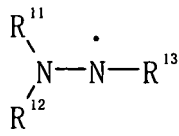
[化 24]



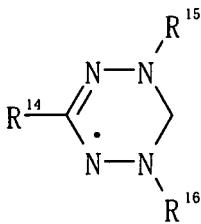
[化 21]~[化 23]所示的化學式中， $R^8 \sim R^{10}$  及  $R^A \sim R^L$  分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或者醯基。另外，[化 24]所示的化學式中， $n^4$  為大於等於 2 的整數。

再者，作為上述硝醯基自由基化合物的具體例，可列舉下述[化 25]所示的具有三價偕胺肼基的自由基化合物、[化 26]所示的具有三價綠胺肼 (verdazyl) 基的自由基化合物、[化 27]所示的具有胺基三口并 (amino triazine) 結構的自由基化合物等。

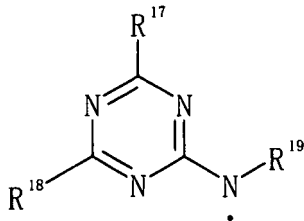
[化 25]



[化 26]



[化 27]



[化 25]~[化 27]的化學式中， $R^{11} \sim R^{19}$  分別獨立地為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30

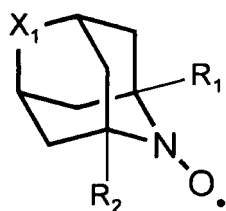
的烴基、鹵基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或者醯基。

以上的[化 16]~[化 27]中的任一種有機高分子化合物均成為優異的穩定性，其結果為可作為光電轉換元件或儲能元件而穩定地使用，因此可容易獲得穩定性優異且響應速度優異的光電元件。

再者，較佳為使用在室溫下成為固體狀態的穩定自由基。在此情況下，可使自由基化合物與電子傳輸層 3 的接觸保持穩定，可抑制與其他化學物質的副反應或由熔融、擴散引起的改質、劣化。其結果為可使光電元件的穩定性優異。

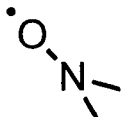
電荷傳輸層（電洞傳輸層 4）亦可含有[化 28]所示的氮雜金剛烷-N-氧基（aza adamantane-N-oxyl）衍生物。在此情況下，若對電子傳輸層 3 照射光，則由電子傳輸層 3 生成電子或電洞，該電子或電洞參與氮雜金剛烷-N-氧基衍生物的氧化還原反應，氮雜金剛烷-N-氧基衍生物成為伴隨電化學的氧化反應或者還原反應的氧化還原對，此時的電流是以第一電極 2 為負極、以第二電極 5 為正極而取出至外部。

[化 28]



$R_1$ 、 $R_2$  分別獨立地表示氫、氟、烷基或經取代的烷基， $X_1$  為亞甲基或者[化 29]所示的 N-氧基。

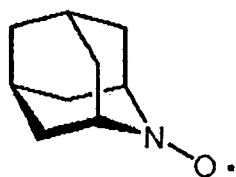
[化 29]



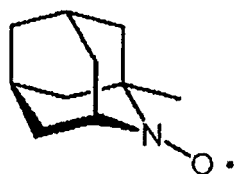
氮雜金剛烷-N-氧基衍生物在分子中具有硝基氧 ( $\text{NO}\cdot$ )，在電化學的氧化反應或還原反應的至少一者的過程中生成自由基化合物。藉由生成該自由基化合物，可藉由非常快速的電荷移動反應而使電荷效率良好地傳輸至對極。進而，氮雜金剛烷-N-氧基衍生物作為醇類氧化觸媒，是具有高於 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl, TEMPO) 衍生物的觸媒能力的高活性化合物。因此，電荷傳輸層 (電洞傳輸層 4) 與光增感劑的接合界面的電子授受反應快，可於電荷分離界面賦予產生電子的整流性，可期待抑制電荷分離後的電荷的再鍵結。另外，藉由氮雜金剛烷-N-氧基衍生物具有硝基氧，捕獲電荷的部位進一步變小，故而可傳輸電荷的部分可成為高密度，電荷的傳輸特性提高，因此可提高元件的光電轉換效率。

氮雜金剛烷-N-氧基衍生物較佳為選自[化 30]所示的氮雜金剛烷-N-氧基、以及[化 31]所示的 1-甲基-2-氮雜金剛烷-N-氧基中的一種以上。在此情況下，電荷的傳輸特性進一步提高，因此元件的光電轉換效率提高。

[化 30]



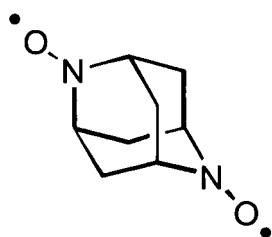
[化 31]



就光吸收及向半導體 1 的電荷移動的觀點而言，控制氮雜金剛烷-N-氧基衍生物的氧化還原電位較為重要。例如，對於[化 28]中的  $R_1$ 、 $R_2$  均為氫的氮雜金剛烷-N-氧基，藉由將  $R_1$ 、 $R_2$  中的至少一者取代為具有羥基、醚基、羧基、酯基、磷醯基 (phosphonyl)、磺醯基 (sulfonyl) 等取代基的經取代烷基來製成衍生物，可使氧化還原電位變化。

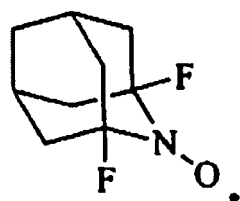
另外，例如[化 32]表示[化 28]中的  $R_1$ 、 $R_2$  均為氫且  $X_1$  為[化 29]所示的 N-氧基的衍生物，藉由如上所述在化合物中存在多個硝醯基自由基結構，除可與上述同樣地控制氧化還原電位以外，還可期待由於反應部位增加而引起電荷移動的穩定性提高。

[化 32]

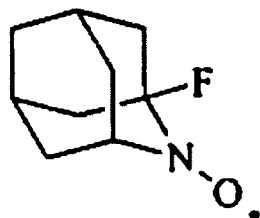


另外，亦較佳為，例如[化 33]、[化 34]分別所示，藉由對[化 28]中的  $R_1$ 、 $R_2$  中的一者或兩者進行氟取代，來提高氮雜金剛烷-N-氧基衍生物的化學穩定性。此外，[化 33]、[化 34]表示  $X_1$  為亞甲基的情況。

[化 33]



[化 34]



上述氮雜金剛烷-N-氧基衍生物在電荷傳輸層（電洞傳輸層 4）中的濃度較佳為 1 mM~1 M。若為該範圍內，則

氮雜金剛烷-N-氧基衍生物可發揮對光電轉換而言為充分的電荷傳輸性。於上述氮雜金剛烷-N-氧基衍生物的濃度小於 1 mM 的情況，可能有經光增感的電荷無法充分地向對極傳輸的情況。

再者，第二電極作為光電元件的正極而發揮功能，可與上述第一電極 2 同樣地形成。為了作為光電元件的正極而效率良好地發揮作用，該第二電極 5 較佳為：由具有對用於電荷傳輸層（電洞傳輸層 4）中的電解質的還原體賦予電子的觸媒作用的素材而形成。用以形成第二電極 5 的對電極材料根據所製作的元件的種類而有所不同，例如可列舉：鉑、金、銀、銅、鋁、銻、銻等金屬，石墨（graphite）、碳奈米管、擔載有鉑的碳等碳材料，銻-錫複合氧化物、摻雜有銻的氧化錫、摻雜有氟的氧化錫等導電性金屬氧化物，聚乙烯二氧噻吩（polyethylene dioxythiophene）、聚吡咯（polypyrrole）、聚苯胺（polyaniline）等導電性高分子等。該些材料中，尤佳為鉑或石墨、聚乙烯二氧噻吩等。

第二電極 5 亦可如圖 2、圖 3 所示，積層於第二基材 7 上而設置。第二基材 7 例如可由與第一基材 1 相同的材料所形成。於第一基材 1 具有透光性的情況，第二基材 7 可具有透光性，亦可不具有透光性。但是，為了可入射來自第一基材 1 與第二基材 7 兩者的光，第二基材 7 較佳為具有透光性。於第一基材 1 不具有透光性的情況，第二基材 7 較佳為具有透光性。若第二電極 5 作為光入射用基板而發揮功能，則第一基材 1 亦可由不透射光的材料所形成。

當製作光電元件時，例如藉由以濕式方法等，將有機化合物積層於設置在第一基材 1 上的第一電極 2 上，而將電子傳輸層 3 固定於第一電極 2 上來形成，然後於該電子傳輸層 3 上積層電洞傳輸層 4、第二電極 5。於電洞傳輸層 4 由電解質溶液形成的情況，例如可藉由在將電子傳輸層 3 與第二電極 5 之間以密封材料加以密封的狀態下，於該電子傳輸層 3 與第二電極 5 之間的間隙中填充電解質溶液，來形成電洞傳輸層 4。此時電解質溶液的一部分滲透至電子傳輸層 3 中，同時，構成該電子傳輸層 3 的有機化合物膨潤，藉此形成凝膠層 6。

