



(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 201117450 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：099125376

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/42 (2006.01)* *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2009/07/31 日本 2009-180175
2009/07/31 日本 2009-180176
2010/06/16 日本 2010-137687

(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)；鈴鹿理生 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：7 項 圖式數：4 共 85 頁

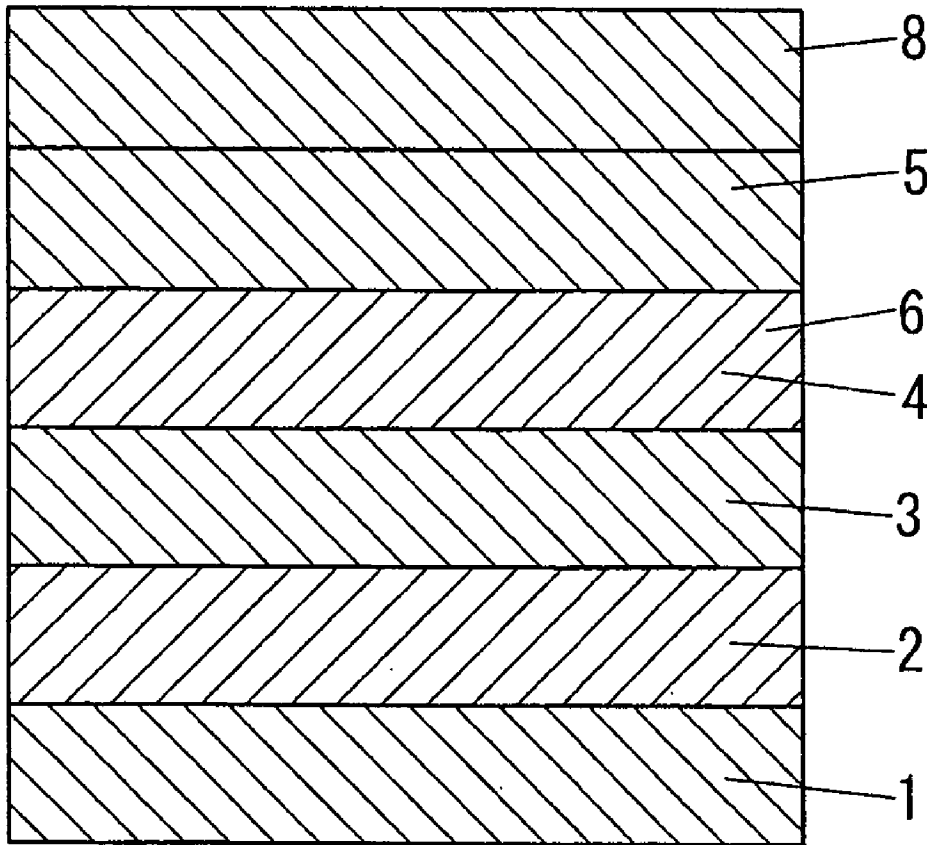
(54)名稱

光電元件

PHOTOELECTRIC DEVICE

(57)摘要

提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性與足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液。上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物。上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化。上述有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。



- 1：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：第一凝膠層
- 8：基材



(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 201117450 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：099125376

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : *H01L51/42 (2006.01)* *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2009/07/31 日本 2009-180175
2009/07/31 日本 2009-180176
2010/06/16 日本 2010-137687

(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)；鈴鹿理生 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：7 項 圖式數：4 共 85 頁

(54)名稱

光電元件

PHOTOELECTRIC DEVICE

(57)摘要

提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性與足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液。上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物。上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化。上述有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

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成電、或將電轉換成光的光電元件（photoelectric device）。

【先前技術】

近年來，在光電池或太陽電池等利用光電轉換的發電元件、有機電激發光（有機 EL，Organic Electro-Luminescence）等的發光元件、電致變色（electrochromic）顯示元件或電子紙等光學顯示元件、感知溫度、光等的傳感器元件等中使用光電元件。

光電元件的電洞傳輸層必須要求高電洞傳輸特性。並且，對於此電洞傳輸層而言，界面面積的大小是重要的。此界面是指電洞傳輸層與電洞傳輸層以外的層的界面，且是藉由來自外部的能量（energy）而產生電洞，並且從外部注入電洞而發生作用的界面。此電洞傳輸層在先前是由金屬、有機半導體、無機半導體、導電性高分子、導電性碳等形成。

例如在光電轉換元件中，用以傳輸電洞的電洞傳輸層是由聚(3-己基噻吩)、三苯基二胺（單體、聚合物等）、聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、酞青素（phthalocyanine）化合物等有機物所形成。基於該些有機物的電洞傳輸能力，光電轉換元件的轉換效率得到提高（參照專利文獻 1~3）。

另外亦報告有，在分子元件型太陽電池的電洞傳輸層的形成時，將供電子性分子（予體（donor））與受電子性

分子（受體（acceptor））進行化學鍵結而得的結構體在基板上形成薄膜（參照非專利文獻 1）。

但是現狀是，在上述各文獻中所報告的電洞傳輸層並不同時具有充分的電洞傳輸特性、以及用以發揮出作為電洞傳輸層的作用的充分的界面面積，因而期待具有更優異的電洞傳輸特性以及足夠寬廣的界面的電洞傳輸層。

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利申請公開號 2009-088045

[專利文獻 2]日本專利申請公開號 2009-065216

[專利文獻 3]日本專利申請公開號 2009-054936

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]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，41 頁

【發明內容】

本發明是鑒於上述先前技術而完成的，目的在於提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性以及足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。

本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液；上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物；上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化；上述有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

本發明的光電元件可包括存在於上述第一凝膠層內的增感色素。

本發明的光電元件中，上述電洞傳輸層可含有氮氧自由基聚合物（nitroxy radical polymer）。

本發明的光電元件中，上述電子傳輸層可含有選自由紫原（viologen）衍生物、苯氧基（phenoxyl）衍生物及醌（quinone）衍生物所組成群組中的至少一種化合物。

本發明的光電元件中，照射 5 分鐘 200 勒克司（lux）光的時間點的開放電壓 A（V）、與在此時間點遮光後經過 5 分鐘的時間點的開放電壓 B（V）可滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

本發明的光電元件中，上述電子傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第二有機化合物；所述第二有機化合物與上述電解質溶液構成第二凝膠層；上述電子傳輸層的氧化還原電位可比上述電洞傳輸層的氧化還原電位高。

本發明的光電元件可包括與上述電子傳輸層及上述電洞傳輸層中任意一種層或兩種層進行電子授受反應的增感色素。

根據本發明，可提高電洞傳輸層的電洞傳輸特性，並且使反應界面變寬廣，從而提高光電元件的轉換效率。

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

【實施方式】

本發明的一個實施形態中，光電元件是在一對電極

2、5 間夾持電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 而形成。所述電洞傳輸層 4 包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的有機化合物。所述有機化合物含有使氧化還原部的氧化狀態穩定化的電解質溶液而形成凝膠層 6，增感色素存在於所述凝膠層 6 內。

本實施形態中，由於電洞傳輸層 4 的有機化合物與電解質溶液構成凝膠層 6，因此有機化合物的反應界面變大，而使轉換效率提高。

另外，在本實施形態中，由於電洞傳輸層 4 的有機化合物與電解質溶液構成凝膠層 6，並且增感色素存在於凝膠層 6 內，因此有機化合物的反應界面變大，而使轉換效率提高，並且電洞從增感色素向電洞傳輸層 4 的有機化合物的傳送效率提高而使得電洞的傳輸效率提高。

在本實施形態中，較佳為上述電洞傳輸層 4 含有氮氧自由基聚合物。在氮氧自由基聚合物中，氮氧自由基部位表現高速的電洞傳輸性功能，且亦具有作為氧化狀態的穩定性，並且氮氧自由基聚合物是聚合物化的結構，因此具有整個層表現高電洞傳輸功能的效果。

並且，在本實施形態中，較佳為上述電子傳輸層 3 含有選自由紫原衍生物、苯氧基衍生物、醯亞胺衍生物及醌衍生物所組成群組中的至少一種化合物。此時，電子傳輸層 3 是具有作為有機化合物的穩定性，且表現高電子傳輸性的層，表現出作為電子傳輸層 3 的有效功能。

本實施形態的光電元件較佳為，照射 5 分鐘 200 勒克

司的光的時間點的開放電壓 $A(V)$ 、與在此時間點遮光後經過 5 分鐘的時間點的開放電壓 $B(V)$ 滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

本實施形態的光電元件可如以下方式構成。

此光電元件是在一對電極 2、5 間夾持電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 而形成。電子傳輸層 3 包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的有機化合物而形成。所述有機化合物含有使氧化還原部的氧化還原狀態穩定化的電解質溶液而形成為凝膠層 6。另一方面，電洞傳輸層 4 包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的有機化合物而形成。所述有機化合物含有使氧化還原部的氧化還原狀態穩定化的電解質溶液而形成為凝膠層 7。並且，電子傳輸層 3 的氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高。

並且，此光電元件可為以下構成，即包括與電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 中任意一種層或兩種層進行電子授受反應的增感色素。

如此般將電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 形成為凝膠層 6、7，藉此可提供無電解液漏液問題的光電元件。並且，將電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 形成為凝膠層 6、7，且使電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的一種層或兩種層與增感色素發生相互作用，藉此可提供具有足夠寬廣的反應界面且轉換效率優異的光電元件。藉此，可提供無液漏、高輸出的光電元件及色素增感型太陽電池。

以下，對本實施形態進行更具體地說明。

如圖 1 所示般，光電元件是在一對電極 2、5 間夾持電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 而形成。即，光電元件包括：第一電極 2、第二電極 5、夾持在此第一電極 2 與第二電極 5 之間的電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4。

在各電極 2、5 的外側分別設置基材 1、8。即，在第一電極 2 上設置第一基材 1，在第二電極 5 上設置第二基材 8。

電洞傳輸層 4 由具有氧化還原部的有機化合物（第一有機化合物）形成。此第一有機化合物含有電解質溶液進行膨潤而形成凝膠層 6（第一凝膠層 6）。即具有氧化還原部的第一有機化合物與電解質溶液構成第一凝膠層 6，電洞傳輸層 4 由第一凝膠層 6 內的第一有機化合物構成。第一凝膠層 6 內存在增感色素。

在本實施形態中，如上所述般光電元件包括增感色素，但光電元件亦可不包括增感色素。

第一電極 2 與電子傳輸層 3 電性連接。第一電極 2 發揮出將電子從電子傳輸層 3 取出至外部，或將電子注入至電子傳輸層 3 的功能。第一電極 2 亦可具有保持電子傳輸層 3 的功能。第二電極 5 與電洞傳輸層 4 電性連接。第二電極 5 發揮出將電子從電洞傳輸層 4 取出至外部，或將電洞注入至電洞傳輸層 4 的功能。另外，外部是指與光電元件電性連接的電源電路或二次電池或電容器（capacitor）等。

第一電極 2 由金屬等導電性材料的單一膜層形成，在本實施形態中，藉由在玻璃或膜等絕緣性的第一基材 1 上積層導電性材料，而在第一基材 1 上形成第一電極 2。導電性材料的較佳例可列舉：鉑、金、銀、銅、鋁、銦、鈹等金屬；碳；鈹-錫複合氧化物、摻雜銦的氧化錫、摻雜氟的氧化錫等導電性金屬氧化物；上述金屬或化合物的複合物；在上述金屬或化合物上塗佈氧化矽、氧化錫、氧化鈦、氧化銦、氧化鋁等而得的材料等。第一電極 2 的表面電阻越低越好，較佳為表面電阻為 $200 \Omega/\square$ 以下，更佳為 $50 \Omega/\square$ 以下。此表面電阻的下限並無特別限制，通常為 $0.1 \Omega/\square$ 。

第二電極 5 亦由金屬等導電性材料的單一膜層形成，在本實施形態中，藉由在玻璃或膜等絕緣性的第二基材 8 上積層導電性材料，而在第二基材 8 上形成第二電極 5。用以形成第二電極 5 的電極材料（導電性材料），取決於所製作的元件的種類，例如可列舉：鉑、金、銀、銅、鋁、銦、鈹等金屬；石墨、奈米碳管、承載鉑的碳等碳材料；鈹-錫複合氧化物、摻雜銦的氧化錫、摻雜氟的氧化錫等導電性金屬氧化物；上述金屬或化合物的複合物；在上述金屬或化合物上塗佈氧化矽、氧化錫、氧化鈦、氧化銦、氧化鋁等而得的材料；聚乙烯二氧噻吩、聚吡咯、聚苯胺等導電性高分子等。

在第一基材 1 或第二基材 8 上形成包含由氧化鈹或氧化錫、氧化鋅等構成的透明導電性氧化物層的第一電極 2 或第二電極 5 時，例如可藉由濺鍍法或蒸鍍法等真空製

程，在包含玻璃或樹脂等的透光性第一基材 1 或第二基材 8 上形成第一電極 2 或第二電極 5；亦可藉由旋塗法、噴霧法、網版印刷等濕式法，形成第一電極 2 或第二電極 5。

在將第一電極 2 形成於基材 1 上時或將第二電極 5 形成於基材 8 上時，如光電元件為發電元件、發光元件、光傳感器等的情形般，必須使光通過第一基材 1 或第二基材 8 時，較理想的是第一基材 1 或第二基材 8 的透光率較高。此時的第一基材 1 或第二基材 8 的較佳透光率在波長 500 nm 時為 50% 以上，更佳為 80% 以上。第一電極 2 及第二電極 5 的厚度較佳為處於 0.1 μm ~10 μm 的範圍內。若在此範圍內，則能以均勻的厚度形成第一電極 2 及第二電極 5，並且可抑制第一電極 2 及第二電極 5 的透光性降低，經由第一電極 2 及第二電極 5 會有足夠的光入射至電子傳輸層 3 或電洞傳輸層 4。

電洞傳輸層 4 是指光電元件在光照射環境下，具有從增感色素獲取電洞，並傳輸至電極的功能的層，例如是指具有氧化還原電位相對於銀/氯化銀參考電極而言比 +100 mV 低之氧化還原部的層。

構成電洞傳輸層 4 的有機化合物（第一有機化合物）的分子內的一部分具有能反覆氧化還原的氧化還原部，且其他部分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）。氧化還原部與凝膠部位進行化學性鍵結。第一有機化合物的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，例如由凝膠部位形成分子的主鏈等骨架

時，氧化還原部以側鏈的形式與主鏈鍵結。並且，第一有機化合物的分子可具有形成凝膠部位的分子骨架與形成氧化還原部的分子骨架交替鍵結的結構。如此，若氧化還原部與凝膠部位存在於第一有機化合物的同一分子內，則氧化還原部藉由第一凝膠層 6 而保持為容易傳輸電洞的位置。

另外，此由第一有機化合物與電解質溶液構成的第一凝膠層的說明，亦同樣適用於後述由第二有機化合物與電解質溶液構成的第二凝膠層 7。

此處，氧化還原（氧化還原反應）是指離子或原子或化合物授受電子，氧化還原部是指能藉由氧化還原反應而穩定地授受電子的部位。

凝膠層是指具有氧化還原部的有機化合物藉由電解質溶液進行膨潤而形成的層。即是將在凝膠狀態下有機化合物取得立體網狀結構，並且液體充滿此網狀空間內的狀態稱為凝膠層。

「能反覆氧化還原的氧化還原部」是指氧化還原反應中可逆地成為氧化體及還原體的部位。氧化還原部較佳為氧化體與還原體具有相同電荷的氧化還原系構成物質。

對第一凝膠層 6 及後述的第二凝膠層 7 中之反應界面的大小造成影響的物理指標有膨潤度。此處所說的膨潤度是由下述式表示：

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

凝膠乾燥體是指藉由使第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 乾燥而得的凝膠乾燥體。所謂使第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 乾燥，是指將第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 中所內含的溶液去除，特別是將溶劑去除。使第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 乾燥的方法可列舉：在加熱、真空環境中，從第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 去除溶液或溶劑的方法；或利用其他溶劑將第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 所內含的溶液或溶劑去除的方法等。另外，利用其他溶劑將第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 所內含的溶液或溶劑去除時，選擇與所內含的溶液或溶劑的親和性高、且在加熱、真空環境中容易去除的溶劑，如此會產生有效地去除第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 所內含的溶液或溶劑的去除效果。

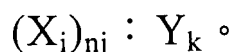
第一凝膠層 6 的膨潤度較佳為 110%~3000%，若為 150%~500%則更佳。若此膨潤度為 110%以上、特別是 150%以上，則凝膠層 6 中的電解質分量變得足夠多，而使氧化還原部的穩定化的程度變大；並且，若此膨潤度為 3000%以下、特別是 500%以下，則第一凝膠層 6 中的氧化還原部的密度變得足夠大，而使電洞傳輸層 4 發揮出非常優異的電洞傳輸能力，藉此使光電元件的特性進一步提高。

具有氧化還原部與凝膠部位的第一有機化合物既可為低分子體，亦可為高分子體。在第一有機化合物為低分子體時，第一有機化合物可使用經由氫鍵等形成所謂低分子凝膠的有機化合物。並且，在第一有機化合物為高分子體時，若第一有機化合物為數量平均分子量為 1000 以上的有

機化合物，則能自發地表現凝膠化的功能，因此較佳。為高分子體時的第一有機化合物的分子量的上限並無特別限制，較佳為 100 萬以下。並且，第一凝膠層 6 的凝膠的狀態較佳為例如蒟蒻狀、或如離子交換膜般的外觀形狀，並無特別限制。

並且，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相同電荷的氧化還原系構成物質。

如上所述的在一分子中具有氧化還原部與凝膠部位的第一有機化合物例如以如下通式表示：



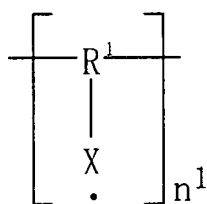
$(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 表示凝膠部位， X_i 表示形成凝膠部位的化合物的單體。凝膠部位可由聚合物骨架構成。單體的聚合度 n 較佳為 $n=1$ 萬～10 萬的範圍。 Y 表示與 X 鍵結的氧化還原部。 j 、 k 分別為表示 1 分子中所含的 $(X_i)_n$ 、 Y 的數量的任意整數，均較佳為 1 萬～10 萬的範圍。氧化還原部 Y 可與構成凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 的聚合物骨架的任意部位鍵結。氧化還原部 Y 可包含種類不同的材料（原子團），此時就電子交換反應的觀點而言，較佳為氧化還原電位接近的材料（原子團）。

在一分子中具有氧化還原部與凝膠部位並構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物，可列舉具有不成對電子的化學物種（chemical species）、即具有自由基的化合物（穩定自由基化合物）等。穩定自由基化合物較佳為在分子中具有

氮氧化物 (nitroxide, $\text{NO}\cdot$) 的自由基化合物。穩定自由基化合物的分子量 (數量平均分子量) 較佳為 1000 以上，此時穩定自由基化合物在常溫下為固體或接近固體，因此不易揮發，而使元件的穩定性提高。

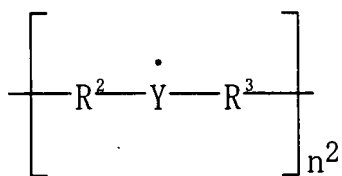
對此穩定自由基化合物作進一步說明。穩定自由基化合物是在電化學氧化反應或電化學還原反應的至少一種反應的過程中生成自由基化合物的化合物。穩定自由基化合物的種類並無特別限定，較佳為穩定的自由基化合物。特佳為穩定自由基化合物為包含下述[化 1]及[化 2]的任意一種或兩種結構單元的有機化合物。

[化 1]



上述[化 1]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 是伸烯 (alkenylene) 基、或 C4～C30 的伸芳 (arylene) 基，X 除了氮氧 (nitroxyl) 自由基外，較佳為氧自由基、硫自由基、肼自由基 (hydrazyl radical group)、碳自由基、或硼自由基等。 n^1 為 2 以上的整數。

[化 2]

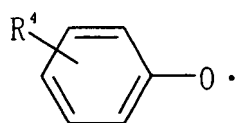


上述[化 2]中，取代基 R^2 及 R^3 分別獨立為經取代或未經取代的 C2~C30 的伸烷基、C2~C30 的伸烯基、或 C4~C30 的伸芳基，Y 為氮氧自由基、硫自由基、胂自由基、或碳自由基， n^2 為 2 以上的整數。