如以上說明之方式構成的光電元件作為光電轉換元件而發揮功能。若對該光電轉換元件自第一基材 1 側通過第一電極 2 而照射光，則增感色素吸收光而激發，所生成的激發電子流入至電子傳輸層 3 中，經過第一電極 2 而取出至外部，同時，增感色素中的電洞自電洞傳輸層 4 經過第二電極 5 而取出至外部。

本實施形態的光電元件具有較高的蓄電性能。即，對光電元件照射光後，該照射至光電元件的光經遮蔽的情況的開放電壓維持率高。當將 200 勒克司 (lux) 的光對光電元件照射 300 秒後的時間點的光電元件的開放電壓設為 A (V)，將在上述時間點遮蔽對光電元件照射的光且將該狀態維持 5 分鐘後的時間點的光電元件的開放電壓設為 B (V) 時，上述開放電壓維持率以 B 對 A 的百分率 ( $(B/A) \times 100 (\%)$ ) 所表示。本實施形態的光電元件中，開放電壓

維持率亦可達到 10%以上。即，上述 A 及 B 亦可滿足下述關係式。

$$(B/A) \times 100 \geq 10$$

其原因經推測為，本實施形態中保持於電子傳輸層 3 中的電子朝向媒介物(形成電洞傳輸層 4 的電洞傳輸材料)的移動得到抑制。若使用此種蓄電性高的光電元件作為電源，則可抑制由光照射的有無而引起電力供給不穩定化。

#### [實例]

以下，列舉實例來對本發明進行具體說明。

此外，實例 9~13 中，導電助材 8 的粗糙度係數是將利用氮吸附法所求出的導電材料的表面積作為導電助材 8 的真實表面積，且將由該導電材料構成的多孔導電膜的投影面積作為導電助材 8 的投影面積，依據(真實表面積/投影面積)×100=粗糙度係數的式子而求出。

另外，空隙率是利用細孔分布測定法求出多孔導電膜中的空隙體積，然後依據(空隙體積/多孔導電膜的表觀體積)×100=空隙率的式子而求出。

#### [實例 1]

(加爾萬單體 (galvin monomer) 的合成)

於反應容器內，添加 4-溴基-2,6-二-三級丁基苯酚 (4-bromo-2,6-di-tert-butylphenol) (135.8 g; 0.476 mol)、及乙腈 (270 ml)，接著在惰性氣體環境下添加 N,O-雙(三

甲基矽烷基)乙醯胺 (N,O-bis(trimethylsilyl) acetamide) (BSA) (106.3 g; 129.6 ml), 於 70°C 下攪拌一整夜, 完全反應直至結晶析出。將所析出的白色結晶過濾, 進行真空乾燥, 然後以乙醇進行再結晶而加以純化, 藉此獲得[化 35]中符號「1」所示的(4-溴基-2,6-二-三級丁基苯氧基)三甲基矽烷 ((4-bromo-2,6-di-tert-butylphenoxy) trimethylsilane) (150.0 g; 0.420 mol) 的白色板狀結晶。

接著, 在反應容器內, 將上述(4-溴基-2,6-二-三級丁基苯氧基)三甲基矽烷 (9.83 g; 0.0275 mol) 在惰性氣體環境下溶解於四氫呋喃 (THF) (200 ml) 中, 使用乾冰/甲醇將所製備的溶液冷卻至 -78°C。然後向該反應容器內的溶液中添加 1.58 M 的正丁基鋰/己烷溶液 (n-butyl lithium/hexane) (15.8 ml; 0.025 mol), 在 78°C 的溫度下攪拌 30 分鐘, 藉此進行鋰化 (lithiation)。然後, 向該溶液中添加 4-溴苯甲酸甲酯 (Methyl 4-Bromobenzoate) (1.08 g; 0.005 mol、Mw: 215.0、TCI) 的四氫呋喃 (75 ml) 溶液後, 於 -78°C ~ 室溫下攪拌一整夜。藉此, 溶液自黃色變化為淡黃色、表示陰離子產生的深藍色。反應後, 向反應容器內的溶液中添加飽和氯化銨水溶液, 直至溶液的顏色完全變成黃色為止, 然後將該溶液以醚/水進行分液萃取, 藉此獲得黃色黏稠液體狀的產物。

接著, 於反應容器內加入上述產物、THF (10 ml)、甲醇 (7.5 ml) 以及攪拌子, 在溶解之後, 緩慢添加 10N-HCl (1~2 ml) 直至反應容器內的溶液變化為紅橙色為止, 然

後在室溫下攪拌 30 分鐘。接著，經過溶劑去除、利用醚/水的分液萃取、溶劑去除、利用管柱層析法（己烷/氯仿 (chloroform)=1/1）的分餾、利用己烷的再結晶的各操作而加以純化，從而獲得[化 35]中符號「2」所示的(對溴苯基)氫加爾萬氧基 ((p-bromophenyl) hydrogalvinoxyl) (2.86 g; 0.0049 mol) 的橙色結晶。

接著，在反應容器內，將上述(對溴苯基)氫加爾萬氧基 (2.50 g; 4.33 mmol) 在惰性氣體環境下溶解於甲苯 (21.6 ml; 0.2 M) 中，然後向該溶液中快速添加 2,6-二-三級丁基-對甲酚 (2,6-di-tert-butyl-p-cresol) (4.76 mg; 0.0216 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0) (tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0)) (0.150 g; 0.130 mmol)、三-正丁基乙烯基錫 (tri-n-butyl vinyl tin) (1.65 g; 5.20 mmol, Mw: 317.1, TCI)，在 100°C 加熱攪拌 17 小時。

接著將由此獲得的反應產物以醚/水進行分液萃取，去除溶劑後，利用快速管柱層析法（己烷/氯仿=1/3）進行分餾，然後以己烷進行再結晶而加以純化，藉此獲得[化 35]中符號「3」所示的對氫加爾萬氧基苯乙烯 (p-hydrogalvinoxyl styrene) (1.54 g; 2.93 mmol) 的橙色微結晶。

(加爾萬單體的聚合)

將上述加爾萬單體的合成中所獲得的加爾萬單體（對氫加爾萬氧基苯乙烯）1 g、四乙二醇二丙烯酸酯 (tetraethyleneglycol diacrylate) 57.7 mg、及偶氮雙異丁腈

(azobisisobutyronitrile) 15.1 mg 溶解於四氫呋喃 2 ml 中，然後進行氮氣置換，回流一晚，藉此使加爾萬單體進行聚合，從而獲得[化 35]中符號「4」所示的加爾萬聚合物。

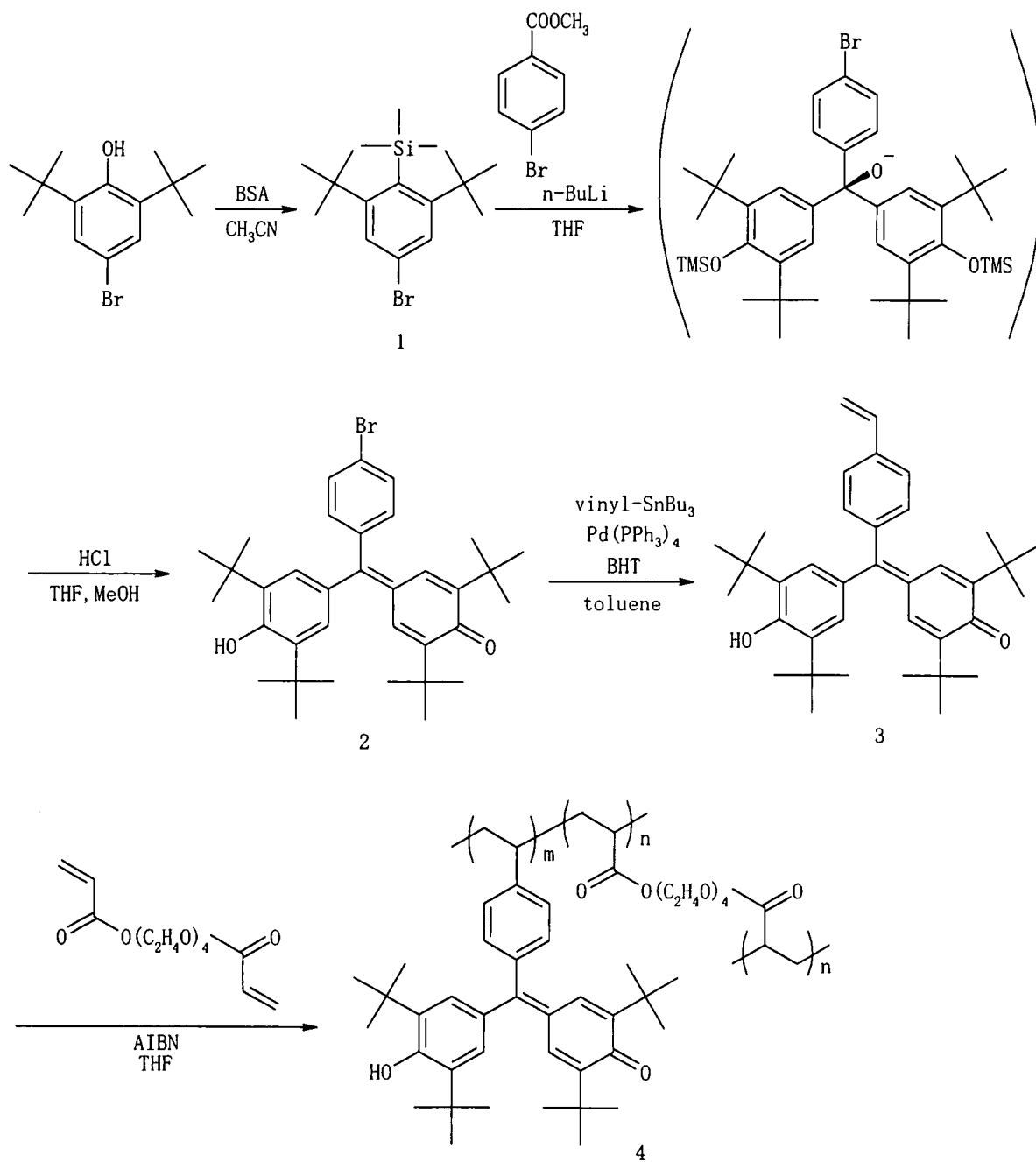
(電子傳輸層的形成)

準備厚度為 0.7 mm、表面電阻 (sheet resist) 為  $100 \Omega/\square$  的導電性玻璃基板，來作為設置有第一電極 2 的第一基材 1。該導電性玻璃基板是由玻璃基板、及積層於該玻璃基板的一面的由摻雜有氟的  $\text{SnO}_2$  構成的塗佈膜所構成，上述玻璃基板成為第一基材 1，塗佈膜成為第一電極 2。

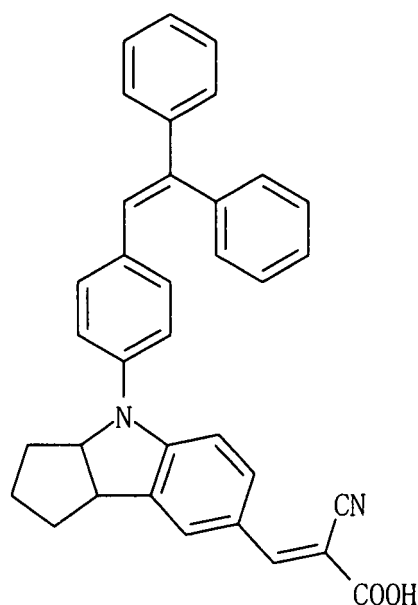
將上述符號「4」所示的加爾萬聚合物以 2 wt% (重量百分比) 的比例溶解於氯苯 (chlorobenzene) 中。然後將該溶液以 2000 rpm 旋塗於上述導電性玻璃基板的第一電極 2 上，在  $60^\circ\text{C}$ 、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此形成厚度為 60 nm 的電子傳輸層 3。

接著，將該電子傳輸層 3 在[化 36]所示的增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。

## [化 35]



[化 36]



(元件的製作)

準備與形成上述電子傳輸層 3 時的導電性玻璃基板具有相同構成的導電性玻璃基板。

將氯鉑酸以其濃度達到 5 mM 的方式溶解於異丙醇 (isopropyl alcohol) 中，將所得的溶液旋塗於上述導電性玻璃基板的塗佈膜上，然後在 400°C 下煅燒 30 分鐘，藉此形成第二電極 5。

接著，將設置有電子傳輸層 3 的導電性玻璃基板、與設置有第二電極 5 的導電性玻璃基板，以電子傳輸層 3 與第二電極 5 相對向的方式進行配置，同時在兩者之間的外邊緣插入寬度為 1 mm、厚度為 50  $\mu\text{m}$  的熱熔融性接著劑 (DuPont 公司製造，Bynel®)。一邊對該熱熔融性接著劑加熱，一邊於厚度方向對上述兩塊導電性玻璃基板進行加

壓，藉此將兩塊導電性玻璃基板經由熱熔融性接著劑而接合。熱熔融性接著劑中形成有成為電解液的注入口的空隙。然後，在電子傳輸層 3 與第二電極 5 之間自上述注入口中填充電解液。接著，於上述注入口塗佈紫外線（ultraviolet, UV）硬化性樹脂後，照射 UV 光而使上述 UV 硬化性樹脂硬化，藉此填埋上述注入口。由此，形成由電解液構成的電洞傳輸層 4，同時使該電解液向電子傳輸層 3 滲透而使構成電子傳輸層 3 的有機化合物（加爾萬聚合物）進行膨潤，從而形成凝膠層 6。作為上述電解液，是使用含有：1 M 的濃度的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基（2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl）、2 mM 的濃度的增感色素（D131）、0.5 M 的濃度的 LiTFSI（雙三氟甲烷磺亞胺鋰）以及 1.6 M 的濃度的 N-甲基苯并咪唑（N-methyl benzimidazole）的乙腈溶液。藉此，製作光電元件。

### [實例 2]

於實例 1 中，當形成電子傳輸層 3 時，將 0.2 g 的加爾萬聚合物與 0.01 g 的增感色素（D131）溶解於 10 ml 的氯苯中而製備塗佈溶液。然後將該溶液以 2000 rpm 旋塗於導電性玻璃基板的第一電極 2 上，在 60°C、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此形成厚度為 60 nm 的電子傳輸層 3。不將該電子傳輸層 3 浸漬於增感色素的乙腈飽和溶液中。

除此以外，以與實例 1 相同的方式製作光電元件。

### [實例 3]

於實例 1 中，形成電子傳輸層 3 後，將該電子傳輸層

3 在濃度 0.1 M 的四丁基銨水溶液中浸漬 15 分鐘，藉此將構成電子傳輸層 3 的加爾萬聚合物加以陰離子化。然後將該電子傳輸層 3 水洗後，於濃度 0.1 M 的聚癸基紫精 (polydecylviologen) 水溶液 (pH 值為 10) 中浸漬 15 分鐘，藉此在經陰離子化的加爾萬聚合物中靜電性鍵結聚癸基紫精。

接著，將該電子傳輸層 3 在以 0.3 mM 的濃度含有增感色素 (D131) 的乙腈溶液中浸漬 1 小時，然後進行水洗。藉此在來自電子傳輸層 3 中帶正電的物質即聚癸基紫精的部分可靜電性鍵結增感色素。

另外，電解液是使用含有：1 M 的濃度的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、0.5 M 的濃度的 LiTFSI 以及 1.6 M 的濃度的 N-甲基苯并咪唑的乙腈溶液。

除此以外，以與實例 1 相同的方式製作光電元件。

#### [實例 4]

與實例 1 同樣地以[化 35]所示的反應順序來獲得[化 35]中符號「4」所示的加爾萬聚合物。

準備厚度為 0.7 mm、表面電阻為  $100 \Omega/\square$  的導電性玻璃基板作為設置有第一電極 2 的第一基材 1。該導電性玻璃基板是由玻璃基板、及積層於該玻璃基板的單面的由摻雜有氟的  $\text{SnO}_2$  構成的塗佈膜所構成，玻璃基板成為第一基材 1，塗佈膜成為第一電極 2。

將以上述方式聚合而得的加爾萬聚合物以 2 wt% 的比例溶解於氯苯中，然後將該加爾萬聚合物溶液以 2000 rpm

旋塗於上述導電性玻璃基板的第一電極 2 上，在 60°C、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此形成厚度為 60 nm 的膜層 31。

以上述方式形成加爾萬聚合物的膜層 31 後，將該膜層 31 在濃度 0.1 M 的四丁基銨水溶液中浸漬 15 分鐘，藉此將構成膜層 31 的加爾萬聚合物加以陰離子化。接著將該加爾萬聚合物的膜層 31 進行水洗後，將該膜層 31 於濃度 0.1 M 的聚癸基紫精水溶液（pH 值為 10）中浸漬 15 分鐘，藉此在經陰離子化的加爾萬聚合物中靜電性鍵結聚癸基紫精，從而形成膜層 32。藉此，形成由加爾萬聚合物的膜層 31 與聚癸基紫精的膜層 32 構成的電子傳輸層 3。然後以後述方法來測定該電子傳輸層 3 的各膜層 31、32 的氧化還原電位，結果膜層 31 的氧化還原電位為 0 V，膜層 32 的氧化還原電位為 -0.4 V，電子傳輸層 3 的氧化還原電位朝向第一電極 2 側而自高向低傾斜。