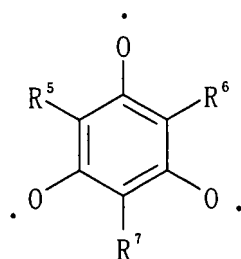
[化 1]及式[化 2]所示的穩定自由基化合物例如可列舉：氧自由基化合物、氮氧自由基化合物、碳自由基化合物、氮自由基化合物、硼自由基化合物、硫自由基化合物等。

上述氧自由基化合物的具體例例如可列舉：下述[化 3]~[化 4]所示的芳氧（aryloxy）自由基化合物、[化 5]所示的半醌（semiquinone）自由基化合物等。

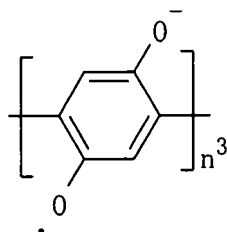
[化 3]



[化 4]



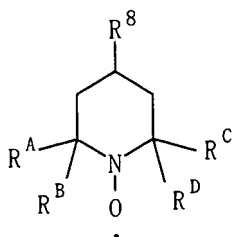
[化 5]



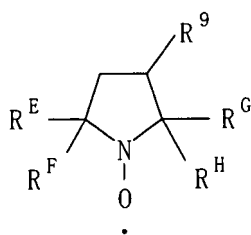
[化 3]～[化 4]中，取代基 $R^4 \sim R^7$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1～C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。[化 5]中， n^3 為 2 以上的整數。

並且，氮氧自由基化合物的具體例可列舉：下述[化 6]所示的具有ペリジノキシ哌啶氧（piperidinoxy）環的穩定自由基化合物、[化 7]所示的具有吡咯烷氧環（pyrrolidinoxy ring）的穩定自由基化合物、[化 8]所示的具有吡咯啉氧環（pyrrolinoxy ring）的穩定自由基化合物、[化 9]所示的具有硝酮氮氧（nitronyl nitroxide）結構的穩定自由基化合物等。

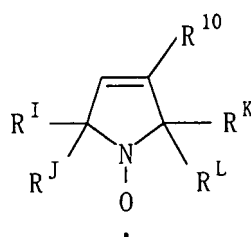
[化 6]



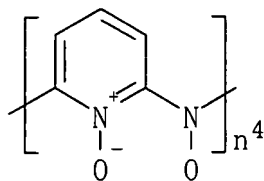
[化 7]



[化 8]



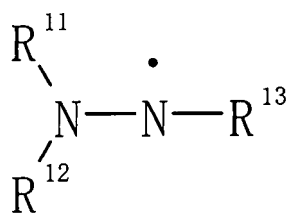
[化 9]



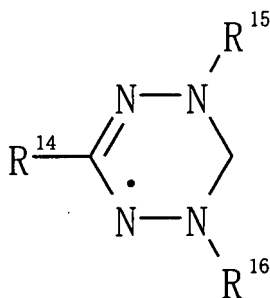
[化 6]~[化 8]中， $R^8 \sim R^{10}$ 及 $R^A \sim R^L$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。並且，[化 9]中， n^4 為 2 以上的整數。

並且，上述氮氧自由基化合物的具體例可列舉：下述 [化 10]所示的具有三價肼基的自由基化合物、[化 11]所示的具有三價的綠胟肼（verdazyl）基的自由基化合物、[化 12]所示的具有胺基三嗪（amino triazine）結構的自由基化合物等。

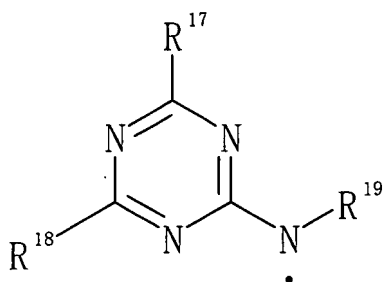
[化 10]



[化 11]



[化 12]



[化 10]~[化 12]中， $R^{11} \sim R^{19}$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。

以上[化 1]~[化 12]所示的有機高分子化合物的穩定性優異，其結果是在光電轉換元件或蓄能元件中可穩定使用。因此，若使用[化 1]~[化 12]的有機高分子化合物，則可容易獲得穩定性優異且響應速度優異的光電元件。

並且，較佳為使用在室溫下成為固體狀態的穩定自由基。此時，自由基化合物與電子傳輸層 3 的接觸得到穩定保持，可抑制自由基化合物與其他化學物質的副反應或因熔融、擴散所引起的變成、劣化。其結果是獲得穩定性優異的光電元件。

並且，較佳為使用含有具有不成對電子的化學物種的聚合物、即具有自由基的聚合化合物等，特佳為使用在分子中具有氮氧化物 ($\text{NO}\cdot$) 的氮氧自由基聚合化合物。

高分子體的有機化合物的較佳例可列舉：下述[化 13]~[化 16]所示的化合物（氮氧自由基聚合物）。

另外，[化 13]~[化 16]為：

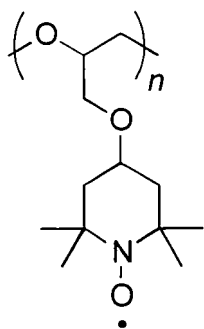
[化 13] PTGE：聚(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基縮水甘油醚) (Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl glycidylether), Poly(TEMPO glycidylether))

[化 14] PTNB：聚(TEMPO 降莖烯) (Poly(TEMPO norbornene))

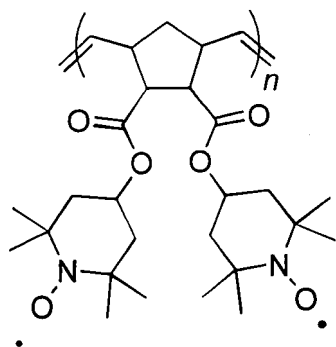
[化 15] PTAm：聚(TEMPO 丙烯醯胺) (Poly(TEMPO acrylamide))

[化 16] PPGE：聚(2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基縮水甘油醚) (Poly(2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine-1-oxyl glycidylether), Poly(PROXYL glycidylether))。

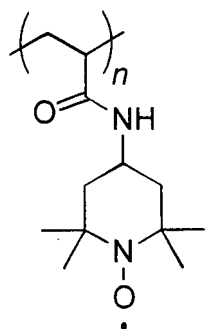
[化 13]



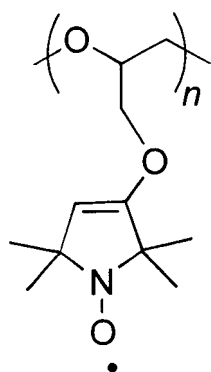
[化 14]



[化 15]



[化 16]



[化 13]~[化 16]中的 n 表示單體的聚合度，較佳為 1 萬~10 萬的範圍。

具有上述氧化還原部與聚合物骨架的第一有機化合物，藉由在聚合物骨架之間含有電解質溶液進行膨潤而形成第一凝膠層 6。如此藉由在電洞傳輸層 4 中含有電解質溶液，而利用氧化還原部的氧化還原反應而形成的離子狀態會由電解質溶液中的相對離子來補償，從而使氧化還原部穩定化。

電解質溶液包含電解質與溶劑即可。電解質可列舉支持鹽、以及由氧化體與還原體構成的氧化還原系構成物質，可為該些成分中的任意一種，亦可為兩種。支持鹽（支

持電解質)例如可列舉:過氯酸四丁基銨、六氟化磷酸四乙基銨、咪唑鎓鹽或吡啶鎓鹽等銨鹽,過氯酸鋰或四氟化硼酸鉀等鹼金屬鹽等。氧化還原系構成物質是指在氧化還原反應中以可逆性氧化體及還原體的形態存在的物質,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)-鉈離子(I)、汞離子(II)-汞離子(I)、釕離子(III)-釕離子(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)、鈳離子(III)-鈳離子(II)、錳酸離子-高錳酸離子等,但並不限定於該些氧化還原系構成物質。

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來作為構成電解質溶液的溶劑,第一有機化合物的氧化還原部的還原狀態會穩定化,並且會更加穩定地傳輸電洞。溶劑可使用水性溶劑及有機溶劑中的任意一種,但為使氧化還原部更加穩定化,較佳為離子傳導性優異的有機溶劑。此種離子傳導性優異的有機溶劑例如可列舉:碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物,乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁內酯等酯化合物,二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧代矽烷、四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃等醚化合物,3-甲基-2-オキサゾリノン噁唑啉酮(3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物,乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物,環丁砜、二甲

基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性化合物等。該些溶劑分別可單獨使用，亦可併用二種以上。並且，特別是將光電元件形成為光電轉換元件時，就使此太陽電池輸出特性提高的觀點而言，溶劑較佳為碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物， γ -丁內酯，3-甲基-2-オキサゾジリノン噁唑啉酮（3-methyl-2-oxazolidinone）、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物，乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物等。

並且，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會得到特別地提高。且離子液體無揮發性，阻燃性高，因此穩定性優異。離子液體可使用公知的所有離子性液體，例如可列舉：1-乙基-3-甲基咪唑鎢四氫基硼酸鹽（1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate）等咪唑鎢系、吡啶系、脂環式胺系、脂肪族胺系、偶氮鎢胺系的離子性液體，或歐州專利第718288號說明書、國際公開WO95/18456號手冊、電化學第65卷11號923頁（1997年）、J. Electrochem. Soc. 143卷10號3099頁（1996年）、Inorg. Chem. 35卷1168頁（1996年）中記載的離子液體。

由具有如上所述的氧化還原部的第一有機化合物與電解質溶液構成的第一凝膠層6設置在第一電極2的表面上，而形成電洞傳輸層4。

就維持良好的電子傳輸性的觀點而言，電洞傳輸層4的厚度較佳為10 nm～10 mm的範圍，若電洞傳輸層4的

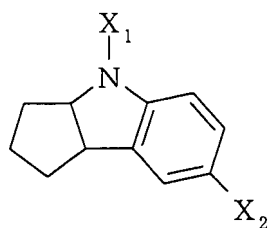
厚度為 100 nm~100 μ m 的範圍則特佳。若為此厚度，則以更高水平同時實現電洞傳輸層 4 的電洞傳輸特性的提高與界面的大面積化。

在第一電極 2 的表面上設置電洞傳輸層 4 時，例如採用以下適當的方法：藉由濺鍍法或蒸鍍法等真空製程，在電極 2 的表面上堆積第一有機化合物的方法等。特別是在第一電極 2 上塗佈含有第一有機化合物的溶液等的濕式形成方法，由於是更簡便且低成本的製法，因此較佳。在電洞傳輸層 4 由數量平均分子量為 1000 以上的所謂高分子體的第一有機化合物形成時，就成形性的觀點而言，特佳為濕式形成方法。濕式形成方法的製程可列舉：旋塗法、滴加液滴並乾燥的滴劑鑄膜法（drop-casting method）、網版印刷或凹版印刷等印刷法等。

本實施形態中的增感色素可使用公知的材料。此增感色素例如可列舉：9-苯基二苯并呋喃系色素、香豆素（coumarin）系色素、吖啶（acridine）系色素、三苯基甲烷系色素、四苯基甲烷系色素、醌系色素、偶氮系色素、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。或 $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 型的順二水二聯吡啶鈦錯合物（此處，L 表示 4,4'-二羧基-2,2'-聯吡啶。）、或三聯吡啶鈦（ RuL_3 ）、二聯吡啶鈦（ RuL_2 ）、三聯吡啶鐵（ OsL_3 ）、二聯吡啶鐵（ OsL_2 ）等型的過渡金屬錯合物，或四(4-羧基苯基)卟啉鋅，六氟化鐵錯合物，酞青素等。並且，例如亦可列舉如位於「FPD、

DSSC、光記憶體及功能性色素的最新技術與材料開發」(NTS 股份有限公司)的 DSSC 章的色素。其中就促進光電轉換時的電荷分離的觀點而言，較佳為具有締合性的增感色素。發揮出良好地形成締合體的效果的增感色素例如較佳為[化 17]的結構式所示的增感色素。

[化 17]



[化 17]的結構式中， X_1 、 X_2 分別獨立為烷基、烯基、芳烷基、芳基、雜環、或具有至少 1 種以上該些基團的有機基，該些基團分別可具有取代基。已知如上述[化 17]的結構式所示的增感色素具有締合性。使用此種增感色素時，存在於電子傳輸材料與電洞傳輸材料的電子與電洞的再鍵結急遽減少，因此使光電轉換元件的轉換效率提高。

此增感色素存在於第一凝膠層 6 內。特佳為增感色素藉由構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物與增感色素間的物理性或化學性作用等，而固定於第一凝膠層 6 內。

所謂「增感色素存在於第一凝膠層 6 內」，是指增感色素並不僅僅存在於第一凝膠層 6 的表層，而且亦存在於第一凝膠層 6 的內部。藉此，存在於第一凝膠層 6 內的增感色素的量處於某值以上的狀態會持續保持，而使光電元件的輸出提高。

另外，「增感色素存在於第一凝膠層 6 內的狀態」包

括：「增感色素存在於構成第一凝膠層 6 的電解質溶液中的狀態」、及「增感色素藉由與構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物進行物理性、化學性相互作用而存在於第一凝膠層 6 中的狀態」。較佳為增感色素遍布存在於整個第一凝膠層 6 內。

並且，所謂「增感色素藉由與構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物的物理性相互作用而保持在第一凝膠層 6 中的狀態」，例如可列舉：構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物具有妨礙增感色素分子移動的結構的狀態。妨礙增感色素分子移動的結構可列舉：第一有機化合物表現因烷基鏈等各種分子鏈所引起的立體阻礙的結構、或者於第一有機化合物分子鏈間所存在的空隙尺寸變小至可抑制增感色素分子移動的程度的結構等。並且，增感色素具有表現物理性相互作用的要因的情況亦較為有效。具體而言，如下情況較為有效：增感色素具有表現因烷基鏈等各種分子鏈所引起的立體阻礙的結構；或者增感色素彼此交聯等而具有增感色素的分子尺寸變大的結構等。

並且，所謂「增感色素藉由與構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物的化學性相互作用而存在於第一凝膠層 6 中的狀態」，例如可列舉：藉由共價鍵、配位鍵、離子鍵、氫鍵、凡得瓦爾（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的相互作用，而將增感色素保持在第一凝膠層 6 內的狀態。若藉由增感色素與構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物間的化學

性相互作用，而將增感色素固定在第一凝膠層 6 內，則增感色素與第一有機化合物的距離接近，而可實現電子移動的效率化。

在藉由第一有機化合物與增感色素間的化學性相互作用而將增感色素固定在第一凝膠層 6 內時，較佳為於第一有機化合物及增感色素中適當導入官能基，藉由經由此官能基的化學反應等而相對於第一有機化合物而言將增感色素固定。此種官能基可列舉：羥基、羧基、磷酸基、磺基、硝基、烷基、碳酸基、醛基、硫醇基等。並且，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。

在增感色素與構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物的化學性鍵結時，較佳為增感色素中的官能基在此增感色素發生光激發的狀態下被導入至電子密度變低的部位附近。並且，較佳為第一凝膠層 6 中的第一有機化合物中的官能基被導入至此第一有機化合物中參與電洞傳輸的部位附近。此時，電子從第一有機化合物向增感色素移動的效率及第一有機化合物中電洞傳輸的效率得到提高。特別是若增感色素與構成第一凝膠層 6 的有機化合物，藉由將增感色素的電子雲與第一有機化合物的電子雲連結的電子傳輸性高的鍵結基團進行鍵結，則能實現電洞從增感色素向第一有機化合物效率佳地移動。具體而言，將增感色素的 π 電子雲與第一有機化合物的 π 電子雲連結的化學鍵結，可列舉具有 π 電子系的酯鍵等。

至於增感色素與第一有機化合物鍵結的時機，在第一有機化合物處於單體狀態時，可為以下兩種情況的任意一種，在第一有機化合物進行聚合物化時，則在第一有機化合物進行聚合物化之後，在第一有機化合物進行凝膠化時，則在第一有機化合物進行凝膠化之後。具體的方法例可列舉：將由第一有機化合物形成的電洞傳輸層 4 浸漬於含有增感色素的浴中的方法；將含有第一有機化合物與增感色素的塗佈液在第二電極 5 上塗佈成膜而形成電洞傳輸層 4 的方法等；亦可將多種方法加以組合。

第一凝膠層 6 內的增感色素的含量可適當設定，特別是若增感色素的含量相對於第一有機化合物 100 重量份而為 0.1 重量份以上，則第一凝膠層 6 的單位膜厚的增感色素量會變得足夠多，而使增感色素的光吸收能力提高，可獲得較高的電流值。特別是若增感色素的含量相對於第一有機化合物 100 重量份而為 1000 重量份以下，則可抑制過量的增感色素夾雜在第一有機化合物間，第一有機化合物間的電子移動受到增感色素阻礙的情況可得到抑制，而確保較高的導電性。

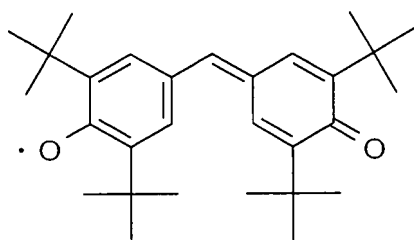
構成電子傳輸層 3 的電子傳輸材料可列舉：氧化還原對等的電解質溶解在溶劑中的電解質溶液等。

在電子傳輸層 3 由電解質溶液構成時，構成第一凝膠層 6 的電解質溶液可構成電子傳輸層 3。此時，構成第一凝膠層 6 的電解質溶液構成電子傳輸層 3 的一部分。

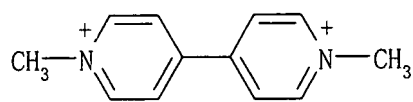
電子傳輸材料較佳為[化 18]所示的加爾萬羥基

(galvinoxhydroxy) 自由基等苯氧基衍生物、[化 19]所示的甲基紫原等紫原衍生物、[化 20]的 (a) 及 (b) 所示的醯亞胺衍生物、[化 21]所示的醌衍生物等。此時，因電荷分離而生成的電子藉由非常迅速的電子移動反應而被效率佳地傳輸至電極，藉此使光電元件的光電轉換效率得到提高。

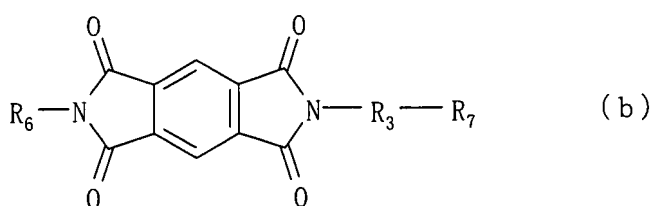
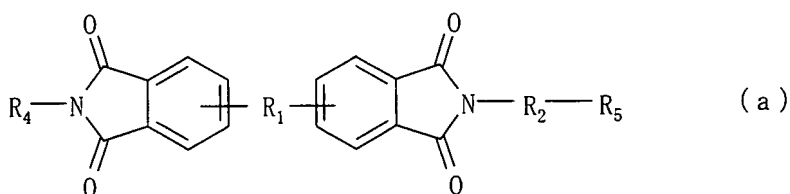
[化 18]



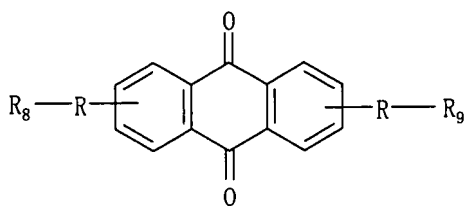
[化 19]



[化 20]



[化 21]



[化 20] (a) (b) 及[化 21]中，R 及 $R_1 \sim R_3$ 分別獨立指伸苯基、伸苯基等芳香族基，伸烷基、烷基醚等脂肪族鏈，醚基。取代基 $R_4 \sim R_9$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 $C1 \sim C30$ 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。