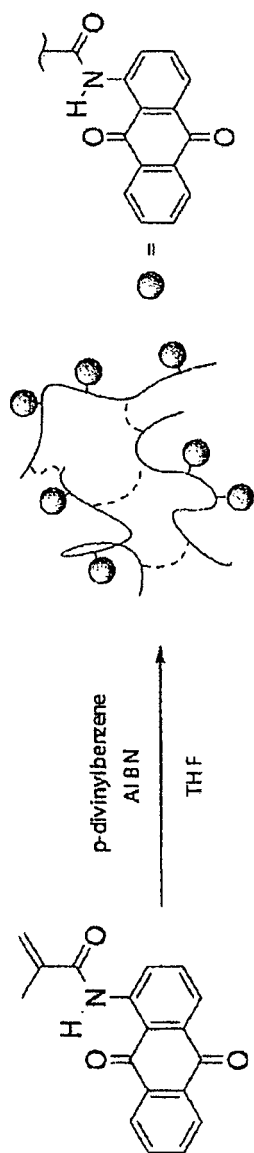
除上述以外的條件與實例 1 相同，來製作如圖 2 所示層構成的光電元件。

### [實例 5]

（醌聚合物的合成）

以[化 37]所示的反應來合成上述[化 6]的聚(1-甲基丙烯醯胺蒽醌) (poly(1-metacrylamide anthraquinone))，作為醌聚合物。

[化 37]



首先，於氫氣環境下，向 10 ml 茄形燒瓶中投入 1-甲基丙烯醯胺蔥醌 50 mg (0.172 mmol、1 eq)、二乙烯基苯 (divinyl benzene) 25  $\mu$ l (0.172 mmol、1 eq)、AIBN (偶氮雙異丁腈) 0.48 g (3.43  $\mu$ mol、0.02 eq)，將這些物質溶解於 1.72 ml 的 THF 中，然後利用氫將溶劑中溶存的氧去

除。接著對該溶液進行除氣後，在 70°C 下反應 48 小時。反應結束後，使用甲醇使溶液中生成沈澱物，然後以 THF 進行索式 (Soxhlet) 清洗，從而獲得作為黃色固體的聚合物 37.3 mg。

#### (電子傳輸層的形成)

以與實例 3 相同的方式，在導電性玻璃基板的第一電極 2 上形成加爾萬聚合物的膜層 31。接著，將使上述聚合物 10 mg 溶解於 N-甲基吡咯啉酮 (N-methyl pyrrolidone) 0.1 g 而得的溶液，以 1000 rpm 旋塗於加爾萬聚合物的膜層 31 上，形成厚度為 100 nm 的醌聚合物的膜層 32，從而形成由加爾萬聚合物的膜層 31 與醌聚合物的膜層 32 構成的電子傳輸層 3。然後以後述方法來測定該電子傳輸層 3 的各膜層 31、32 的氧化還原電位，結果膜層 31 的氧化還原電位為 0 V，膜層 32 的氧化還原電位為 -0.8 V，電子傳輸層 3 的氧化還原電位朝向第一電極 2 側而自高向低傾斜。

接著，將該電子傳輸層 3 在以 0.3 mM 的濃度含有上述[化 36]的增感色素 (D131) 的乙腈溶液中浸漬 1 小時後，進行水洗，從而於電子傳輸層 3 中設置增感色素。

以上述方式形成電子傳輸層 3，然後以與實例 4 相同的方式製作如圖 2 所示膜層所構成的光電元件。

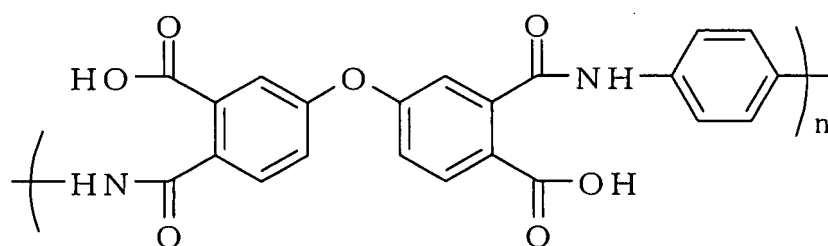
#### [實例 6]

##### (聚醯亞胺的合成)

於氫氣環境下，向 30 ml 的茄形燒瓶中添加 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸酐 (4,4'-oxydiphthalic dianhydride) 310.20 mg

( 0.001 mol )、N,N- 二 甲 基 乙 醯 胺 ( N,N-dimethyl acetamide) 2 ml、1,4- 苯 二 胺 ( 1,4- phenylenediamine) 108.15 mg (0.001 mol)，然後於室溫下反應 18 小時。反應結束後，使其於丙酮中沈澱而加以純化，藉此獲得作為白色固體的 [化 38] 所示的聚合物 411.8 mg。

[化 38]

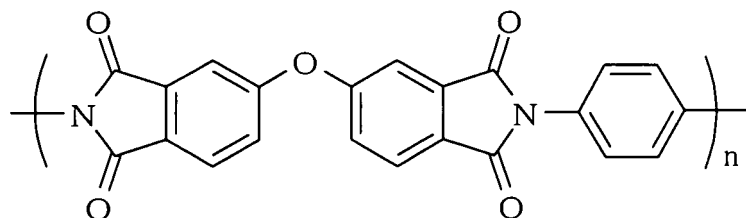


( 電子傳輸層的形成 )

以與實例 4 相同的方式，於導電性玻璃基板的第一電極 2 上形成加爾萬聚合物的膜層 31。接著，製備混合有上述聚合物 5.47 mg 與 N-甲基吡咯啉酮 0.1 g 的溶液，利用旋塗法將該溶液以 1000 rpm 成膜於加爾萬聚合物的膜層 31 的表面，厚度為 100 nm。然後將其在 150°C、180°C、200°C、220°C 下階段性地各加熱 20 分鐘，再在 250°C 下加熱 30 分鐘，以如 [化 39] 所示的方式進行醯亞胺化而形成聚醯亞胺的膜層 32，從而形成由加爾萬聚合物的膜層 31 與聚醯亞胺的膜層 32 構成的電子傳輸層 3。然後以後述方法來測定該電子傳輸層 3 的各膜層 31、32 的氧化還原電位，結果膜層 31 的氧化還原電位為 0 V，膜層 32 的氧化還原電位為 -1.0 V，電子傳輸層 3 的氧化還原電位朝向第一電

極 2 側而自高向低傾斜。

[化 39]



接著，將該電子傳輸層 3 在以 0.3 mM 的濃度含有上述[化 36]的增感色素(D131)的乙腈溶液中浸漬 1 小時後，進行水洗，從而於電子傳輸層 3 中設置增感色素。

以上述方式形成電子傳輸層 3，然後以與實例 4 相同的方式製作如圖 2 所示膜層所構成的光電元件。

**[實例 7]**

與實例 1 同樣地以[化 35]所示的反應順序來獲得[化 35]中符號「4」所示的加爾萬聚合物。

使用在厚度為 1 mm 的玻璃製第一基材 1 的表面以摻雜有氟的 SnO<sub>2</sub> 的透明導電性氧化物，而形成有第一電極 2 的基板（旭硝子（股）製造，10 Ω/□）。

將以上述方式合成的加爾萬化合物（加爾萬聚合物）22.5 mg 溶解於氯仿 4.5 ml 中，將其滴鑄於第一電極 2 的表面上，成膜為膜厚 100 nm。

接著，對第一電極 2 通電而施加小於等於 1.5 V 的電壓，藉此將加爾萬化合物電解氧化而衍生為自由基，從而將加爾萬氧基自由基聚合物的半導體（電子傳輸層 3）形

成於第一電極 2 的表面上。

將以上述方式於第一電極 2 上積層半導體（電子傳輸層 3）而形成的電極作為作用極，將鉑線電極作為對極，將銀/氯化銀電極作為參照極，使用過氯酸鋰作為支持電解質溶液而設置於電化學測定槽中。接著以循環伏安法（cyclic voltammetry）進行測定，結果相對於參照電極，於 0 V 觀測到來自加爾萬氧基自由基的穩定且可逆的氧化還原波，確認到作為 n 型半導體的行為。再者，還原過程中的電極反應電子量與根據自由基部位數（由塗佈量算出）所算出的理論反應量大致一致，確認到所塗佈的加爾萬氧基自由基的定量反應。另外，即便反覆施加（40 循環）電壓，亦穩定地觀測到氧化還原波，且確認到穩定的作動。

接著，於以上述方式形成的半導體（電子傳輸層 3）上，以旋塗法來塗佈 D131 色素的乙腈飽和溶液，藉此擔載光增感劑 5 而加以修飾。

然後，在第一電極 2 的周緣上削取半導體（電子傳輸層 3），以包圍半導體（電子傳輸層 3）的方式在第一電極 2 上配置由熱熔融性接著劑（Mitsui DuPont Polychemicals 製造的「Bynel®」）構成的密封材料。接著，於利用金剛石鑽機（diamond drill）在中央附近開有孔的第一電極 2 上，使由 Pt 構成的第二電極 5 相對向而貼合。將於乙腈中分別溶解 D131 色素 5 mmol/l、氮雜金剛烷-N-氧基 0.1 mol/l、N-甲基苯并咪唑 1.6 mol/l、過氯酸鋰 1 mol/l 而製備的電解質溶液自上述孔中注入，然後以紫外線硬化樹脂將