電解質溶液中的電子傳輸材料的濃度較佳為 0.05 mM $\sim$ 5 M，若為 0.005 M $\sim$ 0.1 M 則更佳。

製作光電元件時，例如利用濕式法等在設置於第二基材 8 上的第二電極 5 上積層第一有機化合物，而在第二電極 5 上固定形成電洞傳輸層 4。在此電洞傳輸層 4 上配置電子傳輸層 3、第一電極 2。在電子傳輸層 3 由電解質溶液構成時，例如在利用密封材料將設置於第一基材 1 上的第一電極 2 與設置於第二基材 8 上的電洞傳輸層 4 間密封的狀態下，在此電洞傳輸層 4 與第一電極 2 間間隙填充電解質溶液，藉此形成電子傳輸層 3。此時電解質溶液的一部分滲透至電洞傳輸層 4 中，並且構成此電洞傳輸層 4 的第一有機化合物膨潤，藉此形成第一凝膠層 6。

以如上說明之方式構成的光電元件發揮出作為光電轉換元件的功能。在此光電轉換元件中，若自第二基材 8 側通過第二電極 5 或自第一基材 1 側通過第一電極 2 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，經第一電極 2 而被取出至外部，並且增感色素中的電洞自電洞傳輸層 4 經第二電極 5 被取出至外部。

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，朝向此光電元件的光被遮斷時的開放電壓維持率較高。至於開放電壓維持率，在將對光電元件照射 300 秒 200 勒克司的光的時間點的光電元件的開放電壓設為 A (V)，將在上述時間點將對光電元件照射的光遮斷並維持此狀態 5 分鐘的時間點的光電元件的開放電壓設為 B (V) 時，以 B 相對於 A 的百分率 ($(B/A) \times 100 (\%)$) 來表示。本實施形態的光電元件亦可實現開放電壓維持率達到 10% 以上。即上述 A 及 B 亦可滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

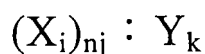
推測其原因是：在本實施形態中抑制電洞傳輸層 4 所保持的電洞向媒介物 (mediator) (形成電子傳輸層的電子傳輸材料) 移動。若將此種蓄電性高的光電元件用作電源，則可抑制因光照射的有無而引起的電力供給不穩定。

在本實施形態中，構成電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的有機化合物的分子內的一部分可具有能反覆氧化還原的氧化還原部，並且其他部分可具有含有電解質溶液進行膨潤而成為凝膠的部位 (凝膠部位)。即，不僅可由有機化合物 (第一有機化合物) 構成電洞傳輸層，可由此第一有機化合物與電解質溶液構成第一凝膠層 6，而且如圖 2 所示般，可由有機化合物 (第二有機化合物) 構成電子傳輸層 3，可由此第二有機化合物與電解質溶液構成第二凝膠層 7。

在圖 2 中，在第一基材 1 上形成包含由氧化銻或氧化

錫、氧化鋅等構成的透明導電性氧化物層的第一電極 2 時，例如可藉由濺鍍法或蒸鍍法等真空製程，在包含玻璃或樹脂等的透光性第一基材 1 上形成第一電極 2；亦可藉由旋塗法、噴霧法、網版印刷等濕式法形成第一電極 2。另外，亦可在第二電極 5 的與電洞傳輸層 4 相對側的表面上形成如上述第一基材 1 般的第二基材。此時，可與第一電極 2 同樣地於第二基材上形成第二電極 5。

如上所述的一分子中具有氧化還原部與凝膠部位的第二有機化合物與第一有機化合物同樣，例如以如下通式表示。



$(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 表示凝膠部位， X_i 表示形成凝膠部位的化合物的單體。凝膠部位可由聚合物骨架構成。單體的聚合度 n 較佳為 $n=1$ 萬～10 萬的範圍。 Y 表示與 X 鍵結的氧化還原部。 j 、 k 分別為表示 1 分子中所含的 $(X_i)_n$ 、 Y 的數量的任意整數，均較佳為 1 萬～10 萬的範圍。氧化還原部 Y 可與構成凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 的聚合物骨架的任意部位鍵結。氧化還原部 Y 可包含種類不同的材料（原子團），此時就電子交換反應的觀點而言，較佳為氧化還原電位接近的材料（原子團）。

一分子中具有氧化還原部與凝膠部位、且發揮出作為電子傳輸層 3 的功能的第二有機化合物可列舉：具有醌類進行化學鍵結而構成的醌衍生物骨架的聚合物、具有含有

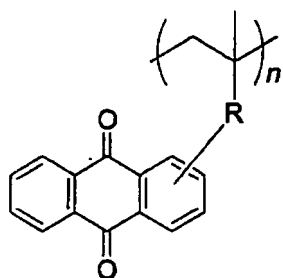
醯亞胺的醯亞胺衍生物骨架的聚合物、具有含有苯氧基的苯氧基衍生物骨架的聚合物、具有含有紫原的紫原衍生物骨架的聚合物等。該些有機化合物中，各聚合物骨架成為凝膠部位，醯衍生物骨架、醯亞胺衍生物骨架、苯氧基衍生物骨架、紫原衍生物骨架分別成為氧化還原部。

上述有機化合物中，具有醯類進行化學鍵結的醯衍生物骨架的聚合物例可列舉：具有下述[化 22]～[化 25]所示的化學結構的化合物。[化 22]～[化 25]中，R 表示：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二烯基、亞乙基、丙烷-2,2-二基、烷烴二基、亞苺基、伸丙基、亞乙烯基、丙烯-1,3-二基、丁-1-烯-1,4-二基等飽和或不飽和烴類；環己烷二基、環己烯二基、環己二烯二基、伸苯基、伸萘基、伸聯苯基等環狀烴類；乙二醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、烷烴二醯基、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、對苯二甲醯基等醯基、二價醯基；氧基、氧基亞甲基氧基、氧羰基等醚、酯類；硫烷二基 (sulfanediyl)、硫烷基 (sulfanyl)、磺醯基 (sulfonyl) 等含硫的基團；亞胺基、氮基 (nitrilo)、伸肼基 (hydrazo)、偶氮基、次偶氮基 (azino)、重氮胺基、亞脲基 (urylene)、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；或將該些基團的末端進行取代的基團或複合的基團。

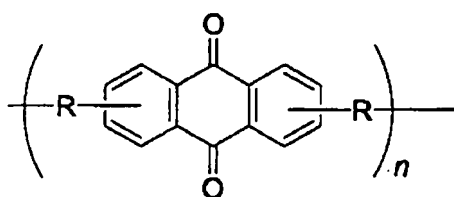
[化 22]是蒽醌 (anthraquinone) 在聚合物主鏈上進行化學鍵結而構成的有機化合物的例子。[化 23]是蒽醌以重

複單元的形式併入至聚合物主鏈而構成的有機化合物的例子。
 [化 24]是蒽醌成為交聯單元的有機化合物的例子。
 [化 25]是具有與氧原子形成分子內氫鍵的供質子性基的蒽醌的例子。

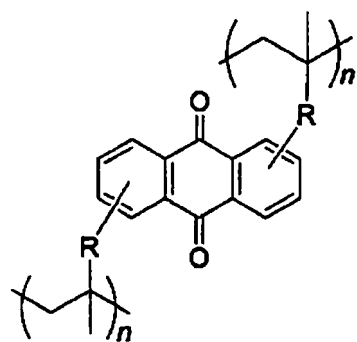
[化 22]



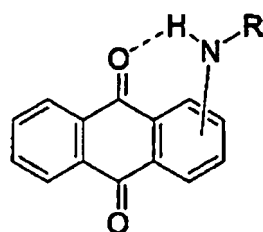
[化 23]



[化 24]

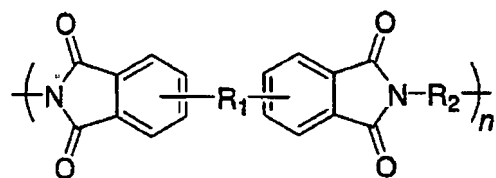


[化 25]

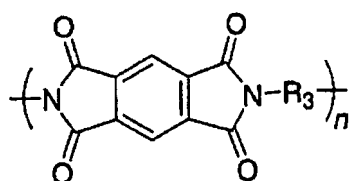


氧化還原部 Y 具有含有醯亞胺的醯亞胺衍生物骨架的聚合物，可列舉[化 26]或[化 27]所示的聚醯亞胺。[化 26]或[化 27]中， $R_1 \sim R_3$ 可列舉伸苯基等芳香族基，伸烷基、烷基醚等脂肪族鏈，醚基等。如上所述的聚醯亞胺可利用熱醯亞胺化而獲得。聚醯亞胺聚合物骨架可由 $R_1 \sim R_3$ 的部分進行交聯。若第二有機化合物僅在溶劑中膨潤而不溶出，則聚醯亞胺聚合物骨架可不具有交聯結構。聚醯亞胺聚合物骨架由 $R_1 \sim R_3$ 的部分進行交聯時，此部分相當於凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 。聚醯亞胺聚合物骨架具有交聯結構時，交聯單元可含有醯亞胺基。醯亞胺基若為表現電化學性可逆的氧化還原特性，則較佳為鄰苯二甲醯亞胺或均苯四甲醯亞胺等。

[化 26]



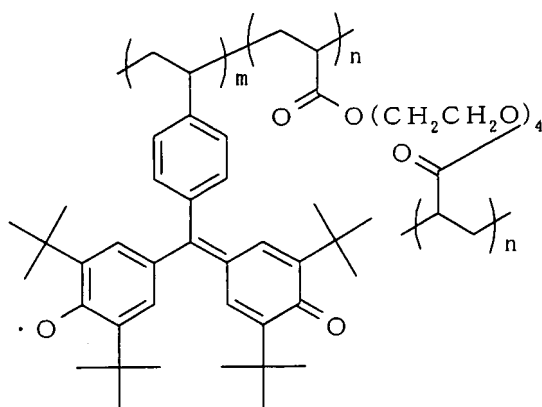
[化 27]



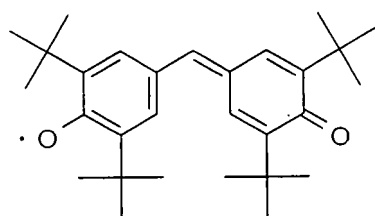
具有含有苯氧基的苯氧基衍生物骨架的聚合物例如可列舉：[化 28]所示的加爾萬 (galvin) 化合物 (加爾萬聚合物)。此加爾萬化合物中，加爾萬氧基 (galvinoxyl group) (參照[化 29]) 相當於氧化還原部 Y，聚合物骨架相當於

凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 。

[化 28]

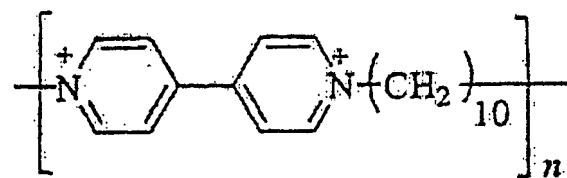


[化 29]

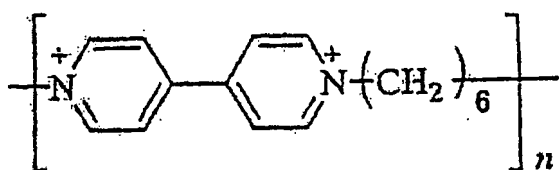


具有含有紫原的紫原衍生物骨架的聚合物例如可列舉：[化 30]或[化 31]所示的聚紫原聚合物。此聚紫原聚合物中，[化 32]相當於氧化還原部 Y，聚合物骨架相當於凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 。

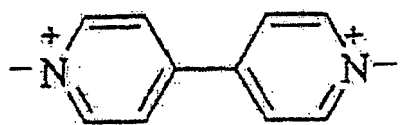
[化 30]



[化 31]



[化 32]



另外，[化 22]～[化 24]、[化 26]～[化 28]、[化 30]及[化 31]中的 m 、 n 表示單體的聚合度，分別較佳為 1 萬～10 萬的範圍。

如上所述，具有上述氧化還原部與聚合物骨架的有機化合物，藉由在聚合物骨架之間含有電解質溶液進行膨潤而形成凝膠層 6。如此藉由在電子傳輸層 3 中含有電解質溶液，而利用氧化還原部的氧化還原反應而形成的離子狀態會由電解質溶液中的相對離子進行補償，而使氧化還原部穩定化。

光電元件中，電子傳輸層 3 是以氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高的方式構成。即，設置了電子傳輸層 3 的電極 2 的電位比設置了電洞傳輸層 4 的電極 5 的電位高，藉此可實現光電元件的高輸出。另外，若改變觀點，則可以說電洞傳輸層 4 的氧化還原電位比電子傳輸層 3 低。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，在以電子傳輸層 3 的氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高的方式構成時，構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物的氧化還原電位比構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物的氧化還原電位高。反之，構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物的氧化還原電位比構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物的氧化還

原電位低。如此藉由在各層的有機化合物間存在氧化還原電位差，二個凝膠層中的一個凝膠層可發揮出作為電子傳輸層 3 的功能，另一個層可發揮出作為電洞傳輸層 4 的功能。並且，構成電子傳輸層 3 的凝膠層 6 發揮出近似於 n 型半導體的功能，譬如可說是成為 n 凝膠（n 型凝膠層）。另一方面，構成電洞傳輸層 4 的凝膠層 7 發揮出近似於 p 型半導體的功能，譬如可說是成為 p 凝膠（p 型凝膠層）。即，此時光電元件是由 n 凝膠與 p 凝膠構成的凝膠狀體夾持在電極 2、5 間而構成的元件。

電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 的電位差（電子傳輸層 3 的氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高的電位差），是藉由電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 由上述的有機化合物構成而獲得。即，上述所說明的構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物，與上述所說明的構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物相比，氧化還原電位較高。

電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 的電位差較佳為 200 mV 以上 2000 mV 以下。若此電位差小於 200 mV，則有難以獲得光電元件的高開放電壓且難以產生高輸出的擔憂。並且，若此電位差超過 2000 mV，則有以下擔憂：在光電元件中能用於光電轉換的光能量變大，而僅短波長區域的光用於光電轉換，因而難以獲得較高輸出。

至於電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的厚度，就維持良好的電子或電洞的傳輸性的觀點而言，較佳為分別為 10 nm~10 μm 的範圍，若為 100 nm~100 μm 的範圍，則特

佳。若為此厚度，則以更高水平同時實現電子或電洞的傳輸特性的提高與界面的大面積化。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，製作光電元件時，可採用以下方法：第一電極 2、電子傳輸層 3、電洞傳輸層 4、第二電極 5 依序或相反順序依次積層；亦可採用以下方法：在第一電極 2 的表面上設置電子傳輸層 3，在第二電極 5 的表面上設置電洞傳輸層 4，接著此第一電極 2 與第二電極 5 在設置了電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的面上重疊而積層。不僅是電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 進行接觸的情況，而且還可在電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 間形成電解質溶液層。即，可在第一凝膠層 6 與第二凝膠層 7 間形成不構成該些凝膠層 6、7 的電解質溶液層。

在第一電極 2 的表面上設置電子傳輸層 3，或在第二電極 5 的表面上設置電洞傳輸層 4 時，應用塗佈含有有機化合物的溶液等的濕式形成方法是更簡便且低成本的製法，因此較佳。特別是電子傳輸層 3 或電洞傳輸層 4 由數量平均分子量為 1000 以上的所謂高分子有機化合物形成時，就成形性的觀點而言，較佳為濕式形成方法。濕式製程可列舉：旋塗法、滴加液滴並乾燥之滴劑鑄膜法、網版印刷或凹版印刷等印刷法等。此外，亦可採用濺鍍法或蒸鍍法等真空製程。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，電

解質溶液藉由滲透至各有機化合物中使該些有機化合物膨潤而構成凝膠層 6、7。此電解質溶液亦發揮出作為用以使凝膠層 6、7 內電荷順利移動的介質的功能。此電解質溶液亦具有使有機化合物中的氧化還原部的氧化還原狀態穩定化的功能。電解質溶液在第二凝膠層 7 中使構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物中的氧化還原部的特別是還原狀態穩定化。並且，電解質溶液在第一凝膠層 6 中使構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物中的氧化還原部的特別是氧化狀態穩定化。藉由電解質溶液而使有機化合物的氧化及還原狀態穩定化，從而使進行電子移動的有機化合物的結構穩定化，而獲得較高的光電轉換性能。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，電解質溶液包含電解質與溶劑即可。電解質可列舉：支持鹽、以及由氧化體與還原體構成的氧化還原系構成物質，既可为該些成分中的任意一種，亦可為兩種。支持鹽（支持電解質）例如可列舉：過氯酸四丁基銨、六氟化磷酸四乙基銨、咪唑鎓鹽或吡啶鎓鹽等銨鹽，過氯酸鋰或四氟化硼酸鉀等鹼金屬鹽等。所謂氧化還原系構成物質，是指在氧化還原反應中以可逆性氧化體及還原體的形態存在的物質。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)-鉈離子(I)、汞離子(II)-汞離子(I)、釷離子(III)-釷離子(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)、鈳離子(III)-

釩離子(II)、錳酸離子-高錳酸離子等，但並不限定於該些氧化還原系構成物質。此種氧化還原系構成物質區別於電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 內的氧化還原部而發揮功能。

如上所述，存在電解質溶液層時，即在電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 間存在不構成第一凝膠層 6 及第二凝膠層 7 的電解質溶液層時，此電解質溶液層可藉由高分子基質 (matrix) 保持。用作高分子基質的聚偏二氟乙烯系高分子化合物可列舉：偏二氟乙烯的均聚物、或偏二氟乙烯與其他聚合性單體的共聚物，較佳為可列舉偏二氟乙烯與自由基聚合性單體的共聚物。與偏二氟乙烯共聚合的其他聚合性單體（以下稱為共聚合性單體。）具體可例示：六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、乙烯、丙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。

構成電解質溶液的溶劑例如包含水、有機溶劑、離子液體中的至少一種。

若使用水或有機溶劑作為電解質溶液的溶劑，則可使有機化合物的氧化還原部的還原狀態或氧化狀態穩定化，並更穩定地傳輸電子或電洞。溶劑可使用水性溶劑及有機溶劑中的任意一種，為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。此種有機溶劑例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物，乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁內酯等酯化合物，二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧代矽烷、四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃

等醚化合物，3-甲基-2-オキサゾジリノン噁唑啉酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物，乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物，環丁砜、二甲基亞砜、二甲基甲醯胺等非質子性極性化合物等。該些溶劑可分別單獨使用，亦可將二種以上溶劑混合而併用。特別是將光電元件構成為光電轉換元件時，就使此太陽電池輸出特性提高的觀點而言，較佳為溶劑為碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物， γ -丁內酯，3-甲基-2-オキサゾジリノン噁唑啉酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物，乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物等。

並且，若使用離子液體作為電解質溶液的溶劑，則因電解質溶液所導致的氧化還原部的穩定化作用會得到特別地提高。並且離子液體無揮發性、且阻燃性高，因此穩定性優異。離子液體可使用公知的所有離子性液體，例如可列舉：1-乙基-3-甲基咪唑鎢四氰基硼酸鹽等咪唑鎢系、吡啶系、脂環式胺系、脂肪族胺系、偶氮鎢胺系的離子性液體，或者歐州專利第 718288 號說明書、國際公開 WO95/18456 號手冊、電化學第 65 卷 11 號 923 頁 (1997 年)、J. Electrochem. Soc. 143 卷 10 號 3099 頁 (1996 年)、Inorg. Chem. 35 卷 1168 頁 (1996 年) 記載的離子性液體。

電解質溶液的濃度、即相對於電解質溶液總量 (電解質與溶劑的合計量) 的電解質量較佳為 0.1 mol/L ~ 10 mol/L。藉由使電解質溶液的濃度為此範圍，而使有機化合物的氧化還原部所產生的氧化還原狀態更穩定化。

電解質溶液如上所述般藉由電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的有機化合物進行膨潤而成為凝膠層 6、7 的一部分。即構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物藉由電解質溶液進行膨潤而形成第一凝膠層 6，滲透至電洞傳輸層 4 的電解質溶液成為第一凝膠層 6 的一部分。並且，構成電子傳輸層 3 的第一有機化合物藉由電解質溶液進行膨潤而形成第二凝膠層 7，滲透至電子傳輸層 3 的電解質溶液成為第二凝膠層 7 的一部分。因此，在光電元件中，電解質溶液並非以液體狀態（具有流動性的狀態）的形成存在，或即便成為液體狀態亦僅為其一部分且量較少。如此，由於凝膠層 6、7 支持電解質溶液，因此可提供無電解質溶液漏液問題的光電元件。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，第一凝膠層 6 及第二凝膠層 7 的膨潤度較佳為 110%~3000%，更佳為 150%~500%。在膨潤度小於 110%時，則有因凝膠中的電解質成分變少，而無法充分地使氧化還原部穩定化的擔憂，並且在膨潤度超過 3000%時，則有凝膠中的氧化還原部變少、電子傳輸能力降低的擔憂，因而有任一情況下光電元件的特性均降低的擔憂。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，光電元件較佳為具備：與電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 中的任一種層或兩種層進行電子授受反應的增感色素。藉由使

光電元件具備增感色素而使光電元件的光電轉換效率進一步提高。所謂電子授受反應，是指對電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的一種層或兩種層進行授予電子或獲取電子的相互作用的反應。另外，從電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的一種層獲取電子時，通常具有將電子授予給傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的另一種層的作用。即增感色素從電子傳輸層 3 獲取電子時，通常此增感色素發揮出將電子授予給電洞傳輸層 4 的作用，增感色素從電洞傳輸層 4 獲取電子時，通常此增感色素發揮出將電子授予給電子傳輸層 3 的作用。並且，若改變觀點，則亦可說是授受電洞的電洞授受反應。

增感色素可使用如上所述的公知材料。具體可例示後述的 D131 或 K19 等。其中在膜上具有締合性的色素會緻密地填充而覆蓋膜表面，因此就促進光電轉換時的電荷分離的觀點而言較佳。有效形成締合體的色素例如較佳為上述[化 17]的結構式所示的色素。此時，存在於電子傳輸材料與電洞傳輸材料的電子與電洞的再鍵結急遽減少，因此使光電轉換元件的轉換效率提高。

在光電元件中，較佳為增感色素存在於凝膠層 6、7 內，特別是增感色素藉由與構成凝膠層 6、7 的有機化合物間的物理性或化學性作用等，而固定於凝膠層 6、7 內。即較佳為藉由增感色素與構成第一凝膠層 6 的第一有機化合物間的物理性或化學性作用等，而將增感色素固定於第一凝膠層 6 內，並且較佳為藉由增感色素與構成第二凝膠層

7 的第二有機化合物間的物理性或化學性作用等，而將增感色素固定於第二凝膠層 7 內。

所謂「增感色素存在於第二凝膠層 7 內」，是指增感色素並不僅僅存在於第二凝膠層 7 的表層，而且亦存在於第二凝膠層 7 的內部。藉此，存在於第二凝膠層 7 內的增感色素量處於某值以上的狀態會持續保持，而使光電元件的輸出提高。

另外，「增感色素存在於第二凝膠層 7 內的狀態」包括：「增感色素存在於構成第二凝膠層 7 的電解質溶液中的狀態」、以及「增感色素藉由與構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物進行物理性、化學性相互作用而存在於第二凝膠層 7 中的狀態」。較佳為增感色素遍布存在於整個第二凝膠層 7 內。

並且，所謂「增感色素藉由與構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物的物理性相互作用而保持在第二凝膠層 7 中的狀態」，例如可列舉：構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物具有妨礙增感色素的分子移動的結構的狀態。妨礙增感色素的分子移動的結構可列舉：第二有機化合物表現因烷基鏈等各種分子鏈所引起的立體阻礙的結構、或者於第二有機化合物的分子鏈間所存在的空隙尺寸變小至可抑制增感色素的分子移動的程度的結構等。並且，增感色素具有表現物理性相互作用的要因的情況亦較為有效。具體而言，如下情況較為有效：增感色素具有表現因烷基鏈等各種分子鏈所引起的立體阻礙的結構，或者增感色素彼此交

聯等而具有增感色素分子尺寸變大的結構等。

並且，所謂「增感色素藉由與構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物的化學性相互作用而存在於第二凝膠層 7 中的狀態」，例如可列舉：藉由共價鍵、配位鍵、離子鍵、氫鍵、凡得瓦爾鍵等，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的相互作用，而於第二凝膠層 7 內保持增感色素的狀態。特別是若藉由增感色素與構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物間的化學性相互作用，而將增感色素固定於第二凝膠層 7 內，則增感色素與第二有機化合物的距離接近，能實現電子移動的效率化。

藉由第二有機化合物與增感色素間的化學性相互作用而於第二凝膠層 7 內固定增感色素時，較佳為於第二有機化合物及增感色素中適當導入官能基，藉由經由此官能基的化學反應等而相對於第二有機化合物而言將增感色素固定。此種官能基可列舉：羥基、羧基、磷酸基、磺基、硝基、烷基、碳酸基、醛基、硫醇基等。並且，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。

在增感色素與構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物的化學性鍵結時，較佳為增感色素中的官能基在此增感色素發生光激發的狀態下被導入至電子密度變高的部位附近，且第二凝膠層 7 中的第二有機化合物中的官能基被導入至此第二有機化合物中參與電子傳輸的部位附近。此時，電子從增感色素向第二有機化合物移動的效率及第二有機化

合物中電子傳輸的效率得到提高。特別是若增感色素與構成第二凝膠層 7 的第二有機化合物，藉由將增感色素的電子雲與第二有機化合物的電子雲連結的電子傳輸性高的鍵結基團進行鍵結，則能實現電子從增感色素向第二有機化合物效率佳地移動。具體而言，將增感色素的 π 電子雲與第二有機化合物的 π 電子雲連結的化學鍵結，可列舉具有 π 電子系的酯鍵。

至於增感色素與第二有機化合物鍵結的時機，在第二有機化合物為單體狀態時，可為以下兩種情況的任意一種，在第二有機化合物進行聚合物化時，則在第二有機化合物進行聚合物化之後，在第二有機化合物進行凝膠化時，則在第二有機化合物進行凝膠化之後。具體的方法例可列舉：將由第二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，將含有第二有機化合物與增感色素的塗佈液於第一電極 2 上塗佈成膜而形成電子傳輸層 3 的方法等，亦可將多種方法加以組合。

第二凝膠層 7 內的增感色素的含量可適當設定，特別是若增感色素的含量相對於第二有機化合物 100 重量份而為 0.1 重量份以上，則第二凝膠層 7 的單位膜厚的增感色素量會變得足夠多，而使增感色素的光吸收能力提高，可獲得較高的電流值。特別是若增感色素的含量相對於第二有機化合物 100 重量份而為 1000 重量份以下，則可抑制過量的增感色素夾雜在第二有機化合物間，第二有機化合物內的電子移動受到增感色素阻礙的情況會得到抑制，而確

保較高的導電性。

如此，電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 形成為凝膠層 6、7，並且於電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的一種層或兩種層中導入相互作用的增感色素，藉此可提供具有足夠寬廣反應界面且轉換效率優異的光電元件。

於電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 的兩種層中導入色素時，於兩種層中進行光電轉換。即，不僅在電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的任一種層與色素的界面，而且在電子傳輸層 3 與色素接觸的界面、及電洞傳輸層 4 與色素接觸的界面的兩種情況的界面中，將光轉換成電，或將電轉換成光。因此，構成光電轉換效率更高且高輸出的光電元件。在此電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 的兩種層中發電（光電轉換）的現象譬如可說是「雙發電」。並且，至於此雙發電，若與電子傳輸層 3 接觸的色素、和與電洞傳輸層 4 接觸的色素不同，即若藉由使用多種色素而構成光電元件，則可使與各層接觸的色素達到最佳化，並且可獲得高輸出的光電元件。

如上所述，以構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位的方式構成的光電元件中，電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 包含具有能反覆氧化還原的氧化還原部的有機化合物而形成。且有機化合物包含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、7。因此，在此光電元件中，以分子水平將結構細分，反應界面變大，能效率

佳且以迅速的反應速度傳輸電子。

並且，藉由以具有氧化還原部的有機化合物的凝膠層 6、7 形成電子傳輸層與電洞傳輸層，而能以如下方式保持有機化合物：在可將氧化還原部保持在電極附近、或者在相鄰的氧化還原部間交換電子時達到足夠近的距。並且，可使電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 高密度地存在氧化還原部。藉此可實現非常迅速的自體電子交換反應速度常數，並可提高電子傳輸能力。而且藉由將電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 形成為有機化合物的凝膠層 6、7，而容易對該些層賦予黏接性、或者賦予可撓性或透光性。

並且，由於氧化還原部存在於構成凝膠層 6、7 的有機化合物的分子內，因此在因反覆氧化還原反應所引起的電子傳輸更有效地進行的狀態下，而容易藉由凝膠層 6、7 保持氧化還原部。即，為了使氧化還原部與構成凝膠層 6、7 的有機化合物進行化學鍵結，而以氧化還原部限於容易傳輸電子的位置的方式，藉由凝膠層 6、7 保持氧化還原部。有機化合物內的氧化還原部的位置關係，例如可為相對於構成凝膠層 6、7 的有機化合物的骨架，氧化還原部以側鏈的形式進行配置的結構；有機化合物的骨架與氧化還原部可交替或部分連續地配置鍵結。

並且，氧化還原部並非藉由擴散而是藉由氧化還原部間的電子交換反應來傳輸電子。此電子交換反應是藉由將氧化狀態的氧化還原部臨近的還原狀態的氧化還原部氧化，而由氧化還原部彼此交換電子的反應，由此觀之，是

在層內傳輸電子或電洞的。功能與離子藉由擴散而傳導的離子傳導性材料類似，上述的電子傳輸機制的不同點在於：氧化還原部並不擴散，而是與臨近的氧化還原部交換電子而傳輸。電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 中，為了在臨近的氧化還原部傳送電子，亦必須要求臨近以使氧化還原部彼此能進行電子移動，由於氧化還原部藉由凝膠層 6、7 保持，因此移動的距離預測為數埃（Angstrom）。特別是如上所述般，氧化還原部存在於構成凝膠層 6、7 的有機化合物的分子內時，與臨近的氧化還原部進行電子交換的反應成為被稱為自體電子交換反應的反應。

因此，在本發明的光電元件中，如上所述般將氧化還原部保持於凝膠層 6、7 中，藉此不會損及電子傳輸性，在用以將光轉換成電、或將電轉換成光的反應時，即能增大反應界面，可獲得轉換效率較高的光電元件。

此處，反應界面是電子傳輸層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，因光吸收而產生的電荷在反應界面分離，因此反應界面越寬廣轉換效率變得越高。相對於先前無法充分增大反應界面的面積，上述的光電元件中電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 構成具有氧化還原部的有機化合物含有電解質溶液的凝膠層 6、7，因此氧化還原部與滲透至凝膠層 6、7 內的電解質溶液的反應界面變大，從而可提高轉換效率。

反應界面變大的理由認為是以下二方面。第一認為，先前的包含無機半導體等的電子傳輸材料為無機物，因此

即便微粒子化亦難以使奈米尺度 (nanometer scale) 下降，相對於此，上述的電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 若為氧化還原部進行氧化還原而能傳輸電子的狀態，則能以分子水平將結構細分，而增加電荷分離所必需的界面的面積。特別是電子傳輸層 3 或電洞傳輸層 4 由高分子有機化合物形成時，理論上能以埃尺度形成界面。第二認為，有可能在有機化合物的氧化還原部與其他層或電解質溶液等的界面形成如促進電荷分離般的特殊的界面狀態。

並且，由於電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 由具有氧化還原部的有機化合物形成，因此基於電位等的電性質、或分子尺寸等的結構性的性質的設計或合成變得容易，而且能實現電子傳輸層 3 及電洞傳輸層的凝膠化或溶解性的控制等。並且，由於由有機化合物形成電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4，因此不需要如由無機半導體等無機物形成電子傳輸材料層時的高溫煅燒，於製造製程方面有利，並且，亦可對該些層賦予可撓性。而且，有機化合物與無機材料或貴金屬材料不同，優點亦可列舉：無資源枯竭的問題、毒性低、廢棄時能藉由加熱燃燒而回收熱能量等。

而且，如上所述，構成電子傳輸層有機化合物中含有電解質溶液 (滲透)，藉此使存在於有機化合物內的氧化還原部的氧化還原狀態穩定化，並更穩定地傳輸電子。即與通常用作電子傳輸材料的金屬半導體或金屬氧化物半導體等無機化合物相比，有機化合物由於氧化還原狀態 (氧化狀態或還原狀態) 不穩定，因而難以用作電子傳輸層 3

或電洞傳輸層 4 的材料。但是，藉由形成有機化合物含有電解質溶液的結構（電解質溶液滲透至有機化合物），而利用氧化還原部的氧化還原反應而形成的離子狀態藉由電解質溶液中的相對離子進行補償。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。而且藉由溶劑的溶劑和或偶極矩等的作用而使氧化還原部的還原狀態穩定化，結果使氧化還原部穩定化。並且，由於電解質溶液藉由凝膠層 6、7 保持，因此光電元件中不會發生液漏。

若使用如以上所述的一對電極之間夾持電子傳輸層與電洞傳輸層而形成的光電元件，則可由光電元件等構成並製作光電池或太陽電池等利用光電轉換的發電元件、有機 EL 等發光元件、電致變色顯示元件或電子紙等光學顯示元件、感知溫度、光等的傳感器元件等。

本發明並不限定於上述實施形態，只要不脫離本發明的目的及範圍，則可進行適當的設計變更等。

[實例]

接著，藉由實例對本發明進行具體說明。

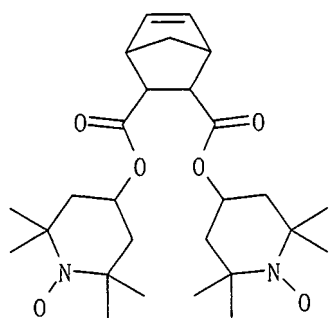
[實例 1]

（TEMPO 取代降莖烯單體的合成）

將 5-降莖烯-2,3-甲酸酐 2.0 g (12.2 mmol) 溶解於苯 180 ml 中，添加 4-羥基-TEMPO 4.2 g (24.4 mmol)、三乙基胺（TEA）2.4 ml (17.2 mmol)、4-二甲基胺基吡啶（DMAP）0.63 g (5.15 mmol)，回流攪拌 12 小時。放置

冷卻後，添加碘化 2-氯-1-甲基吡啶鎗 3.9 g (15.2 mmol)，於室溫下反應 12 小時。反應後將沈澱過濾，用醚萃取濾液，水清洗後，將溶劑去除。以氯仿/己烷/乙酸乙酯（混合體積比 6/3/1）為展開溶劑，藉由矽膠將由上述獲得的殘留物進行管柱純化後，藉由己烷/二氯甲烷（混合體積比 8/2）進行再次結晶，而獲得橙色結晶的下述式[化 33]所示的 TEMPO 取代降莖烯單體（產率 40%）。

[化 33]

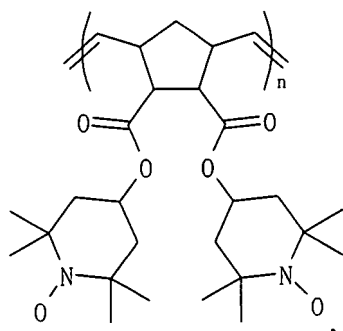


（TEMPO 取代降莖烯聚合物的合成（均聚合））

在 10 ml 茄型燒瓶中將 TEMPO 取代降莖烯 100 mg (0.20 mmol) 溶解於甲苯 1.0 ml 中。另外，[化 33]所示的單體（TEMPO 取代降莖烯單體）包含內-、內-衍生物與內-、外-衍生物的 2 種異構物，以混合物的狀態用於聚合。在此溶液中添加第二代 Grubbs 觸媒 2.3 mg (0.00270 mmol)，於氬氣（Ar）環境下在 40℃ 下攪拌 12 小時。然後使溫度到達室溫後，使用二乙基醚 200 ml 進行再次沈澱純化，利用玻璃過濾器 G4 過濾收集所產生的淡橙色粉末，在 50℃ 下進行減壓乾燥 10 小時，藉此獲得包含下述式[化 34]所示重複單元的 TEMPO 取代降莖烯聚合物。使用以氯

仿為溶離液的凝膠滲透層析儀 (GPC, gel permeation chromatography) (管柱, Tosoh 股份有限公司製造的 TSKgelGMHXL), 測定所得的 TEMPO 取代降莖烯聚合物的分子量, 結果是數量平均分子量為 30000 (聚苯乙烯換算)、分散度 (重量平均分子量/數量平均分子量) 為 1.2。

[化 34]

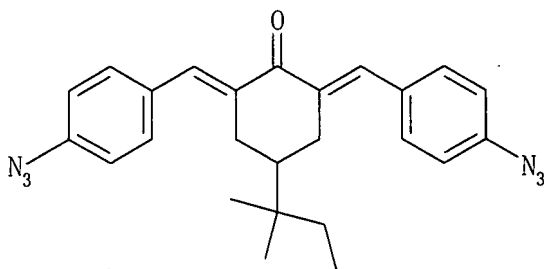


(電洞傳輸層的形成)

準備厚度為 0.7 mm、薄片電阻 (sheet resistance) 為 $100 \Omega/\square$ 的導電性玻璃基板, 來作為設有第二電極 5 的基材 8。此導電性玻璃基板由玻璃基板、積層於此玻璃基板的一面的含有摻雜氟的 SnO_2 的塗佈膜構成, 上述玻璃基板成為基材 8, 塗佈膜成為第二電極 5。

將上述 TEMPO 取代降莖烯聚合物 19.8 mg、乳酸乙酯 0.66 ml、[化 35]所示的二疊氮衍生物 1.98 mg 溶解於氯仿 0.132 ml 中。將上述溶液旋塗於上述導電性玻璃基板上形成 100 nm 的膜厚。將此膜於 60°C 下乾燥 15 分鐘後, 對上述膜照射紫外線 (UV, Ultraviolet) 60 秒鐘, 藉此使 TEMPO 取代降莖烯聚合物交聯, 而形成包含聚(TEMPO 降莖烯) (Poly(TEMPO norbornene), PTNB) 膜的電洞傳輸層 4。

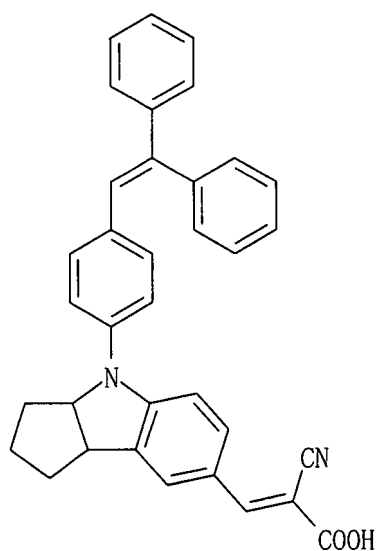
[化 35]



(色素承載法)

接著，將設有電洞傳輸層 4 的透明導電玻璃於[化 36]所示的增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。然後用乙腈清洗 5 分鐘以去除多餘色素。

[化 36]



(元件製作法)

準備具有與上述電洞傳輸層 4 的形成時的導電性玻璃基板相同構成的導電性玻璃基板，來作為設有電極 2 的基材 1。

將溶解有 5 mM 氯鉑酸的異丙醇溶液旋塗於上述導電性玻璃基板上後，在 400°C 下煅燒 30 分鐘。

接著，將設有電洞傳輸層 4 的導電性玻璃基板、與經

氯化鉑處理的導電性玻璃基板，以電洞傳輸層 4 與氯化鉑處理面相對向的方式進行配置，並且在兩者間的外緣夾雜寬度為 1 mm、厚度為 50 μm 的熱熔融性黏接劑（杜邦公司製造、Bynel）。一邊加熱此熱熔融性黏接劑一邊將上述二片導電性玻璃基板朝厚度方向加壓，藉此經由熱熔融性黏接劑將二片導電性玻璃基板接合。熱熔融性黏接劑是形成成為電解液注入口的空隙。接著，在電洞傳輸層 4 與經氯化鉑處理的導電性玻璃基板間從上述注入口填充電解液。接著，在上述注入口塗佈 UV 硬化性樹脂後，照射 UV 光而使上述 UV 硬化性樹脂硬化，藉此將上述注入口填埋。藉此形成包含電解液的電子傳輸層 3，並且使此電解液滲透至電洞傳輸層 4 而使構成電洞傳輸層 4 的 PTNB 膨潤，而形成凝膠層 6。上述電解液是使用含有[化 19]所示的甲基紫原 0.02 M、氯化鉀 1 M 的濃度的水溶液。根據以上所述而製作光電元件。