孔密封，藉此獲得光電元件。

### [實例 8]

於實例 7 中，代替氮雜金剛烷-N-氧基而使用 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (TEMPO)，來製作光電元件。

### [實例 9]

與實例 1 同樣地以[化 35]所示的反應順序來獲得[化 35]中符號「4」所示的加爾萬聚合物。

準備厚度為 0.7 mm、表面電阻為  $100 \Omega/\square$  的導電性玻璃基板作為設置有第一電極 2 的第一基材 1。該導電性玻璃基板是由玻璃基板、及積層於該玻璃基板的一面的由摻雜有氟的  $\text{SnO}_2$  構成的塗佈膜所構成，上述玻璃基板成為第一基材 1，塗佈膜成為第一電極 2。此外，上述塗佈膜的粗糙度係數為 1.5。

將上述加爾萬聚合物 ([化 35]中的符號「4」) 2 wt% 與 ITO (氧化銦錫) 粒子 (20 nm $\phi$ ) 1 wt% 溶解分散於氯苯中。然後將該溶液以 1000 rpm 旋塗於上述導電性玻璃基板的第一電極 2 上，在 60°C、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此同時形成由 ITO 粒子的連結體構成的導電助材 8 與電子傳輸層 3。該導電助材 8 及電子傳輸層 3 的厚度為 120 nm。此外，上述導電助材 8 的粗糙度係數為 110，空隙率為 40%。

將該電子傳輸層 3 在[化 36]所示的增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。

除上述以外的條件與實例 1 相同，來製作光電元件。

**[實例 10]**

於實例 9 中，當形成導電助材 8 及電子傳輸層 3 時，代替 ITO 粒子而將棒狀（纖維狀）導電性材料（三井金屬礦業製造、TYPE-V、平均軸比為 8.0、平均短軸徑為 1  $\mu\text{m}$ ）以濃度約 5 wt% 分散而製備溶液來使用。除此以外，以與實例 9 相同的方式製作光電元件。上述由棒狀（纖維狀）導電性材料構成的導電助材 8 的粗糙度係數為 150，空隙率為 60%。

**[實例 11]**

形成電子傳輸層 3 時，首先將氧化錫（平均粒徑為 20 nm $\phi$ ）以其濃度達到 20 wt% 的方式分散於含有乙基纖維素 20 wt% 的松油醇（terpineol）溶液中，來製備氧化錫糊料。然後將該氧化錫糊料塗佈在與實例 9 具有相同構成的導電性玻璃基板上，在 450 $^{\circ}\text{C}$  下煅燒 30 分鐘，製作厚度為 3  $\mu\text{m}$  的由多孔導電膜構成的導電助材 8。該導電助材 8 的粗糙度係數為 500，空隙率為 40%。

接著，製備將實例 9 中所示的加爾萬聚合物（[化 35] 中的符號「4」）以其濃度達到 2 wt% 的方式溶解於氯苯中而得的溶液。將該溶液以 500 rpm 旋塗於上述多孔導電膜上，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此形成電子傳輸層 3。然後將該電子傳輸層 3 在 [化 36] 所示的增感色素（D131）的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。

除上述以外，以與實例 9 相同的方式製作光電元件。

**[實例 12]**

形成導電助材 8 時，以與實例 11 的情況相同的方法，製作厚度為 10  $\mu\text{m}$  的由多孔導電膜構成的導電助材 8。該導電助材 8 的粗糙度係數為 2000，空隙率為 40%。

接著，使用將加爾萬聚合物（[化 35]中的符號「4」）溶解於 2 wt% 氯苯中而得的溶液，以與實例 11 的情況相同的方法形成電子傳輸層 3。

除上述以外，以與實例 11 相同的方式製作光電元件。

**[實例 13]**

形成電子傳輸層 3 時，首先製備聚乙酸乙烯酯（polyvinyl acetate）（分子量為 50 萬）的濃度為 14 wt% 的二甲基甲醯胺溶液，將其作為 A 液。另外，將 13.5 g 的氯化錫水合物溶解於 100 ml 的乙醇中，進行 3 小時回流而製成氧化錫溶膠，將其作為 B 液。接著，將 A 液與 B 液以重量比 0.8 : 1 加以混合，攪拌 6 小時，將所得的溶液作為 C 液。將該 C 液利用靜電紡絲法（electrospinning method）而塗佈於導電性玻璃基板的透明電極上，在 450°C 下煅燒 30 分鐘。藉此，製作以平均外徑（短軸徑）為 100 nm 的纖維狀導電材料所構成的厚度為 1  $\mu\text{m}$  的由多孔導電膜構成的導電助材 8。將該多孔導電膜在俯視時的電子顯微鏡照片示於圖 5。該導電助材 8 的粗糙度係數為 200，空隙率為 80%。

接著，製備將實例 9 中的加爾萬聚合物（[化 35]中的符號「4」）溶解於 2 wt% 的氯苯中而得的溶液。然後將該

溶液以 500 rpm 旋塗於多孔導電膜上，在 60°C、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此形成電子傳輸層 3。

將該電子傳輸層 3 在[化 36]所示的增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。

除上述以外，以與實例 9 相同的方式製作光電元件。

#### [比較例 1]

於實例 1 中，形成電子傳輸層 3 後，在該電子傳輸層 3 的表面旋塗增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液，藉此使電子傳輸層 3 上附著有增感色素。此電子傳輸層 3 是不浸漬於增感色素的乙腈飽和溶液中。

再者，電解液是使用含有：1 M 的濃度的 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基、0.5 M 的濃度的 LiTFSI 以及 1.6 M 的濃度的 N-甲基苯并咪唑的乙腈溶液。

除此以外，以與實例 1 相同的方式製作光電元件。

#### [蓄電特性]

對實例 1 及比較例 1 中所獲得的光電元件的蓄電特性進行評價。

首先，對各光電元件照射 200 勒克司的光 300 秒 (5 分鐘)，使用 Keithley 2400 SourceMeter (Keithley 公司製造的 2400 型通用 SourceMeter) 來測定光電元件的開放電壓。接著，將各光電元件在遮光性的容器內配置 300 秒 (5 分鐘)，以與上述相同的方法測定光電元件的開放電壓。

將關於實例 1 的開放電壓的測定結果示於圖 6，且將關於比較例 1 的開放電壓的測定結果示於圖 7。

依據該結果，實例 1 中開放電壓維持率為大於等於 50%，蓄電性高。與此相對，比較例 1 中開放電壓維持率小於 1%。

### [氧化還原電位測定]

以下列出上述實例 1 及實例 4~6 的加爾萬聚合物的膜層、實例 4 的聚癸基紫精的膜層、實例 5 的醌聚合物的膜層、實例 6 的聚醯亞胺的膜層的氧化還原電位測定法。

(加爾萬聚合物層的氧化還原電位測定)

以與實例 4 相同的方式將上述加爾萬聚合物旋塗於附透明導電膜的玻璃基板上，形成厚度為 100 nm 的加爾萬聚合物的膜層。接著，將設置有加爾萬聚合物的膜層的第一電極 2 浸漬於電解液中，使電解液滲入至加爾萬聚合物的膜層中的空隙中。電解液是使用 0.1 mol/l 的過氯酸四丁基銨的乙腈溶液。而且，使用鉑電極作對極，且使用 Ag/AgCl 電極作為參照極來製作半電池，進行電位的評價，結果氧化還原電位為 0 V。

(聚癸基紫精層的氧化還原電位測定)

藉由將附透明導電膜的玻璃基板在濃度 0.1 M 的聚癸基紫精水溶液 (pH 值為 10) 中浸漬 15 分鐘，而於透明導電膜上形成聚癸基紫精的膜層。接著，將設置有聚癸基紫精的膜層的第一電極 2 浸漬於電解液中，使電解液滲入至聚癸基紫精的膜層中的空隙中。電解液是使用 0.1 mol/l 的過氯酸四丁基銨的乙腈溶液。而且，使用鉑電極作為對極，且使用 Ag/AgCl 電極作為參照極來製作半電池，進行電位

的評價，結果聚癸基紫精的膜層的氧化還原電位為-0.4 V。

(醜聚合物層的氧化還原電位測定)

以與實例 5 相同的方式將所述醜聚合物旋塗於附透明導電膜的玻璃基板上，以厚度 100 nm 製作醜聚合物的膜層。接著，將設置有醜聚合物的膜層的第一電極 2 浸漬於電解液中，使電解液滲入至醜聚合物的膜層中的空隙中。電解液是使用 0.1 mol/l 的過氯酸四丁基銨的乙腈溶液。而且，使用鉑電極作為對極，且使用 Ag/AgCl 電極作為參照極來製作半電池，進行電位的評價，結果醜聚合物的膜層的氧化還原電位為-0.8 V。

(聚醯亞胺層的氧化還原電位測定法)