[實例 2]

（氮氧醯胺合成法）

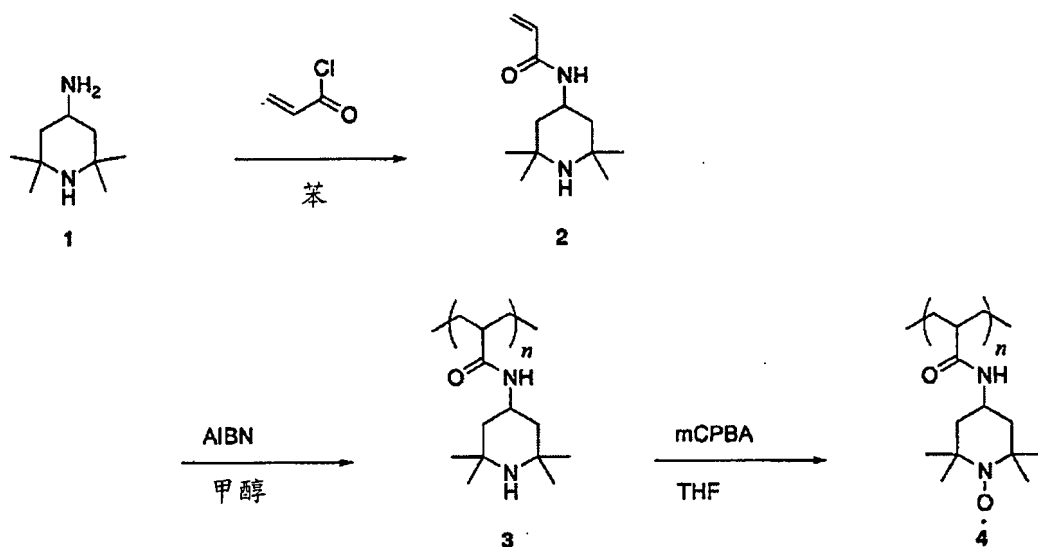
按下述[化 37]所示的順序合成氮氧醯胺。具體而言，在 4-胺基-2,2,6,6,-四甲基哌啶 2.8 ml (16 mmol) 中添加苯 (60 ml)，冷卻至 0°C 溫度，攪拌後滴加丙烯醯氯 1.3 ml (16 mmol)，於 0°C 下冷卻 1 小時後，在室溫下終夜攪拌，使結晶析出。接著將溶劑去除，然後藉由再次結晶進行純化，而以產率 54% 獲得[化 37]的流程 2 的產物。

將上述所得的流程 2 的產物 105 mg 溶解於甲醇 1 ml

中，於氮氣環境下添加 AIBN（偶氮二異丁腈）1.64 mg，於 85°C 下終夜攪拌，使結晶析出。接著將溶劑去除，然後藉由再次結晶進行純化，而獲得[化 37]的流程 3 的產物。

接著，將此流程 3 的產物 150 mg 溶解於 THF（四氫呋喃）5.0 ml 中，於氮氣環境下添加 mCPBA（3-氯苯并過氧酸）1.23 g，於 85°C 下終夜攪拌。將所得的結晶去除溶劑後，然後藉由再次結晶進行純化，藉此獲得[化 37]的流程 4 的產物（氮氧醯胺）。上述聚合物的分子量為 3000。

[化 37]



（電洞傳輸層的形成）

將氮氧醯胺 10 mg 溶解於 THF（四氫呋喃）1 ml 中，在導電性玻璃基板上進行滴劑鑄膜，而形成膜厚為 100 nm 的膜。

（色素承載法及元件製作法）

以下藉由與實例 1 相同的方法，使色素承載於電洞傳輸層 4 及製作光電元件。

[實例 3]

電解液是使用含有[化 18]所示的加爾萬羥基自由基 0.01 M、N-甲基苯并咪唑 0.0025 M、過氯酸鋰 0.01 M 的濃度的乙腈溶液。除此以外以與實例 1 相同的條件製作光電元件。

[實例 4]

在實例 1 中，在形成電洞傳輸層及承載色素時，將氮氧醯胺 10 mg、增感色素 (D131) 3 mg 溶解於 THF (四氫呋喃) 1 ml 中，將所得的溶液在導電性玻璃基板上進行滴劑鑄膜。藉此形成承載有增感色素的厚度為 100 nm 的電洞傳輸層。

除此以外，以與實例 1 相同的條件製作光電元件。

[實例 5]

在實例 1 中，在形成電洞傳輸層及承載色素時，首先將氮氧醯胺 10 mg 溶解於 THF (四氫呋喃) 1 ml 中，將所得的溶液在導電性玻璃基板上進行滴劑鑄膜。藉此形成厚度為 100 nm 的電洞傳輸層。接著在此電洞傳輸層上旋塗增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液，藉此使增感色素承載於電洞傳輸層上。

除此以外，以與實例 1 相同的條件製作光電元件。

[比較例 1]

在與實例 1 的情形相同的透明導電玻璃基板上蒸鍍富勒烯 (C60) 而形成膜厚為 10 nm 的電子傳輸層 3。

接著，將設有電子傳輸層 3 的透明導電玻璃於增感色素 (D131) 的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。然後，用乙腈清洗 5 分鐘以去除多餘色素。

並且，將溶解有 5 mM 氯鉑酸的異丙醇溶液旋塗於其他導電性玻璃基板 1 上，然後於 400°C 下煅燒 30 分鐘。

接著，將設有電子傳輸層 3 的導電性玻璃基板、與經氯化鉑處理的導電性玻璃基板，以電子傳輸層 3 與氯化鉑處理面相對向的方式進行配置，並且於兩者間的外緣夾雜寬度為 1 mm、厚度為 50 μm 的熱熔融性黏接劑（杜邦公司製造、Bynel）。一邊加熱此熱熔融性黏接劑一邊將上述二片導電性玻璃基板朝厚度方向加壓，藉此經由熱熔融性黏接劑將二片導電性玻璃基板接合。熱熔融性黏接劑時形成成為電解液注入口的空隙。接著，在電子傳輸層 3 與經氯化鉑處理的導電性玻璃基板間從上述注入口填充電解液。接著，在上述注入口塗佈 UV 硬化性樹脂後，照射 UV 光使上述 UV 硬化性樹脂硬化，藉此將上述注入口填埋。上述電解液是使用含有甲基紫原 0.02 M、氯化鉀 1 M 的濃度的水溶液。根據以上所述而製作光電元件。

[評價試驗]

一邊對各實例及比較例中所得的光電元件的俯視面積為 1 cm^2 的區域照射 200 勒克司的光，一邊藉由使用 Keithley 2400 source meter (Keithley 公司製造的 2400 型通用電源電錶) 的 IV 測定，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（快速啟動型螢光燈 FLR20S•W/M、松下股份有限公司製造），在 25°C 環境下進行測定。並且，在光電轉換部 1 cm^2 受光的條件下評價光電元件。其結果示於下述表 1。

[表 1]

	開放電壓	短路電流值
實例 1	500 mV	1.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 2	550 mV	0.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 3	450 mV	0.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 4	460 mV	1.2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 5	520 mV	0.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
比較例 1	100 mV	< 10 nA/cm ²

[蓄電特性]

對實例 1 及比較例 1 中所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 300 秒（5 分鐘）200 勒克司的光，使用 Keithley 2400 source meter（Keithley 公司製造的 2400 型通用電源電錶）測定光電元件的開放電壓。接著，在遮光性的容器內將各光電元件配置 300 秒（5 分鐘），藉由與上述相同的方法測定光電元件的開放電壓。

將實例 1 的開放電壓的測定結果示於圖 3，將比較例 1 的開放電壓的測定結果示於圖 4。

根據此結果，實例 1 中開放電壓維持率為 70% 以上，蓄電性高。相對於此，比較例 1 中開放電壓維持率小於 1%。

以下的實例中，由電子傳輸層 3 構成的第二凝膠層 6 成為 n 凝膠，由電洞傳輸層 4 構成的第一凝膠層 7 成為 p 凝膠。

[實例 6]

（聚癸基紫原（PV10）的合成）

在 20 ml 的茄燒瓶中添加 4,4'-聯吡啶（1.008 g、 6.46×10^{-3} mol）與 1,10-二溴癸烷（1.938 g、 6.46×10^{-3} mol），

於 CH_3OH -DMF (=50 vol% : 50 vol%) (10 ml) 中進行攪拌，使其完全溶解。將由此所得的溶液於 60°C 下攪拌 54 小時後，淡黃色沈澱開始析出。接著，將此溶液攪拌 12 小時後，溶劑幾乎消失，析出含有溶劑的淡黃色沈澱。將此淡黃色沈澱用乙腈及氯仿清洗後，使用玻璃過濾器進行過濾，再藉由加熱減壓乾燥而去除溶劑後，可獲得淡黃色粉末的 PV10 (1.95 g、產率 (Yield): 65%)。此 PV10 的結構藉由核磁共振 (NMR, nuclear magnetic resonance) 進行測定，據此，聚合度為 10、分子量約為 3200，可鑑定為 PV10。

另外，分子量為數量平均分子量，分子量的測定可藉由凝膠滲透層析法進行。關於分子量及其測定，對於以下聚合物而言亦同樣。

(PV10-PSS 的合成)

接著，藉由以下方法合成 PV10-PSS 錯合物。

一邊攪拌聚苯乙烯磺酸 (PSS) 水溶液 (0.2 M、10 ml、2 mmol)，一邊使用巴斯德吸管 (Pasteur Pipette) 向其中緩慢滴加 PV10 水溶液 (0.1 M、10 ml、1 mmol)。其中，濃度是按聚合物每 1 單元的分子量而算出的值。如此滴加 PV10 水溶液後，在溶液中生成淡黃色沈澱。將淡黃色沈澱在 50°C 下終夜真空乾燥，藉此獲得 PV10-PSS 錯合物的黃色固體。另外，PV10-PSS 是為了使 PV10 容易成膜而使用的。

(電子傳輸層的形成：PV10 膜的成膜)

使用 FTO 基板作為基板 (第一基材 1 與第一電極 2)，將 PV10-PSS 錯合物 (聚癸基紫原-聚苯乙烯磺酸) 的 5 wt%

水溶液以 1000 rpm 旋塗於 FTO 基板上，而製作厚度為 100 nm 的膜（第一膜）。

在此第一膜上以 6000 rpm 旋塗 PV10 的 5 wt% 水溶液，積層厚度為 40 nm 的膜（第二膜）。將此第一膜與第二膜於[化 36]所示的增感色素 D131 的飽和乙腈溶液中浸漬 1 小時後，用乙腈清洗 5 分鐘而去除多餘色素，藉此製作第三膜（使第一膜與第二膜承載色素 D131 而得的膜）。

（PTNB 的合成）

藉由以下方法合成降莢烯系交聯共聚物（PTNB）。在日本專利特開 2007-070384 公報中揭示有降莢烯系交聯共聚物及其製造方法，可藉由此合成方法進行合成。

TEMPO 取代降莢烯單體的合成

將 5-降莢烯-2,3-甲酸酐 2.0 g (12.2 mmol) 溶解於苯 180 ml 中，再於此溶液中添加 4-羥基-TEMPO 4.2 g (24.4 mmol)、三乙基胺（TEA）2.4 ml (17.2 mmol)、4-二甲基胺基吡啶（DMAP）0.63 g (5.15 mmol)，回流攪拌 12 小時。放置冷卻後，再於此溶液中添加碘化 2-氯-1-甲基吡啶鎢 3.9 g (15.2 mmol)，於室溫下反應 12 小時。反應後將沈澱過濾，用醚萃取濾液，水清洗後去除溶劑。以氯仿/己烷/乙酸乙酯（混合體積比 6/3/1）為展開溶劑，藉由矽膠將由此而得的殘留物進行管柱純化後，藉由己烷/二氯甲烷（混合體積比 8/2）進行再次結晶，藉此而獲得[化 33]所示的 TEMPO 取代降莢烯單體的橙色結晶（產率：40%）。

二官能性單體的合成

將 2,5-降冰片二烯 2.6 g (28.2 mmol)、對二碘苯 1.5 g

(4.55 mmol) 溶解於 N,N-二甲基甲醯胺 (DMF) 5 ml 中。於所得的溶液中在氬氣環境下，添加作為鹼的哌啶 2.3 g (27.0 mmol)、乙酸鈹 100 mg (0.45 mmol)、作為配位體的三苯基膦 0.36 g (1.37 mmol) 後，攪拌此溶液。於此反應溶液中藉由注射器一次性添加甲酸 1.1 g (23.9 mmol)，在 60°C 下反應 4 小時。另外，在此反應中，由於中和而劇烈地產生白煙。反應後藉由乙酸乙酯進行萃取、以及水清洗，然後去除溶劑。使用乙酸乙酯/己烷 (混合體積比 3/1) 混合溶劑，藉由矽膠將由此而得的殘留物進行管柱純化 ($R_f = 0.45$ 、溶離液：己烷)，而獲得二官能性單體 (1,4-雙降莖烯基苯) 的無色固體 (產率：35%)。

單體的共聚合

接著，於 10 ml 茄型燒瓶中，將上述合成的 TEMPO 取代降莖烯單體 100 mg (0.20 mmol) 溶解於二氯甲烷 1.0 ml 中，再於其中添加上述合成的二官能性單體 (1,4-雙降莖烯基苯) 1.5 mg (0.00571 mmol)、及第二代 Grubbs 觸媒 2.3 mg (0.00270 mmol)，於氬氣環境下，在 40°C 下攪拌 12 小時。另外，上述單體 (TEMPO 取代降莖烯單體) 包含內-、內-衍生物與內-、外-衍生物的 2 種異構物，以混合物的狀態用於聚合。

聚合後，使反應液到達室溫，使用二乙基醚 200 ml 對反應液進行再次沈澱純化，使用玻璃過濾器 G4 過濾收集由此產生的淡橙色粉末，將此淡橙色粉末於 50°C 下減壓乾燥 10 小時。藉此獲得具有重複單元、具有交聯結構的

TEMPO 取代降莖烯單體-二官能性單體交聯共聚物 (PTNB) 87 mg。上述聚合物的分子量為 8000。

(電洞傳輸層的形成：PTNB 膜的成膜)

將上述 PTNB 19.8 mg、乳酸乙酯 0.66 ml、交聯劑 (BACTC) 1.98 mg 溶解於氯仿 0.132 ml 中。將由此而得的溶液於承載色素的 PV10 膜(第三膜)上進行滴劑鑄膜，而形成膜厚為 100 nm 的膜。

接著，藉由對上述膜照射 60 秒的 UV，而使 PTNB 交聯而形成 PTNB 膜。

(元件的製作)

在上述 PTNB 膜上蒸鍍膜厚為 10 nm 的金。

並且，準備與上述基板不同的另一片導電性玻璃基板 (FTO 基板)。在此基板的塗佈膜上旋塗將氯鉑酸以濃度達到 5 mM 的方式溶解於異丙醇中而得的溶液後，在 400°C 下煅燒 30 分鐘，藉此形成成對的第二電極 5。

接著，將上述導電性玻璃基板 (積層有電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 等的基板)、與形成有第二電極 5 的另一片上述導電性玻璃基板，以積層面側成為內面的方式進行配置，並且於兩者間的外緣夾雜寬度為 1 mm、厚度為 50 μ m 的熱熔融性黏接劑 (杜邦公司製造、Bynel)。一邊加熱此熱熔融性黏接劑，一邊將上述二片導電性玻璃基板朝厚度方向加壓，藉此經由熱熔融性黏接劑將二片導電性玻璃基板接合。另外，熱熔融性黏接劑是以殘留成為電解液注入口的空隙的方式進行預先配置。

接著，從上述注入口填充電解液。電解液是使用含有

LiTFSI 0.5 M、N-甲基苯并咪唑 1.6 M 的濃度的乙腈溶液。

接著，在上述電解液注入口塗佈 UV 硬化性樹脂後，照射 UV 光使上述 UV 硬化性樹脂硬化，藉此將上述注入口填埋。

根據以上所述而製作光電元件。

[實例 7]

(氮氧醯胺合成法)

按[化 37]所示的流程（順序）合成氮氧醯胺。

首先，在 4-胺基-2,2,6,6,-四甲基哌啶 2.8 ml (16 mmol) 中添加苯 (60 ml)，冷卻至 0°C 溫度，攪拌後，滴加丙烯醯氯 1.3 ml (16 mmol)，於 0°C 下冷卻至 1 小時後，於室溫下終夜攪拌，使結晶析出。接著去除溶劑，然後藉由再次結晶進行純化，以產率 54% 獲得流程中的產物 (2)。

將上述所得的產物 (2) 105 mg 溶解於甲醇 1 ml，於氮氣環境下添加 AIBM (偶氮二異丁腈) 1.64 mg，於 85°C 下終夜攪拌，使結晶析出。接著去除溶劑後，藉由再次結晶進行純化，而獲得流程中的產物 (3)。

接著，將此產物 (3) 150 mg 溶解於 THF (四氫呋喃) 5.0 ml 中，再於氮氣環境下添加 mCPBA (3-氯苯并過氧酸) 1.23 g，於 85°C 下終夜攪拌。去除溶劑後，藉由再次結晶將所得的結晶進行純化，藉此獲得流程中的產物 (4)。上述聚合物的分子量為 3000。

(電洞傳輸層的形成：氮氧醯胺的成膜)

以與實例 6 相同的材料、方法製作 PV10 膜 (膜 C)。

接著，將上述氮氧醯胺 19.8 mg 溶解於乳酸乙酯 0.66 ml 中，在承載有色素的 PV10 膜（膜 C）上進行滴劑鑄膜，而形成膜厚為 100 nm 的膜。

（元件的製作）

使用上述氮氧醯胺膜代替 PTNB 膜，除此以外，以與實例 6 相同的材料、方法製作光電元件。

[實例 8]

（加爾萬單體的合成）

按[化 38]所示的流程（順序）合成加爾萬單體及加爾萬聚合物。

在反應容器內投入 4-溴-2,6-二第三丁基苯酚（135.8 g；0.476 mol）、乙腈（270 ml），再於惰性氣體環境下，添加 N,O-雙(三甲基矽烷基)乙醯胺（BSA）（106.3 g；129.6 ml），於 70°C 下終夜攪拌，反應至結晶完全析出為止。將析出的白色結晶過濾並真空乾燥，然後藉由乙醇進行再次結晶而純化，藉此獲得流程中產物（1）所示的(4-溴-2,6-二第三丁基苯氧基)三甲基矽烷（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-2,6-二第三丁基苯氧基)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（200 ml）中，使用乾冰/甲醇將所製備的溶液冷卻至 -78°C。於此反應容器內的溶液中添加 1.58 M 的正丁基鋰/己烷溶液（15.8 ml；0.025 mol），在 78°C 的溫度下攪拌 30 分鐘而鋰化。然後在此溶液中添加 4-溴苯甲酸甲酯（1.08 g；0.005 mol、Mw：215.0、TCI）的四氫呋

喃 (75 ml) 溶液，然後在 -78°C ~ 室溫下終夜攪拌。藉此溶液從黃色變為淡黃色、表現陰離子產生的深藍色。反應後在反應容器內的溶液中添加飽和氯化銨水溶液直至溶液顏色完全變為黃色為止，然後用醚/水將此溶液分液萃取而獲得黃色黏稠液體狀產物。

接著，在反應容器內投入上述產物、THF (10 ml)、甲醇 (7.5 ml)、攪拌子，溶解後緩慢添加 10 N-HCl (1 ml ~ 2 ml) 直至反應容器內的溶液變為紅橙色為止，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 = 1/1) 的截留、利用己烷的再次結晶的各操作而進行純化，而獲得流程中產物 (2) 所示的(對溴苯基)氫加爾萬氧基 (2.86 g; 0.0049 mol) 的橙色結晶。