以與實例 6 相同的方式將上述聚醯亞胺旋塗於附透明導電膜的玻璃基板上，以厚度 100 nm 形成聚醯亞胺的膜層。接著，將設置有聚醯亞胺的膜層的第一電極 2 浸漬於電解液中，使電解液滲入至聚醯亞胺的膜層中的空隙中。電解液是使用 0.1 mol/l 的過氯酸四丁基銨的乙腈溶液。而且，使用鉑電極作為對極，且使用 Ag/AgCl 電極作為參照極來製作半電池，進行電位的評價，結果聚醯亞胺的膜層的氧化還原電位為-1.0 V。

### [評價試驗]

一邊對各實例及比較例中所獲得的光電元件的俯視面積 1 cm<sup>2</sup> 的區域照射 200 勒克司的光，一邊藉由使用 Keithley 2400 SourceMeter(Keithley 公司製造的 2400 型通用 SourceMeter) 的 IV 測定，來測定各光電元件的開放電

壓及短路電流值。光源是使用螢光燈（快速螢光燈 FLR20S•W/M，Panasonic 股份有限公司製造），在 25°C 環境下進行測定。另外，在光電轉換部 1 cm<sup>2</sup> 受光的條件下進行光電元件的評價。將其結果示於下述表 1。

[表 1]

	通電材料						最大輸出 ( $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ )
	種類	形成方法	厚度	粗糙度係數	空隙率	開放電壓 (mV)	
實例 1	-	-	-	-	-	510	1.0
實例 2	-	-	-	-	-	520	1.2
實例 3	-	-	-	-	-	530	1.5
實例 4	-	-	-	-	-	530	1.5
實例 5	-	-	-	-	-	600	1.3
實例 6	-	-	-	-	-	590	1.4
實例 7	-	-	-	-	-	605	0.52
實例 8	-	-	-	-	-	550	0.5
實例 1	ITO 粒子的連結體	與電子傳輸層同時形成	120 nm	110	40%	530	2.5
實例 2	棒狀導電材料	與電子傳輸層同時形成	120 nm	150	60%	540	2.0
實例 3	SnO <sub>2</sub> 粒子的連結體	多孔導電膜的形成 (旋塗法)	3 $\mu\text{m}$	500	40%	550	3.0
實例 4	SnO <sub>2</sub> 粒子的連結體	多孔導電膜的形成 (旋塗法)	10 $\mu\text{m}$	2000	40%	550	1.9
實例 5	SnO <sub>2</sub> 纖維	多孔導電膜的形成 (靜電紡絲法)	1 $\mu\text{m}$	200	80%	550	3.3
比較例 1	-	-	-	-	-	500	0.5

如表 1 所示，確認各實例的光電元件與比較例的光電元件相比，開放電壓值及短路電流值高，轉換效率提高。在電洞傳輸層 4 中含有氮雜金剛烷-N-氧基衍生物的實例 7 與實例 8 相比較，可知獲得較高的光電轉換效率。可知使導電助材 8 存在於凝膠層 6 內的實例 9~13 獲得較高的光電轉換效率。

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 是表示本發明的一實施形態的概略剖面圖。

圖 2 是表示上述實施形態的變形例的概略剖面圖。

圖 3 是表示上述實施形態的變形例的概略剖面圖。

圖 4(a)、(b) 及 (c) 是表示上述實施形態的變形例，(a)、(b) 及 (c) 是將一部分放大的概略剖面圖。

圖 5 是實例 13 中的多孔導電膜的電子顯微鏡照片。

圖 6 是在對實例 1 中所獲得的光電元件照射光，接著進行遮光的情況下的光電元件的開放電壓的隨時間變化的圖表。

圖 7 是在對比較例 1 中所獲得的光電元件照射光，接著進行遮光的情況下的光電元件的開放電壓的隨時間變化的圖表。

【主要元件符號說明】

- 1：第一基材
- 2：第一電極
- 3：電子傳輸層
- 4：電洞傳輸層
- 5：第二電極
- 6：凝膠層
- 7：第二基材
- 8：導電助材
- 9：纖維狀導電材料
- 31：接近第一電極 2 之側的層
- 32：遠離第一電極 2 之側的層

# 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： 99119927  
 ※申請日期： 99.6.18      ※IPC 分類：H01M 1/00 (2006.01)  
 一、發明名稱：(中文/英文)      H01L 31/04 (2006.01)

光電元件

PHOTOELECTRIC ELEMENT

## 二、中文發明摘要：

一種光電元件，包括：具有優異電子傳輸特性與充分寬廣反應界面的電子傳輸層，轉換效率優異。光電元件在一對電極 2、5 間夾持有電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4。電子傳輸層 3 包括：具有能反覆進行氧化還原的氧化還原部的有機化合物。有機化合物含有使氧化還原部的還原狀態穩定化的電解質溶液而形成為凝膠層 6，增感色素存於凝膠層 6 內。藉由電子傳輸層 3 的有機化合物與電解質溶液形成凝膠層 6，增感色素存於凝膠層 6 內，有機化合物的反應界面變大，轉換效率提高，自增感色素向電子傳輸層 3 的有機化合物的電子授受效率提高，電子傳輸效率提高。

### 三、英文發明摘要：

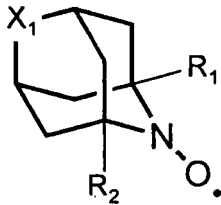
An photoelectric element including an electron transport layer with excellent electron transport characteristic and sufficient wide reaction interface is provided. The photoelectric element has excellent conversion efficiency. In the photoelectric element, an electron transport layer 3 and a hole transport layer 4 are located in between a pair of electrodes 2 and 5. The electron transport layer 3 includes an organic compound with a redox portion capable of implementing redox reaction repeatedly. The organic compound contains an electrolyte solution for stabilizing a reduction state of the redox portion, forming gel layer 6 which exists a sensitization dye. By forming the gel layer 6 with the organic compound of electron transport layer 3 and the electrolyte solution, with the sensitization dye existed in the gel layer 6, the reaction interface of the organic compound is enlarged, and the conversion efficiency is enhanced. Since the electron giving/receiving efficiency to/from the sensitization dye to the organic compound of electron transport layer 3 is enhanced, the electron transport efficiency is enhanced.

## 七、申請專利範圍：

1. 一種光電元件，包括：  
一對電極；以及  
電子傳輸層及電洞傳輸層，夾持於該些電極之間，  
其中，上述電子傳輸層包括：  
有機化合物，具有能夠反覆進行氧化還原的氧化  
還原部；以及  
凝膠層，包含使上述有機化合物及上述氧化還原  
部的還原狀態穩定化的電解質溶液；且  
增感色素存在於上述凝膠層內。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其中，上  
述增感色素是藉由與構成上述凝膠層的上述有機化合物之  
間的物理性作用或化學性作用，而固定於上述凝膠層內。
3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述的光電元件，  
其中，經照射 200 勒克司的光 5 分鐘的時間點的開放電壓  
A (V)、與在該時間點遮蔽光後經過 5 分鐘的時間點的開  
放電壓 B (V)，滿足下述關係式：  
$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其中，上  
述電子傳輸層的氧化還原電位朝向該電子傳輸層所接觸的  
電極側而自高向低傾斜。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述的光電元件，其中，上  
述電子傳輸層包含選自醯亞胺衍生物、醜衍生物、紫精衍  
生物、苯氧基衍生物中的兩種以上的有機化合物。

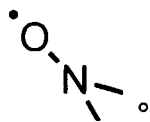
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其中，上述電洞傳輸層包含下述[化 1]所示的氮雜金剛烷-N-氧基衍生物：

[化 1]



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 分別獨立地表示氫、氟、烷基或經取代的烷基，X<sub>1</sub> 為亞甲基或[化 2]所示的 N-氧基)

[化 2]



7. 如申請專利範圍第 6 項所述的光電元件，其中，上述氮雜金剛烷-N-氧基衍生物包含：氮雜金剛烷-N-氧基、及 1-甲基-2-氮雜金剛烷-N-氧基中的至少一種。

8. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其中，導電助材存在於上述凝膠層內，並且上述導電助材的至少一部分與上述電極接觸。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述的光電元件，其中，上述導電助材的粗糙度係數為大於等於 5 且小於等於 2000。

10. 如申請專利範圍第 8 項所述的光電元件，其中，上述導電助材是由粒子狀導電性材料的連結體所構成。

11. 如申請專利範圍第 8 項所述的光電元件，其中，上述導電助材是由纖維狀導電性材料所構成。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述的光電元件，其中，上述纖維狀導電性材料的平均外徑為大於等於 50 nm 且小於等於 1000 nm。