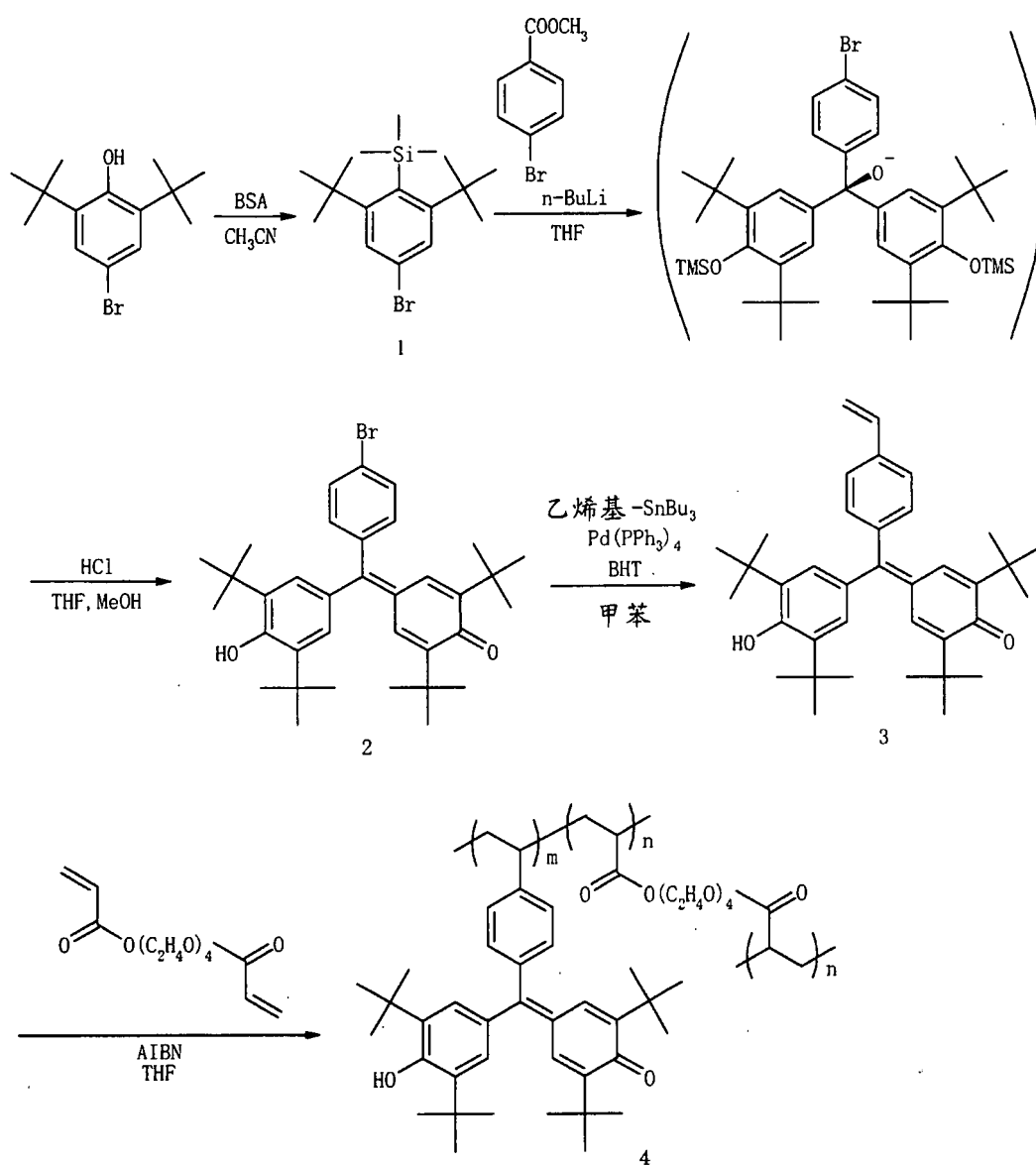
接著，在反應容器內將上述(對溴苯基)氫加爾萬氧基 (2.50 g; 4.33 mmol)，在惰性氣體環境下溶解於甲苯 (21.6 ml; 0.2 M)，於此溶液中快速添加 2,6-二第三丁基-對甲酚 (4.76 mg; 0.0216 mmol)、四(三苯基膦)鈀(0) (0.150 g; 0.130 mmol)、三正丁基乙烯基錫 (1.65 g; 5.20 mmol、Mw: 317.1、TCI)，於 100°C 下加熱攪拌 17 小時。

將由此而得的反應產物用醚/水進行分液萃取，並去除溶劑，然後藉由快速管柱層析法 (己烷/氯仿 = 1/3) 進行截留，再用己烷進行再次結晶而純化，藉此獲得流程中產物 (3) 所示的對氫加爾萬氧基苯乙烯 (1.54 g; 2.93 mmol) 的橙色微結晶。

(加爾萬單體的聚合)

將上述合成所得的加爾萬單體（對氫加爾萬氧基苯乙烯）1 g、四乙二醇二丙烯酸酯 57.7 mg、偶氮二異丁腈 15.1 mg 溶解於四氫呋喃 2 ml 後，進行氮氣置換，並回流一晚，藉此使加爾萬單體聚合，而獲得流程中產物（4）所示的加爾萬聚合物。上述加爾萬聚合物的分子量為 10000。

[化 38]



(電子傳輸層的形成：加爾萬聚合物的成膜)

準備厚度為 0.7 mm、薄片電阻為 $100 \Omega/\square$ 的導電性玻璃基板，來作為設有電極 2 的基材 1。此導電性玻璃基板由玻璃基板、積層於此玻璃基板的一面的含有摻雜氟的 SnO_2 的塗佈膜構成，上述玻璃基板成為第一基材 1，塗佈膜成為第一電極 2。

將上述加爾萬聚合物（流程中的產物（4））以 2 wt%（重量百分比）的比例溶解於氯苯中。以 2000 rpm 將此溶液旋塗於上述導電性玻璃基板的電極 2 上，在 60°C 、0.01 MPa 下乾燥 1 小時，藉此形成厚度為 60 nm 的加爾萬聚合物膜（電子傳輸層 3）。

將此加爾萬聚合物膜於增感色素（D131）的乙腈飽和溶液中浸漬 1 小時。

（元件的製作）

以與實例 6 相同的方法在加爾萬聚合物膜的表面形成 PTNB 膜並照射 UV 而形成電洞傳輸層 4。

接著，使用加爾萬膜代替 PV10 膜，除此以外，藉由與實例 6 相同的材料、方法製作光電元件。

[實例 9]

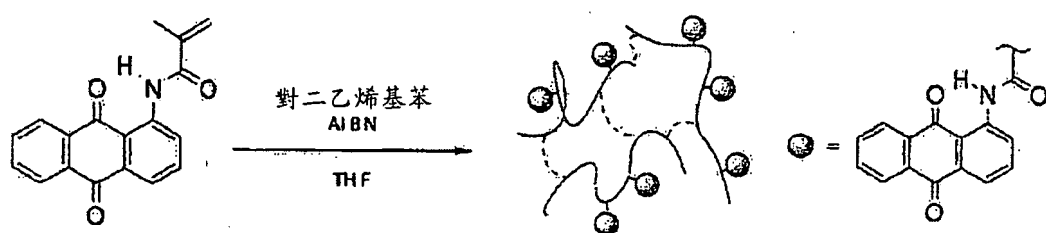
（醌聚合物的合成）

藉由[化 39]所示的反應合成[化 25]所示的醌聚合物。

首先，在氫氣環境下，在 10 ml 茄燒瓶中投入 1-甲基丙烯醯胺蒽醌 50 mg (0.172 mmol、1 eq)、二乙烯基苯 25 μl (0.172 mmol、1 eq)、AIBN(偶氮二異丁腈) 0.48 g (3.43

μmol 、 0.02 eq), 將該些成分溶解於 THF 1.72 ml 中後, 藉由氫氣去除溶劑中所溶存的氧氣。接著進行脫氣後, 在 70°C 下反應 48 小時。反應結束後, 利用甲醇產生沈澱物, 以 THF 進行索氏 (soxhlet) 清洗, 而獲得黃色固體的聚合物 37.3 mg。此聚合物的分子量為 4000。

[化 39]



(電子傳輸層的形成：醌聚合物的成膜)

使用 FTO 基板來作為基板 (第一基材 1 與第一電極 2), 將上述聚合物 10 mg 溶解於 N-甲基吡咯烷酮 0.1 g 中, 在 FTO 基板上以 1000 rpm 進行旋塗, 而製作厚度為 100 nm 的膜。

將此醌聚合物膜於使 D131 飽和溶解的乙腈溶液中浸漬 1 小時, 進行色素承載處理。

(元件的製作)

以與實例 6 相同的方法在醌聚合物膜的表面形成 PTNB 膜並照射 UV 而形成電洞傳輸層 4。

接著, 使用醌聚合物膜代替 PV10 膜, 除此以外, 以與實例 6 相同的材料、方法而製作光電元件。

[實例 10]

(電子傳輸層的形成)

以與實例 6 相同的方法形成電子傳輸層 3。即, 合成

PV10 (聚癸基紫原) 與 PV10-PSS 錯合物，在 FTO 基板上將該些成分成膜，並實施 D131 承載，而形成電子傳輸層 3。

(電洞傳輸層的形成)

以與實例 6 相同的方法合成降莖烯系交聯共聚物 (PTNB)。

接著，使用與形成有 PV10 膜的基板不同的另一片導電性玻璃基板 (FTO 基板)，來作為基板 (第一基材 1 與第一電極 2)，將在氯仿 0.132 ml 中溶解有 PTNB 19.8 mg、乳酸乙酯 0.66 ml、交聯劑 (BACTC) 1.98 mg 的溶液在此基板上進行滴劑鑄膜，而形成膜厚為 100 nm 的膜。

接著，藉由對上述膜照射 60 秒的 UV，而使 PTNB 交聯。

接著，將此膜於 D131 飽和乙腈溶液中浸漬 1 小時後，以乙腈清洗 5 分鐘而去除多餘色素。

(元件的製作)

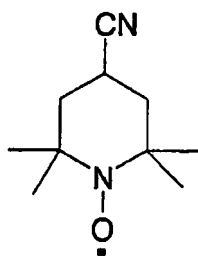
將設有承載了 D131 的 PV10 的導電性玻璃基板 (形成有電子傳輸層 3 的基板)、與設有承載了 D131 的 PTNB 的導電性玻璃基板 (形成有電洞傳輸層 4 的基板)，以 PV10 層與 PTNB 層相對向的方式進行配置，並於兩者間的外緣夾雜寬度為 1 mm、厚度為 50 μ m 的熱熔融性黏接劑 (杜邦公司製造、Bynel)。一邊加熱此熱熔融性黏接劑一邊將上述二片導電性玻璃基板朝厚度方向加壓，藉此經由熱熔融性黏接劑將二片導電性玻璃基板接合。另外，熱熔融性黏接劑是以殘留成為電解液注入口的空隙的方式預先配置。

接著，從上述注入口填充電解液。上述電解液是使用含有 0.1 M 的甲基紫原、0.01 M 的化學式[化 40]的化合物、0.1 M 的 LiClO_4 的水溶液。

接著，在上述電解液注入口塗佈 UV 硬化性樹脂後，照射 UV 光而使上述 UV 硬化性樹脂硬化，藉此將上述注入口填埋。

根據以上所述而製作光電元件。

[化 40]



[實例 11]

(電子傳輸層的形成)

以與實例 6 相同的方法形成電子傳輸層 3。即合成 PV10 (聚癸基紫原) 與 PV10-PSS 錯合物，在 FTO 基板上將該些成分成膜，並實施 D131 承載而形成電子傳輸層 3。

(電洞傳輸層的形成)

使用[化 41]所示的 K19 色素代替 D131，除此以外，以與實例 10 相同的方法形成電洞傳輸層。

即，以與實例 10 相同的方法將降苝烯系交聯共聚物 (PTNB) 成膜，並照射 UV 而形成電洞傳輸層。

接著，將此膜於[化 41]所示的 K19 色素的飽和乙腈溶液中浸漬 1 小時後，用乙腈清洗 5 分鐘而去除多餘色素。

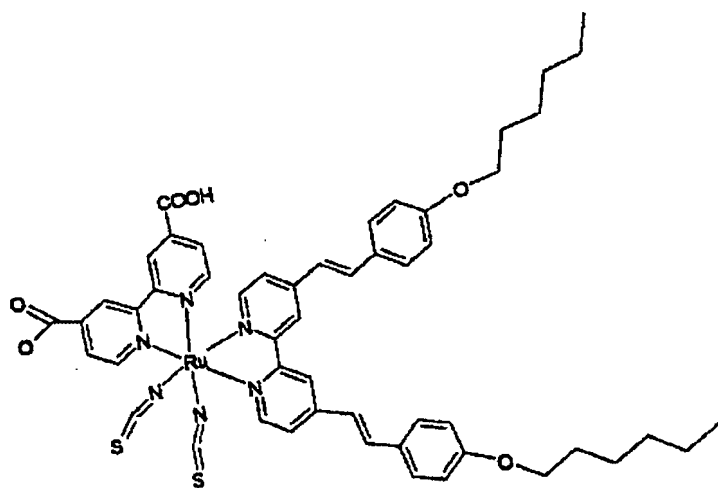
(元件的製作)

使用含有 0.1 M 的甲基紫原、0.01 M 的化學式[化 40]的化合物、0.1 M 的 LiClO_4 的水溶液，來作為電解液，除此以外，以與實例 10 相同的方法而製作元件。

即，將設有承載了 D131 的 PV10 的導電性玻璃基板(形成有電子傳輸層 3 的基板)、與設有承載了 K19 的 PTNB 的導電性玻璃基板(形成有電洞傳輸層 4 的基板)，以 PV10 層與 PTNB 層相對向的方式進行配置，並夾雜熱熔融性黏接劑，一邊加熱黏接劑一邊朝厚度方向加壓，藉此進行接合。接著，從注入口填充上述電解液，藉由 UV 硬化性樹脂將注入口填埋。

根據以上所述而製作光電元件。

[化 41]



[比較例 2]

(元件的製作)

製作與實例 8 中的電子傳輸層同樣的經 D131 飽和溶液處理的加爾萬聚合物膜。

接著，將氯鉑酸以濃度為 5 mM 的方式溶解於異丙醇中，將所得的溶液旋塗於導電性玻璃基板的塗佈膜上後，在 400°C 下煅燒 30 分鐘，藉此形成成為對的第二電極 5。

將設有上述加爾萬聚合物膜的基板與第二電極 5 藉由與實例 10 相同的方法進行接合，並注入電解液。其中，電解液是使用含有 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 1 M、增感色素 (D131) 2 mM、LiTFSI 0.5 M、N-甲基苯并咪唑 1.6 M 的濃度的乙腈溶液。

即，將設有加爾萬聚合物膜的導電性玻璃基板、與設有第二電極 5 的導電性玻璃基板，以加爾萬聚合物膜與第二電極 5 相對向的方式進行配置，並夾雜熱熔融性黏接劑，一邊加熱黏接劑一邊加壓，藉此進行接合。接著，從注入口填充上述電解液，藉由 UV 硬化性樹脂將注入口填埋。

根據以上所述而製作光電元件。

[評價試驗]

一邊對實例 6~11 及比較例 2 中所得的光電元件的俯視面積為 1 cm² 的區域照射 200 勒克司的光，一邊藉由使用 Keithley 2400 source meter (Keithley 公司製造的 2400 型通用電源電錶) 的 IV 測定，而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 (快速啟動型螢光燈 FLR20S•W/M、松下股份有限公司製造)，在 25°C 環境下進行測定。並且，在光電轉換部 1 cm² 受光的條件下評價光電元件。其結果示於下述表 2。

[表 2]

	開放電壓	短路電流值
實例 6	850 mV	1.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 7	840 mV	1.4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 8	800 mV	1.9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 9	800 mV	1.3 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 11	650 mV	3.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
實例 12	690 mV	2.8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
比較例 2	510 mV	1.0 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$

此處，在實例 6～11 的光電元件中，有機化合物含有電解液而形成凝膠層 6、7，電解液並非以流動性高的狀態存在。另一方面，比較例 1 的光電元件中電解液以具有流動性的狀態存在。因此確認，實例 6～11 的光電元件與比較例 2 相比發生液漏的擔憂較少。

根據以上結果可確認，藉由利用電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 構成凝膠層 6、7，而不會發生液漏，具有足夠寬廣的界面，可獲得優異的光電轉換效率。若使用上述光電元件，則可構成高輸出的色素增感型太陽電池。

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 是表示本發明的實施形態之一例的概略剖面圖。

圖 2 是表示本發明的實施形態的其他例的概略剖面圖。

圖 3 是表示對實例 1 中所得的光電元件照射光，接著進行遮光時的開放電壓的變化的測定結果的圖表。

圖 4 是表示對比較例 1 中所得的光電元件照射光，接著進行遮光時的開放電壓的變化的測定結果的圖表。

【主要元件符號說明】

- 1、8：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：第一凝膠層
- 7：第二凝膠層

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：99125376

※ 申請日期：99.7.30

※IPC 分類：H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

光電元件

PHOTOELECTRIC DEVICE

二、中文發明摘要：

提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性與足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液。上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物。上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化。上述有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

三、英文發明摘要：

A photoelectric device having excellent conversion efficiency is provided, including a hole transport layer with excellent hole transport characteristics and sufficiently wide reaction interface. The photoelectric device includes a pair of electrodes, an electron transport layer and a hole transport layer intervening between the pair of electrodes, and an

electrolyte solution. The hole transport layer includes a first organic compound having a redox portion capable of implementing redox reaction repeatedly. The electrolyte solution stabilizes a reducing condition of the redox portion. A first gel layer is composed of the organic compound and the electrolyte solution.