13. 如申請專利範圍第 11 項所述的光電元件，其中，上述由纖維狀導電性材料所構成的導電助材的空隙率為大於等於 50% 且小於等於 95%。

14. 如申請專利範圍第 11 項所述的光電元件，其中，上述纖維狀導電性材料的平均纖維長度/平均纖維徑比為大於等於 1000。

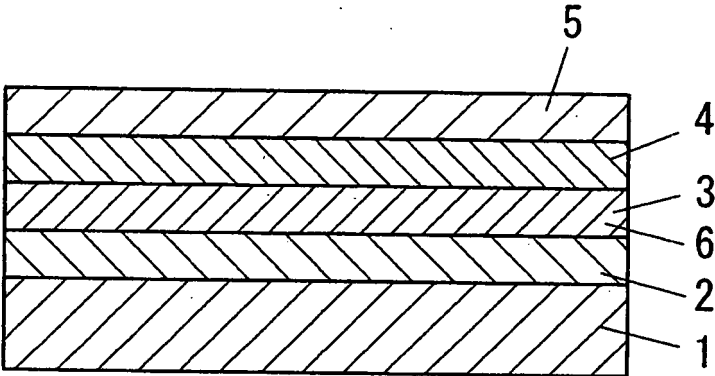


圖 1

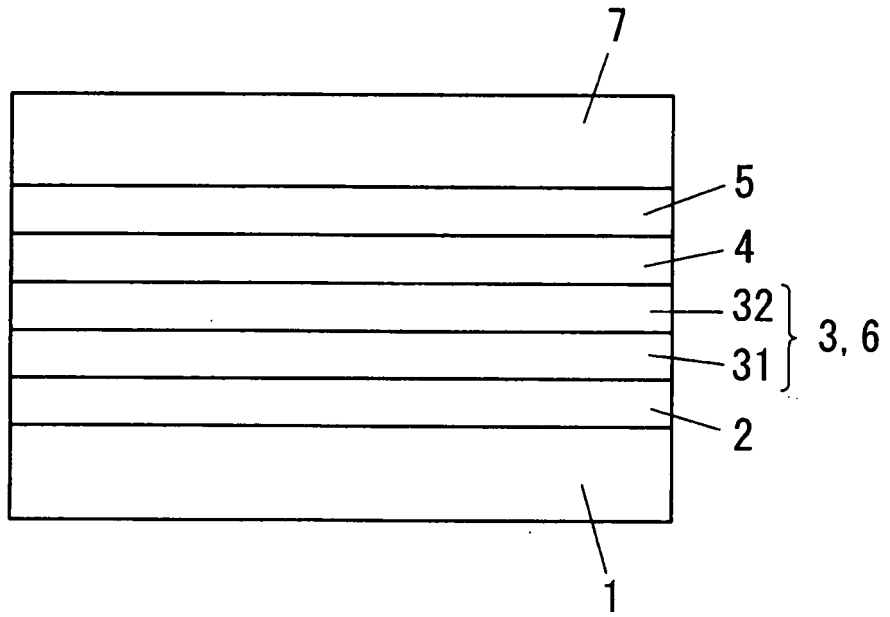


圖 2

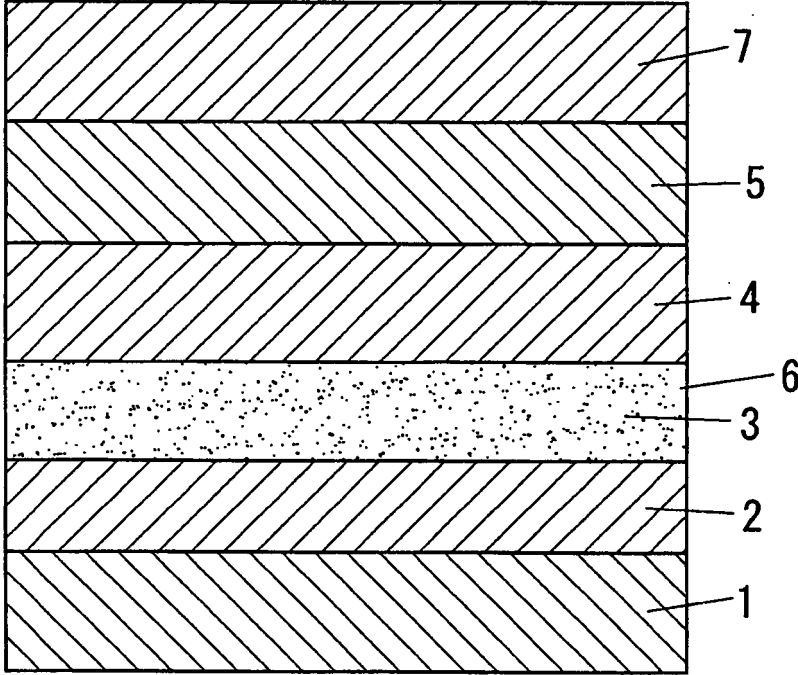


圖 3

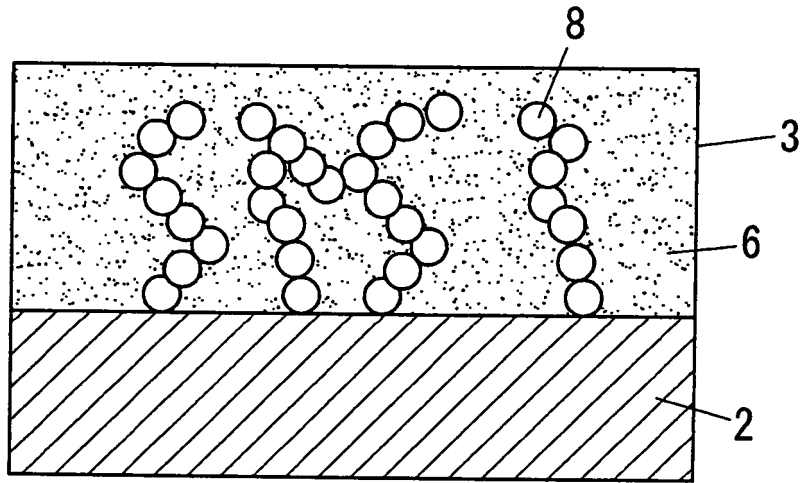


圖 4(a)

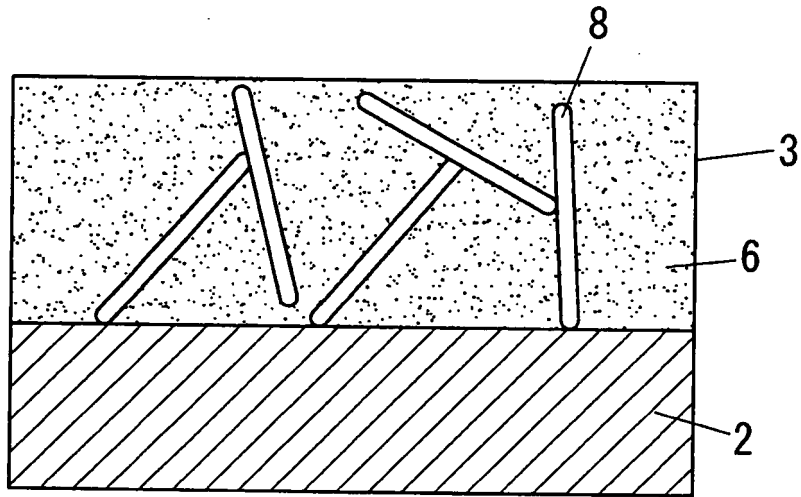


圖 4(b)

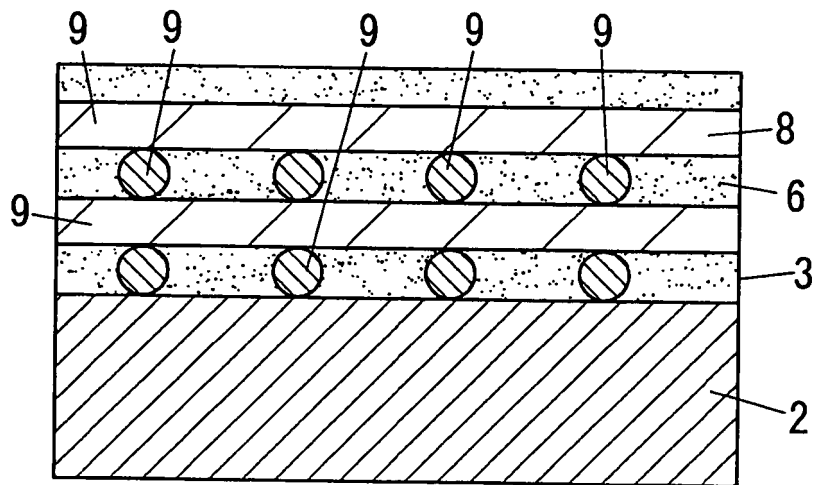


圖 4(c)

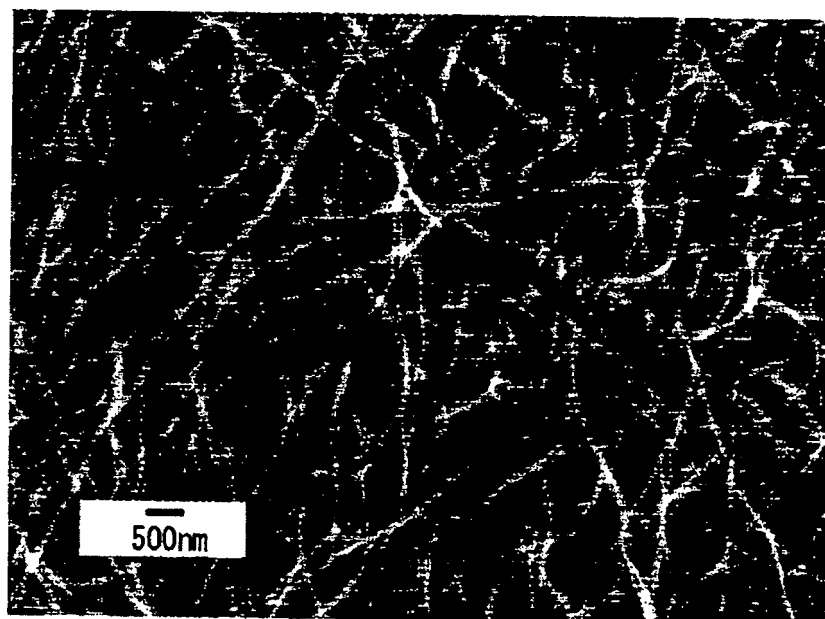


圖 5

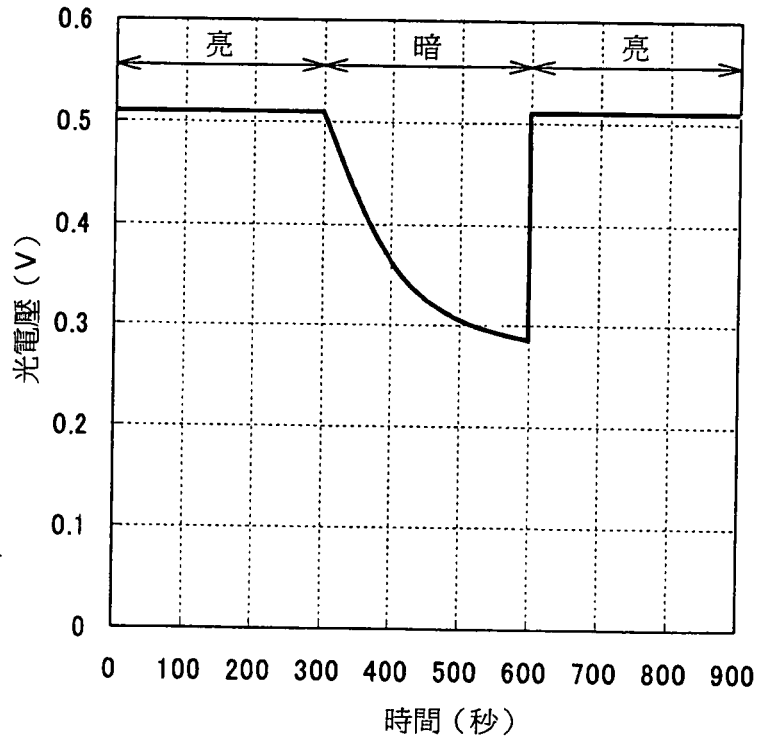


圖 6

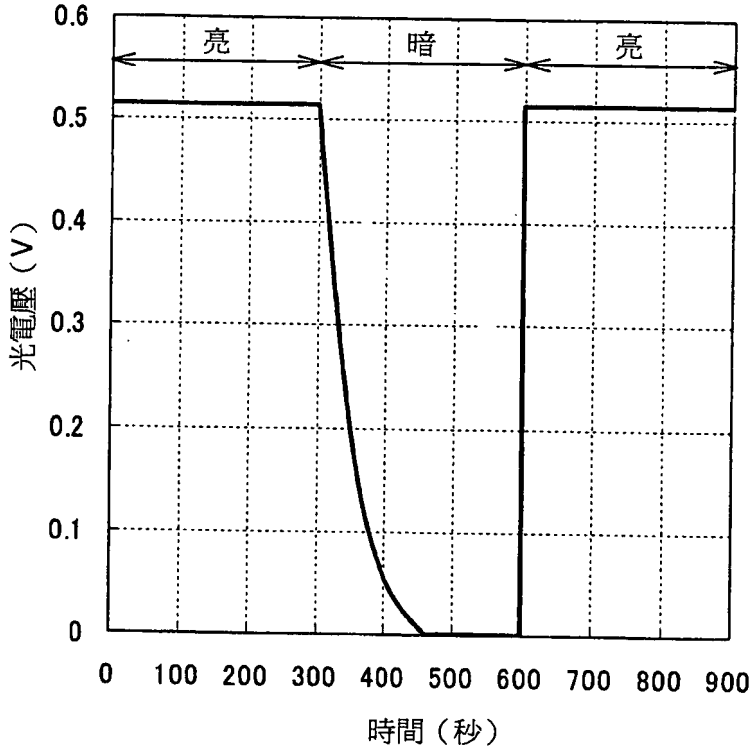


圖 7

**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：第一基材

2：第一電極

3：電子傳輸層

4：電洞傳輸層

5：第二電極

6：凝膠層

**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。

甲基矽烷基)乙醯胺 (N,O-bis(trimethylsilyl) acetamide) (BSA) (106.3 g; 129.6 ml), 於 70°C 下攪拌一整夜, 完全反應直至結晶析出。將所析出的白色結晶過濾, 進行真空乾燥, 然後以乙醇進行再結晶而加以純化, 藉此獲得[化 35]中符號「1」所示的(4-溴基-2,6-二-三級丁基苯氧基)三甲基矽烷 ((4-bromo-2,6-di-tert-butylphenoxy) trimethylsilane) (150.0 g; 0.420 mol) 的白色板狀結晶。

接著, 在反應容器內, 將上述(4-溴基-2,6-二-三級丁基苯氧基)三甲基矽烷 (9.83 g; 0.0275 mol) 在惰性氣體環境下溶解於四氫呋喃 (THF) (200 ml) 中, 使用乾冰/甲醇將所製備的溶液冷卻至 -78°C。然後向該反應容器內的溶液中添加 1.58 M 的正丁基鋰/己烷溶液 (n-butyl lithium/hexane) (15.8 ml; 0.025 mol), 在 -78°C 的溫度下攪拌 30 分鐘, 藉此進行鋰化 (lithiation)。然後, 向該溶液中添加 4-溴苯甲酸甲酯 (Methyl 4-Bromobenzoate) (1.08 g; 0.005 mol, Mw: 215.0, TCI) 的四氫呋喃 (75 ml) 溶液後, 於 -78°C ~ 室溫下攪拌一整夜。藉此, 溶液自黃色變化為淡黃色、表示陰離子產生的深藍色。反應後, 向反應容器內的溶液中添加飽和氯化銨水溶液, 直至溶液的顏色完全變成黃色為止, 然後將該溶液以醚/水進行分液萃取, 藉此獲得黃色黏稠液體狀的產物。

接著, 於反應容器內加入上述產物、THF (10 ml)、甲醇 (7.5 ml) 以及攪拌子, 在溶解之後, 緩慢添加 10N-HCl (1~2 ml) 直至反應容器內的溶液變化為紅橙色為止, 然

後在室溫下攪拌 30 分鐘。接著，經過溶劑去除、利用醚/水的分液萃取、溶劑去除、利用管柱層析法（己烷/氯仿 (chloroform)=1/1）的分餾、利用己烷的再結晶的各操作而加以純化，從而獲得[化 35]中符號「2」所示的(對溴苯基)氫加爾萬氧基((p-bromophenyl) hydrogalvinoxyl)(2.86 g; 0.0049 mol) 的橙色結晶。

接著，在反應容器內，將上述(對溴苯基)氫加爾萬氧基(2.50 g; 4.33 mmol)在惰性氣體環境下溶解於甲苯(21.6 ml; 0.2 M)中，然後向該溶液中快速添加 2,6-二-三級丁基-對甲酚(2,6-di-tert-butyl-p-cresol)(4.76 mg; 0.0216 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0)(tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0))(0.150 g; 0.130 mmol)、三-正丁基乙烯基錫(tri-n-butyl vinyl tin)(1.65 g; 5.20 mmol, Mw: 317.1, TCI)，在 100°C 加熱攪拌 17 小時。

接著將由此獲得的反應產物以醚/水進行分液萃取，去除溶劑後，利用快速管柱層析法（己烷/氯仿=1/3）進行分餾，然後以己烷進行再結晶而加以純化，藉此獲得[化 35]中符號「3」所示的對氫加爾萬氧基苯乙烯(p-hydrogalvinoxyl styrene)(1.54 g; 2.93 mmol) 的橙色微結晶。

(加爾萬單體的聚合)

將上述加爾萬單體的合成中所獲得的加爾萬單體(對氫加爾萬氧基苯乙烯) 1 g、四乙二醇二丙烯酸酯(tetraethyleneglycol diacrylate) 57.7 mg、及偶氮雙異丁腈