七、申請專利範圍：

1. 一種光電元件，其包括：

一對電極；

電子傳輸層及電洞傳輸層，夾持在所述電極之間；以及

電解質溶液，

上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物，

上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化，

上述有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其包括存在於上述第一凝膠層內的增感色素。

3. 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含有氮氧自由基聚合物。

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含有選自由紫原衍生物、苯氧基衍生物及醌衍生物所組成群組中的至少一種化合物。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述的光電元件，其中照射 5 分鐘 200 勒克司的光的時間點的開放電壓 A (V)、與在此時間點遮光後經過 5 分鐘的時間點的開放電壓 B (V) 滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

6. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其中上述

電子傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第二有機化合物；

上述第二有機化合物與上述電解質溶液構成第二凝膠層；

上述電子傳輸層的氧化還原電位比上述電洞傳輸層的氧化還原電位高。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的光電元件，其包括與上述電子傳輸層及上述電洞傳輸層中任意一種層或兩種層進行電子授受反應的增感色素。

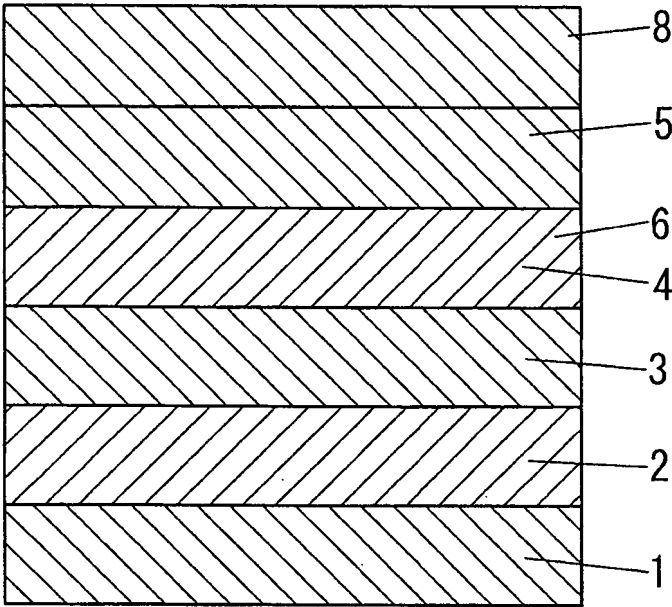


圖 1

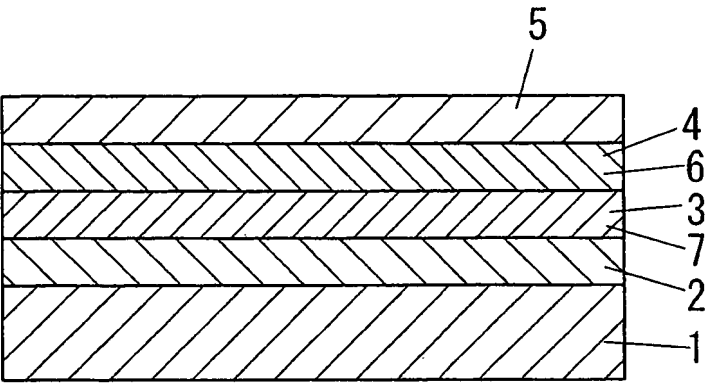


圖 2

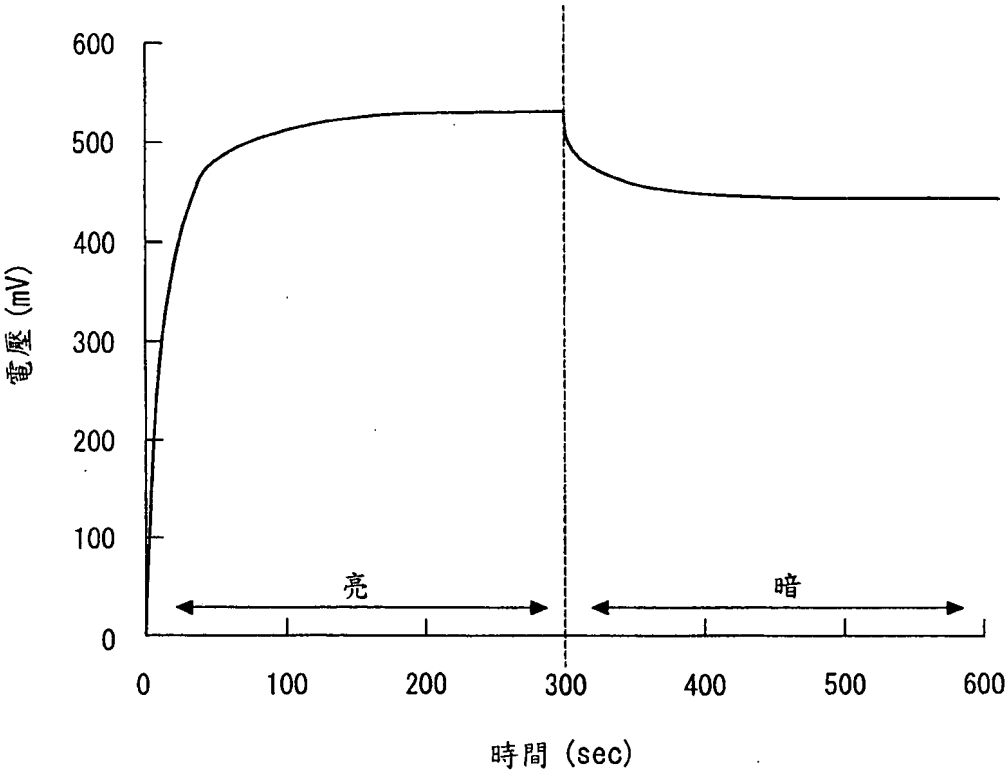


圖 3

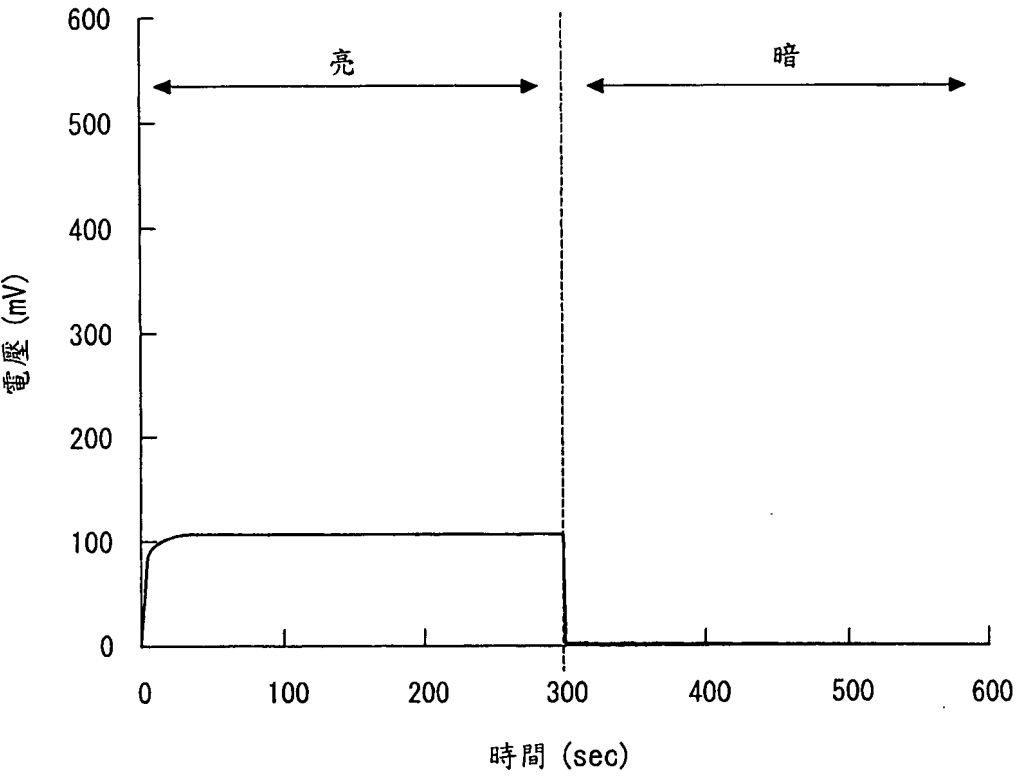


圖 4

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、8：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：第一凝膠層

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。

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：99125376

※申請日期：99.7.30

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

光電元件

PHOTOELECTRIC DEVICE

二、中文發明摘要：

提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性與足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液。上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物。上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化。上述第一有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

三、英文發明摘要：

A photoelectric device having excellent conversion efficiency is provided, including a hole transport layer with excellent hole transport characteristics and sufficiently wide reaction interface. The photoelectric device includes a pair of electrodes, an electron transport layer and a hole transport layer intervening between the pair of electrodes, and an

分子（受體（acceptor））進行化學鍵結而得的結構體在基板上形成薄膜（參照非專利文獻 1）。

但是現狀是，在上述各文獻中所報告的電洞傳輸層並不同時具有充分的電洞傳輸特性、以及用以發揮出作為電洞傳輸層的作用的充分的界面面積，因而期待具有更優異的電洞傳輸特性以及足夠寬廣的界面的電洞傳輸層。

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利申請公開號 2009-088045

[專利文獻 2]日本專利申請公開號 2009-065216

[專利文獻 3]日本專利申請公開號 2009-054936

[非專利文獻]

[非專利文獻 1]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，41 頁

【發明內容】

本發明是鑒於上述先前技術而完成的，目的在於提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性以及足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。

本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液；上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物；上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化；上述第一有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

本發明的光電元件可包括存在於上述第一凝膠層內的增感色素。

本發明的光電元件中，上述電洞傳輸層可含有氮氧自由基聚合物（nitroxy radical polymer）。

本發明的光電元件中，上述電子傳輸層可含有選自由紫原（viologen）衍生物、苯氧基（phenoxyl）衍生物及醌（quinone）衍生物所組成群組中的至少一種化合物。

本發明的光電元件中，照射 5 分鐘 200 勒克司（lux）光的時間點的開放電壓 A（V）、與在此時間點遮光後經過 5 分鐘的時間點的開放電壓 B（V）可滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

本發明的光電元件中，上述電子傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第二有機化合物；所述第二有機化合物與上述電解質溶液構成第二凝膠層；上述電子傳輸層的氧化還原電位可比上述電洞傳輸層的氧化還原電位高。

本發明的光電元件可包括與上述電子傳輸層及上述電洞傳輸層中任意一種層或兩種層進行電子授受反應的增感色素。

根據本發明，可提高電洞傳輸層的電洞傳輸特性，並且使反應界面變寬廣，從而提高光電元件的轉換效率。

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

【實施方式】

本發明的一個實施形態中，光電元件是在一對電極

凝膠乾燥體是指藉由使第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 乾燥而得的凝膠乾燥體。所謂使第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 乾燥，是指將第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 中所內含的溶液去除，特別是將溶劑去除。使第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 乾燥的方法可列舉：在加熱、真空環境中，從第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 去除溶液或溶劑的方法；或利用其他溶劑將第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 所內含的溶液或溶劑去除的方法等。另外，利用其他溶劑將第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 所內含的溶液或溶劑去除時，選擇與所內含的溶液或溶劑的親和性高、且在加熱、真空環境中容易去除的溶劑，如此會產生有效地去除第一凝膠層 6 或第二凝膠層 7 所內含的溶液或溶劑的去除效果。

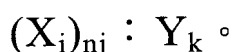
第一凝膠層 6 的膨潤度較佳為 110%~3000%，若為 150%~500%則更佳。若此膨潤度為 110%以上、特別是 150%以上，則凝膠層 6 中的電解質分量變得足夠多，而使氧化還原部的穩定化的程度變大；並且，若此膨潤度為 3000%以下、特別是 500%以下，則第一凝膠層 6 中的氧化還原部的密度變得足夠大，而使電洞傳輸層 4 發揮出非常優異的電洞傳輸能力，藉此使光電元件的特性進一步提高。

具有氧化還原部與凝膠部位的第一有機化合物既可為低分子體，亦可為高分子體。在第一有機化合物為低分子體時，第一有機化合物可使用經由氫鍵等形成所謂低分子凝膠的有機化合物。並且，在第一有機化合物為高分子體時，若第一有機化合物為數量平均分子量為 1000 以上的有

機化合物，則能自發地表現凝膠化的功能，因此較佳。為高分子體時的第一有機化合物的分子量的上限並無特別限制，較佳為 100 萬以下。並且，第一凝膠層 6 的凝膠的狀態較佳為例如蒟蒻狀、或如離子交換膜般的外觀形狀，並無特別限制。

並且，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相同電荷的氧化還原系構成物質。

如上所述的在一分子中具有氧化還原部與凝膠部位的第一有機化合物例如以如下通式表示：



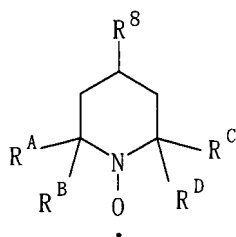
$(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 表示凝膠部位， X_i 表示形成凝膠部位的化合物的單體。凝膠部位可由聚合物骨架構成。單體的聚合度 n 較佳為 $n=1\sim 10$ 萬的範圍。 Y 表示與 X 鍵結的氧化還原部。 j 、 k 分別為表示 1 分子中所含的 $(X_i)_n$ 、 Y 的數量的任意整數，均較佳為 $1\sim 10$ 萬的範圍。氧化還原部 Y 可與構成凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 的聚合物骨架的任意部位鍵結。氧化還原部 Y 可包含種類不同的材料（原子團），此時就電子交換反應的觀點而言，較佳為氧化還原電位接近的材料（原子團）。

在一分子中具有氧化還原部與凝膠部位並構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物，可列舉具有不成對電子的化學物種（chemical species）、即具有自由基的化合物（穩定自由基化合物）等。穩定自由基化合物較佳為在分子中具有

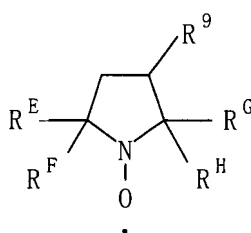
[化 3]~[化 4]中，取代基 $R^4 \sim R^7$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。[化 5]中， n^3 為 2 以上的整數。

並且，氮氧自由基化合物的具體例可列舉：下述[化 6]所示的具有哌啶氧（piperidinoxy）環的穩定自由基化合物、[化 7]所示的具有吡咯烷氧環（pyrrolidinoxy ring）的穩定自由基化合物、[化 8]所示的具有吡咯啉氧環（pyrrolinoxy ring）的穩定自由基化合物、[化 9]所示的具有硝酮氮氧（nitronyl nitroxide）結構的穩定自由基化合物等。

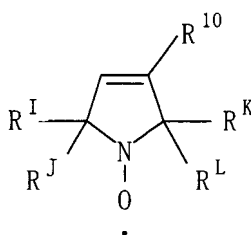
[化 6]



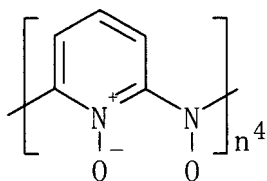
[化 7]



[化 8]



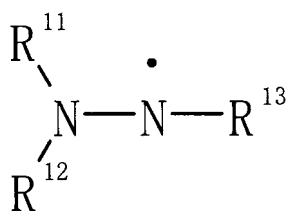
[化 9]



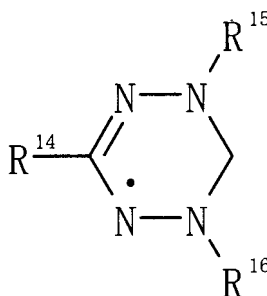
[化 6]~[化 8]中， $R^8 \sim R^{10}$ 及 $R^A \sim R^L$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。並且，[化 9]中， n^4 為 2 以上的整數。

並且，上述氮氧自由基化合物的具體例可列舉：下述 [化 10]所示的具有三價肼基的自由基化合物、[化 11]所示的具有三價的綠脘肼（verdazyl）基的自由基化合物、[化 12]所示的具有胺基三嗪（amino triazine）結構的自由基化合物等。

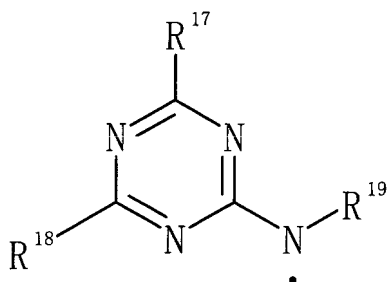
[化 10]



[化 11]



[化 12]



[化 10]~[化 12]中， $R^{11} \sim R^{19}$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。

以上[化 1]~[化 12]所示的有機高分子化合物的穩定性優異，其結果是在光電轉換元件或蓄能元件中可穩定使用。因此，若使用[化 1]~[化 12]的有機高分子化合物，則可容易獲得穩定性優異且響應速度優異的光電元件。

並且，較佳為使用在室溫下成為固體狀態的穩定自由基。此時，自由基化合物與電子傳輸層 3 的接觸得到穩定保持，可抑制自由基化合物與其他化學物質的副反應或因熔融、擴散所引起的改變、劣化。其結果是獲得穩定性優異的光電元件。

並且，較佳為使用含有具有不成對電子的化學物種的聚合物、即具有自由基的聚合化合物等，特佳為使用在分子中具有氮氧化物（NO•）的氮氧自由基聚合化合物。

高分子體的有機化合物的較佳例可列舉：下述[化 13]~[化 16]所示的化合物（氮氧自由基聚合物）。

另外，[化 13]~[化 16]為：

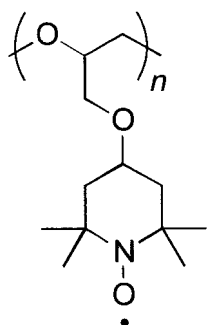
[化 13] PTGE：聚(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基縮水甘油醚) (Poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl glycidyl ether), Poly(TEMPO glycidyl ether))

[化 14] PTNB：聚(TEMPO 降莖烯) (Poly(TEMPO norbornene))

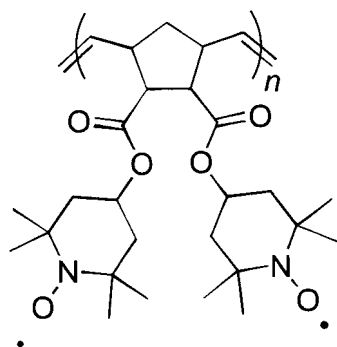
[化 15] PTAm：聚(TEMPO 丙烯醯胺) (Poly(TEMPO acrylamide))

[化 16] PPGE：聚(2,2,5,5-四甲基吡咯啉-1-氧基縮水甘油醚) (Poly(2,2,5,5-tetramethylpyrrolidine-1-oxyl glycidyl ether), Poly(PROXYL glycidyl ether))。

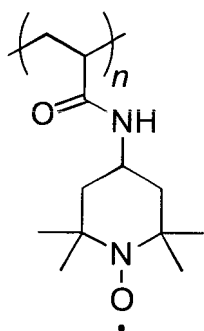
[化 13]



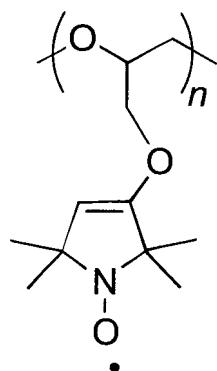
[化 14]



[化 15]



[化 16]



[化 13]~[化 16]中的 n 表示單體的聚合度，較佳為 1 ~10 萬的範圍。

具有上述氧化還原部與聚合物骨架的第一有機化合物，藉由在聚合物骨架之間含有電解質溶液進行膨潤而形成第一凝膠層 6。如此藉由在電洞傳輸層 4 中含有電解質溶液，而利用氧化還原部的氧化還原反應而形成的離子狀態會由電解質溶液中的相對離子來補償，從而使氧化還原部穩定化。

電解質溶液包含電解質與溶劑即可。電解質可列舉支持鹽、以及由氧化體與還原體構成的氧化還原系構成物質，可為該些成分中的任意一種，亦可為兩種。支持鹽（支

持電解質) 例如可列舉: 過氯酸四丁基銨、六氟化磷酸四乙基銨、咪唑鎘鹽或吡啶鎘鹽等銨鹽, 過氯酸鋰或四氟化硼酸鉀等鹼金屬鹽等。氧化還原系構成物質是指在氧化還原反應中以可逆性氧化體及還原體的形態存在的物質, 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)-鉈離子(I)、汞離子(II)-汞離子(I)、釷離子(III)-釷離子(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)、釩離子(III)-釩離子(II)、錳酸離子-高錳酸離子等, 但並不限定於該些氧化還原系構成物質。

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來作為構成電解質溶液的溶劑, 第一有機化合物的氧化還原部的還原狀態會穩定化, 並且會更加穩定地傳輸電洞。溶劑可使用水性溶劑及有機溶劑中的任意一種, 但為使氧化還原部更加穩定化, 較佳為離子傳導性優異的有機溶劑。此種離子傳導性優異的有機溶劑例如可列舉: 碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物, 乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁內酯等酯化合物, 二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧代矽烷、四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃等醚化合物, 3-甲基-2-噁唑啉酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物, 乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物, 環丁砜、二甲

基亞砷、二甲基甲醯胺等非質子性極性化合物等。該些溶劑分別可單獨使用，亦可併用二種以上。並且，特別是將光電元件形成為光電轉換元件時，就使此太陽電池輸出特性提高的觀點而言，溶劑較佳為碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物， γ -丁內酯，3-甲基-2-噁唑啉酮（3-methyl-2-oxazolidinone）、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物，乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物等。

並且，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會得到特別地提高。且離子液體無揮發性，阻燃性高，因此穩定性優異。離子液體可使用公知的所有離子性液體，例如可列舉：1-乙基-3-甲基咪唑鎢四氰基硼酸鹽（1-ethyl-3-methyl imidazolium tetracyanoborate）等咪唑鎢系、吡啶系、脂環式胺系、脂肪族胺系、偶氮鎢胺系的離子性液體，或歐州專利第 718288 號說明書、國際公開 WO95/18456 號手冊、電化學第 65 卷 11 號 923 頁（1997 年）、J. Electrochem. Soc. 143 卷 10 號 3099 頁（1996 年）、Inorg. Chem. 35 卷 1168 頁（1996 年）中記載的離子液體。

由具有如上所述的氧化還原部的第一有機化合物與電解質溶液構成的第一凝膠層 6 設置在第一電極 2 的表面上，而形成電洞傳輸層 4。

就維持良好的電子傳輸性的觀點而言，電洞傳輸層 4 的厚度較佳為 10 nm～10 μ m 的範圍，若電洞傳輸層 4 的

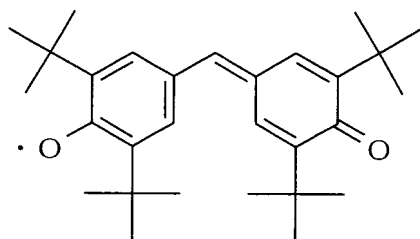
厚度為 100 nm~100 μ m 的範圍則特佳。若為此厚度，則以更高水平同時實現電洞傳輸層 4 的電洞傳輸特性的提高與界面的大面積化。

在第一電極 2 的表面上設置電洞傳輸層 4 時，例如採用以下適當的方法：藉由濺鍍法或蒸鍍法等真空製程，在電極 2 的表面上堆積第一有機化合物的方法等。特別是在第一電極 2 上塗佈含有第一有機化合物的溶液等的濕式形成方法，由於是更簡便且低成本的製法，因此較佳。在電洞傳輸層 4 由數量平均分子量為 1000 以上的所謂高分子體的第一有機化合物形成時，就成形性的觀點而言，特佳為濕式形成方法。濕式形成方法的製程可列舉：旋塗法、滴加液滴並乾燥的滴劑鑄膜法（drop-casting method）、網版印刷或凹版印刷等印刷法等。

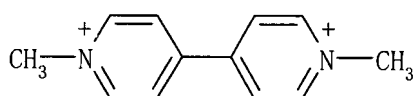
本實施形態中的增感色素可使用公知的材料。此增感色素例如可列舉：9-苯基二苯并呋喃系色素、香豆素（coumarin）系色素、吡啶（acridine）系色素、三苯基甲烷系色素、四苯基甲烷系色素、醌系色素、偶氮系色素、靛藍（indigo）系色素、花青（cyanine）系色素、部花青素（merocyanine）系色素、二苯并呋喃系色素等。或 $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 型的順二水二聯吡啶鈦錯合物（此處，L 表示 4,4'-二羧基-2,2'-聯吡啶。）、或三聯吡啶鈦（ RuL_3 ）、二聯吡啶鈦（ RuL_2 ）、三聯吡啶鐵（ OsL_3 ）、二聯吡啶鐵（ OsL_2 ）等型的過渡金屬錯合物，或四(4-羧基苯基)卟啉鋅，六氰化鐵錯合物，酞青素等。並且，例如亦可列舉如位於「FPD、

(galvinohydroxy) 自由基等苯氧基衍生物、[化 19]所示的甲基紫原等紫原衍生物、[化 20]的 (a) 及 (b) 所示的醯亞胺衍生物、[化 21]所示的醌衍生物等。此時，因電荷分離而生成的電子藉由非常迅速的電子移動反應而被效率佳地傳輸至電極，藉此使光電元件的光電轉換效率得到提高。

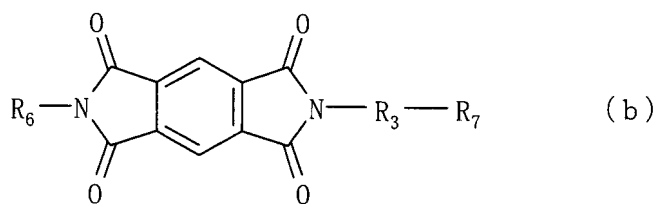
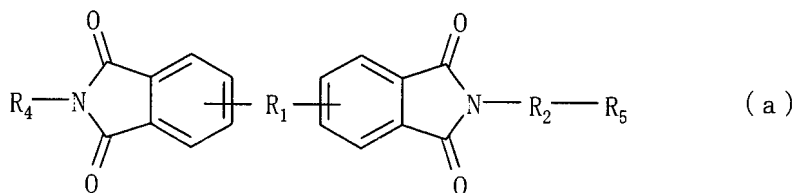
[化 18]



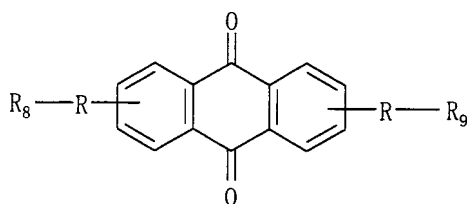
[化 19]



[化 20]



[化 21]



[化 20] (a) (b) 及[化 21]中，R 及 $R_1 \sim R_3$ 分別獨立指伸苯基等芳香族基，伸烷基、烷基醚等脂肪族鏈，醚基。取代基 $R_4 \sim R_9$ 分別獨立為氫原子、經取代或未經取代的脂肪族或芳香族的 C1~C30 的烴基、鹵素基、羥基、硝基、亞硝基、氰基、烷氧基、芳氧基或醯基。

電解質溶液中的電子傳輸材料的濃度較佳為 0.05 mM ~ 5 M，若為 0.005 M ~ 0.1 M 則更佳。

製作光電元件時，例如利用濕式法等，在設置於第二基材 8 上的第二電極 5 上積層第一有機化合物，而在第二電極 5 上固定形成電洞傳輸層 4。在此電洞傳輸層 4 上配置電子傳輸層 3、第一電極 2。在電子傳輸層 3 由電解質溶液構成時，例如在利用密封材料將設置於第一基材 1 上的第一電極 2 與設置於第二基材 8 上的電洞傳輸層 4 間密封的狀態下，在此電洞傳輸層 4 與第一電極 2 間的間隙填充電解質溶液，藉此形成電子傳輸層 3。此時電解質溶液的一部分滲透至電洞傳輸層 4 中，並且構成此電洞傳輸層 4 的第一有機化合物膨潤，藉此形成第一凝膠層 6。

以如上說明之方式構成的光電元件發揮出作為光電轉換元件的功能。在此光電轉換元件中，若自第二基材 8 側通過第二電極 5 或自第一基材 1 側通過第一電極 2 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，經第一電極 2 而被取出至外部，並且增感色素中的電洞自電洞傳輸層 4 經第二電極 5 被取出至外部。

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，朝向此光電元件的光被遮斷時的開放電壓維持率較高。至於開放電壓維持率，在將對光電元件照射 300 秒 200 勒克司的光的時間點的光電元件的開放電壓設為 A (V)，將在上述時間點將對光電元件照射的光遮斷並維持此狀態 5 分鐘的時間點的光電元件的開放電壓設為 B (V) 時，以 B 相對於 A 的百分率 ($(B/A) \times 100 (\%)$) 來表示。本實施形態的光電元件亦可實現開放電壓維持率達到 10% 以上。即上述 A 及 B 亦可滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

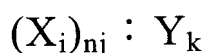
推測其原因是：在本實施形態中抑制電洞傳輸層 4 所保持的電洞向媒介物 (mediator) (形成電子傳輸層的電子傳輸材料) 移動。若將此種蓄電性高的光電元件用作電源，則可抑制因光照射的有無而引起的電力供給不穩定。

在本實施形態中，構成電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的有機化合物的分子內的一部分可具有能反覆氧化還原的氧化還原部，並且其他部分可具有含有電解質溶液進行膨潤而成為凝膠的部位 (凝膠部位)。即，不僅可由有機化合物 (第一有機化合物) 構成電洞傳輸層，可由此第一有機化合物與電解質溶液構成第一凝膠層 6，而且如圖 2 所示般，可由有機化合物 (第二有機化合物) 構成電子傳輸層 3，可由此第二有機化合物與電解質溶液構成第二凝膠層 7。

在圖 2 中，在第一基材 1 上形成包含由氧化銦或氧化

錫、氧化鋅等構成的透明導電性氧化物層的第一電極 2 時，例如可藉由濺鍍法或蒸鍍法等真空製程，在包含玻璃或樹脂等的透光性第一基材 1 上形成第一電極 2；亦可藉由旋塗法、噴霧法、網版印刷等濕式法形成第一電極 2。另外，亦可在第二電極 5 的與電洞傳輸層 4 相對側的表面上形成如上述第一基材 1 般的第二基材。此時，可與第一電極 2 同樣地於第二基材上形成第二電極 5。

如上所述的一分子中具有氧化還原部與凝膠部位的第二有機化合物與第一有機化合物同樣，例如以如下通式表示。



$(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 表示凝膠部位， X_i 表示形成凝膠部位的化合物的單體。凝膠部位可由聚合物骨架構成。單體的聚合度 n 較佳為 $n=1\sim 10$ 萬的範圍。 Y 表示與 X 鍵結的氧化還原部。 j 、 k 分別為表示 1 分子中所含的 $(X_i)_n$ 、 Y 的數量的任意整數，均較佳為 $1\sim 10$ 萬的範圍。氧化還原部 Y 可與構成凝膠部位 $(X_i)_n$ 及 $(X_i)_{nj}$ 的聚合物骨架的任意部位鍵結。氧化還原部 Y 可包含種類不同的材料（原子團），此時就電子交換反應的觀點而言，較佳為氧化還原電位接近的材料（原子團）。

一分子中具有氧化還原部與凝膠部位、且發揮出作為電子傳輸層 3 的功能的第二有機化合物可列舉：具有醌類進行化學鍵結而構成的醌衍生物骨架的聚合物、具有含有

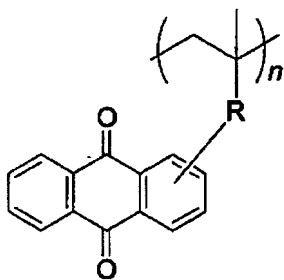
醯亞胺的醯亞胺衍生物骨架的聚合物、具有含有苯氧基的苯氧基衍生物骨架的聚合物、具有含有紫原的紫原衍生物骨架的聚合物等。該些有機化合物中，各聚合物骨架成為凝膠部位，醯衍生物骨架、醯亞胺衍生物骨架、苯氧基衍生物骨架、紫原衍生物骨架分別成為氧化還原部。

上述有機化合物中，具有醯類進行化學鍵結的醯衍生物骨架的聚合物例可列舉：具有下述[化 22]～[化 25]所示的化學結構的化合物。[化 22]～[化 25]中，R 表示：亞甲基、伸乙基、丙烷-1,3-二基、亞乙基、丙烷-2,2-二基、烷烴二基、亞苺基、伸丙基、亞乙烯基、丙烯-1,3-二基、丁-1-烯-1,4-二基等飽和或不飽和烴類；環己烷二基、環己烯二基、環己二烯二基、伸苯基、伸萘基、伸聯苯基等環狀烴類；乙二醯基、丙二醯基、丁二醯基、戊二醯基、己二醯基、烷烴二醯基、癸二醯基、反丁烯二醯基、順丁烯二醯基、鄰苯二甲醯基、間苯二甲醯基、對苯二甲醯基等酮基、二價醯基；氧基、氧基亞甲基氧基、氧羰基等醚、酯類；硫烷二基（sulfanediyl）、硫烷基（sulfanyl）、磺醯基（sulfonyl）等含硫的基團；亞胺基、氮基（nitrilo）、伸肼基（hydrazo）、偶氮基、次偶氮基（azino）、重氮胺基、亞脲基（urylene）、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；或將該些基團的末端進行取代的基團或複合的基團。

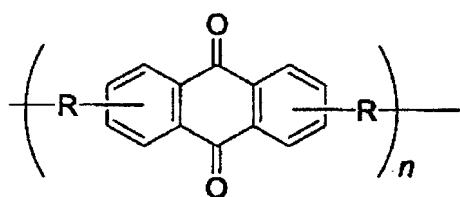
[化 22]是蒽醌（anthraquinone）在聚合物主鏈上進行化學鍵結而構成的有機化合物的例子。[化 23]是蒽醌以重

複單元的形式併入至聚合物主鏈而構成的有機化合物的例子。
 [化 24]是蒽醌成為交聯單元的有機化合物的例子。
 [化 25]是具有與氧原子形成分子內氫鍵的供質子性基的蒽醌的例子。

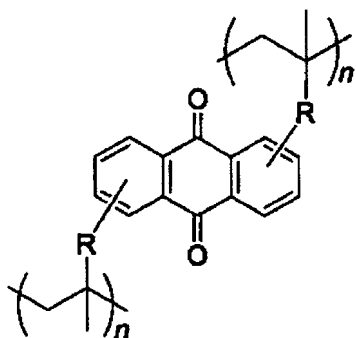
[化 22]



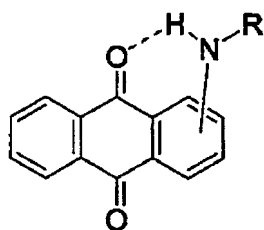
[化 23]



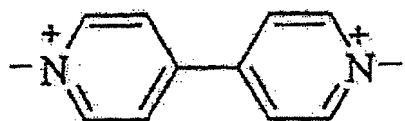
[化 24]



[化 25]



[化 32]



另外，[化 22]～[化 24]、[化 26]～[化 28]、[化 30]及[化 31]中的 m、n 表示單體的聚合度，分別較佳為 1～10 萬的範圍。

如上所述，具有上述氧化還原部與聚合物骨架的有機化合物，藉由在聚合物骨架之間含有電解質溶液進行膨潤而形成凝膠層 6。如此藉由在電子傳輸層 3 中含有電解質溶液，而利用氧化還原部的氧化還原反應而形成的離子狀態會由電解質溶液中的相對離子進行補償，而使氧化還原部穩定化。

光電元件中，電子傳輸層 3 是以氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高的方式構成。即，設置了電子傳輸層 3 的電極 2 的電位比設置了電洞傳輸層 4 的電極 5 的電位高，藉此可實現光電元件的高輸出。另外，若改變觀點，則可以說電洞傳輸層 4 的氧化還原電位比電子傳輸層 3 低。

構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物及構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物具有氧化還原部與凝膠部位時，在以電子傳輸層 3 的氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高的方式構成時，構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物的氧化還原電位比構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物的氧化還原電位高。反之，構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物的氧化還原電位比構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物的氧化還

原電位低。如此藉由在各層的有機化合物間存在氧化還原電位差，二個凝膠層中的一個凝膠層可發揮出作為電子傳輸層 3 的功能，另一個層可發揮出作為電洞傳輸層 4 的功能。並且，構成電子傳輸層 3 的凝膠層 6 發揮出近似於 n 型半導體的功能，譬如可說是成為 n 凝膠（n 型凝膠層）。另一方面，構成電洞傳輸層 4 的凝膠層 7 發揮出近似於 p 型半導體的功能，譬如可說是成為 p 凝膠（p 型凝膠層）。即，此時光電元件是由 n 凝膠與 p 凝膠構成的凝膠狀體夾持在電極 2、5 間而構成的元件。

電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 的電位差（電子傳輸層 3 的氧化還原電位比電洞傳輸層 4 高的電位差），是藉由電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 由上述的有機化合物構成而獲得。即，上述所說明的構成電子傳輸層 3 的第二有機化合物，與上述所說明的構成電洞傳輸層 4 的第一有機化合物相比，氧化還原電位較高。

電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 的電位差較佳為 200 mV 以上 2000 mV 以下。若此電位差小於 200 mV，則有難以獲得光電元件的高開放電壓且難以產生高輸出的擔憂。並且，若此電位差超過 2000 mV，則有以下擔憂：在光電元件中能用於光電轉換的光能量變大，而僅短波長區域的光用於光電轉換，因而難以獲得較高輸出。

至於電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 的厚度，就維持良好的電子或電洞的傳輸性的觀點而言，較佳為分別為 10 nm~10 μm 的範圍，若為 100 nm~100 μm 的範圍，則特

釩離子(II)、錳酸離子-高錳酸離子等，但並不限定於該些氧化還原系構成物質。此種氧化還原系構成物質區別於電子傳輸層 3 及電洞傳輸層 4 內的氧化還原部而發揮功能。

如上所述，存在電解質溶液層時，即在電子傳輸層 3 與電洞傳輸層 4 間存在不構成第一凝膠層 6 及第二凝膠層 7 的電解質溶液層時，此電解質溶液層可藉由高分子基質(matrix)保持。用作高分子基質的聚偏二氟乙烯系高分子化合物可列舉：偏二氟乙烯的均聚物、或偏二氟乙烯與其他聚合性單體的共聚物，較佳為可列舉偏二氟乙烯與自由基聚合性單體的共聚物。與偏二氟乙烯共聚合的其他聚合性單體（以下稱為共聚合性單體。）具體可例示：六氟丙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、乙烯、丙烯、丙烯腈、偏二氯乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等。

構成電解質溶液的溶劑例如包含水、有機溶劑、離子液體中的至少一種。

若使用水或有機溶劑作為電解質溶液的溶劑，則可使有機化合物的氧化還原部的還原狀態或氧化狀態穩定化，並更穩定地傳輸電子或電洞。溶劑可使用水性溶劑及有機溶劑中的任意一種，為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。此種有機溶劑例如可列舉：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙基酯、碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物，乙酸甲酯、丙酸甲酯、 γ -丁內酯等酯化合物，二乙基醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧代矽烷、四氫呋喃、2-甲基-四氫呋喃

等醚化合物，3-甲基-2-噁唑啉酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物，乙腈、甲氧基乙腈、丙腈等腈化合物，環丁砜、二甲基亞砜、二甲基甲醯胺等非質子性極性化合物等。該些溶劑可分別單獨使用，亦可將二種以上溶劑混合而併用。特別是將光電元件構成為光電轉換元件時，就使此太陽電池輸出特性提高的觀點而言，較佳為溶劑為碳酸乙二酯、碳酸丙二酯等碳酸酯化合物， γ -丁內酯，3-甲基-2-噁唑啉酮 (3-methyl-2-oxazolidinone)、2-甲基吡咯烷酮等雜環化合物，乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、3-甲氧基丙腈、戊腈等腈化合物等。

並且，若使用離子液體作為電解質溶液的溶劑，則因電解質溶液所導致的氧化還原部的穩定化作用會得到特別地提高。並且離子液體無揮發性、且阻燃性高，因此穩定性優異。離子液體可使用公知的所有離子性液體，例如可列舉：1-乙基-3-甲基咪唑鎢四氰基硼酸鹽等咪唑鎢系、吡啶系、脂環式胺系、脂肪族胺系、偶氮鎢胺系的離子性液體，或者歐州專利第 718288 號說明書、國際公開 WO95/18456 號手冊、電化學第 65 卷 11 號 923 頁 (1997 年)、J. Electrochem. Soc. 143 卷 10 號 3099 頁 (1996 年)、Inorg. Chem. 35 卷 1168 頁 (1996 年) 記載的離子性液體。

電解質溶液的濃度、即相對於電解質溶液總量 (電解質與溶劑的合計量) 的電解質量較佳為 0.1 mol/L ~ 10 mol/L。藉由使電解質溶液的濃度為此範圍，而使有機化合物的氧化還原部所產生的氧化還原狀態更穩定化。

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：99/25376

※申請日期：99.7.30

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

光電元件

PHOTOELECTRIC DEVICE

二、中文發明摘要：

提供一種轉換效率優異的光電元件，其包括具有優異的電洞傳輸特性與足夠寬廣的反應界面的電洞傳輸層。本發明的光電元件包括一對電極、夾持在所述電極之間的電子傳輸層及電洞傳輸層、電解質溶液。上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物。上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化。上述第一有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

三、英文發明摘要：

A photoelectric device having excellent conversion efficiency is provided, including a hole transport layer with excellent hole transport characteristics and sufficiently wide reaction interface. The photoelectric device includes a pair of electrodes, an electron transport layer and a hole transport layer intervening between the pair of electrodes, and an

electrolyte solution. The hole transport layer includes a first organic compound having a redox portion capable of implementing redox reaction repeatedly. The electrolyte solution stabilizes a reducing condition of the redox portion. A first gel layer is composed of the first organic compound and the electrolyte solution.

七、申請專利範圍：

1. 一種光電元件，其包括：

一對電極；

電子傳輸層及電洞傳輸層，夾持在所述電極之間；以及

電解質溶液，

上述電洞傳輸層包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第一有機化合物，

上述電解質溶液使上述氧化還原部的還原狀態穩定化，

上述第一有機化合物與上述電解質溶液構成第一凝膠層。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的光電元件，其包括存在於上述第一凝膠層內的增感色素。

3. 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含有氮氧自由基聚合物。

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含有選自由紫原衍生物、苯氧基衍生物及醌衍生物所組成群組中的至少一種化合物。

5. 如申請專利範圍第 2 項所述的光電元件，其中照射 5 分鐘 200 勒克司的光的時間點的開放電壓 A (V)、與在此時間點遮光後經過 5 分鐘的時間點的開放電壓 B (V) 滿足下述關係式：

$$(B/A) \times 100 \geq 10。$$

6. 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包括具有能反覆氧化還原的氧化還原部的第二有機化合物；

上述第二有機化合物與上述電解質溶液構成第二凝膠層；

上述電子傳輸層的氧化還原電位比上述電洞傳輸層的氧化還原電位高。

7. 如申請專利範圍第 6 項所述的光電元件，其包括與上述電子傳輸層及上述電洞傳輸層中任意一種層或兩種層進行電子授受反應的增感色素。