



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

H01L 31/04 (2006.01)  
C07C 15/20 (2006.01)  
C07C 25/22 (2006.01)  
C07C 69/76 (2006.01)  
C07C 15/20 (2006.01)  
C07C 25/22 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0042137  
(43) 공개일자 2007년04월20일

(21) 출원번호 10-2007-7000068

(22) 출원일자 2007년01월02일

심사청구일자 2007년03월27일

번역문 제출일자 2007년01월02일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/009933

(87) 국제공개번호 WO 2005/119794

국제출원일자 2005년05월31일

국제공개일자 2005년12월15일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00163714 2004년06월01일 일본(JP)

(71) 출원인 도쿠리쓰교세이호징 가가쿠 기주쓰 신코 기코  
일본 사이타마켄 가와구치시 혼쵸 4쵸메 1반 8고  
가부시키키가이샤 아데카  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7쵸메 2반 35고

(72) 발명자 타카하시 타모즈  
일본국 홋카이도 사포르시 추오쿠 미나미 13조 니시 21쵸메 1-3-404고  
무샤 기요시  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7쵸메 2반 35고

(74) 대리인 윤동열

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 광전변환소자

(57) 요약

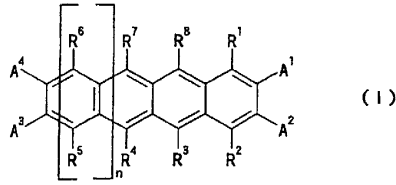
하기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료 및 상기 재료를 사용한 광전변환소자. 이 광전변환소자용 재료는 가공성·생산성이 좋고, 독성이 낮고, 플렉시블화가 용이하며, 광전변환 효율이 양호한 것이다. [화학식 1] [식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은, 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 수소원자; 할로젠원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 탄화수소기이며, n은 1 이상의 정수임.]

특허청구의 범위

**청구항 1.**

하기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 것을 특징으로 하는 광전변환소자용 재료.

화학식 1



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> 및 R<sup>8</sup>은 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 수소원자; 할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 6~40의 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 아미노기; 수산기; 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 실릴기이며,

A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup>은 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 수소원자; 할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 알콕시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 6~40의 아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 7~40의 알킬아릴옥시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 2~40의 알콕시카르보닐기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 7~40의 아릴옥시카르보닐기; 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)NH<sub>2</sub>); 할로포르밀기(-C(=O)-X, 식 중, X는 할로겐원자를 나타냄); 포르밀기(-C(=O)-H)

; 이소시아노기; 이소시아나토기, 티오시아나토기 또는 티오시아나토기이며, 또는, A<sup>1</sup> 및 A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup>은 서로 가교해서, 식 -C(=O)-B-C(=O)-으로 나타내는 환을 형성해도 좋고(식 중, B는 산소원자 또는 식 -N(B<sup>1</sup>)-으로 나타내는 기이며, B<sup>1</sup>은 수소원자, 탄소원자수 1~40의 탄화수소기, 또는 할로겐원자임), 또한 A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup>은 서로 가교해서 탄소원자수 4~40의 포화 또는 불포화환을 형성해도 좋고, 상기 포화 또는 불포화환은 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R<sup>11</sup>)-으로 나타내는 기(식 중, R<sup>11</sup>은 수소원자 또는 탄화수소기임)로 중단되어 있어도 좋고, 또한 치환기를 가지고 있어도 좋고;

n은 1 이상의 정수임.]

**청구항 2.**

제1항에 있어서, 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체가, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 수소원자가 아닌 폴리아센 유도체인 것을 특징으로 하는 광전변환소자용 재료.

**청구항 3.**

적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 제1항 또는 제2항 기재의 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 층을 가지는 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

**청구항 4.**

적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 유기반도체를 포함하는 층을 배치해 이루어지는 광전변환소자이며, 유기반도체를 포함하는 층에, 제1항 또는 제2항 기재의 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

### 청구항 5.

적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 색소를 흡착한 반도체미립자함유층과, 정공수송층으로서 작용하는 p형유기반도체를 배치하고, 광전 에너지 변환을 행하는 광전변환소자이며, 정공수송층이, 제1항 또는 제2항 기재의 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

### 청구항 6.

적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 반도체층을 배치해서 이루어지고, 유기반도체/금속접합, 유기반도체/무기반도체 접합, 유기반도체/유기반도체접합에 의해서, 광전 에너지 변환을 행하는 광전변환소자이며, 유기반도체층이, 제1항 또는 제2항 기재의 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

### 청구항 7.

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1항 또는 제2항 기재의 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체가 p형유기반도체인 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

### 청구항 8.

제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1항 또는 제2항 기재의 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체가 n형유기반도체인 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

## 명세서

### 기술분야

본 발명은 광조사에 의해 기전력을 발생하는 광전변환소자용 재료 및 상기 재료를 사용한 광전변환소자에 관한다.

### 배경기술

최근, 화석연료에 의한 지구온난화나 인구의 증가에 따른 에너지 수요의 증대는 인류의 존망에 관한 큰 문제가 되고 있다. 태양빛은 말할 것도 없이 태고 이래 현재까지, 지구의 환경을 육성하고, 인류를 포함하는 모든 생물의 에너지원이 되어 왔다. 그래서 최근들어 무한하면서도 유해물질을 발생하지 않는 깨끗한 에너지원으로서 태양빛을 이용하는 것이 검토되고 있다. 그 중에서도 빛에너지를 전기 에너지로 변환하는 광전변환소자, 소위 태양전지가 유력한 기술수단으로서 주목받고 있다.

태양전지의 기전력 재료로서는 단결정, 다결정, 아모르포스의 실리콘이나 CuInSe, GaAs, CdS 등의 화합물로 이루어지는 무기반도체가 사용되고 있다. 이들의 무기반도체를 이용한 태양전지는 10%에서 20%로 비교적 높은 에너지 변환효율을 나타내기 위해서, 원격지용의 전원이나 휴대용 소형전자기기의 보조적인 전원으로서 널리 이용되어 있다. 그러나 서두에서 말한 바와 같이, 화석연료의 소비를 억제해서 지구환경의 악화를 방지한다고 하는 목적에 비추면, 현시점에서는 무기반도체를 이용한 태양전지는 충분한 효과로 올리고 있다고는 말하기 어렵다. 즉 이들의 무기반도체를 이용한 태양전지는 플라즈마 CVD법이나 고온결정 성장 프로세스에 의해 제조되며, 소자의 제작에 많은 에너지를 필요로 하기 때문이다. 또한 Cd, As, Se 등의 환경에 유해한 영향을 미칠 수 있는 성분을 포함하고 있고, 소자의 폐기에 의한 환경 파괴의 염려도 있다.

이 점을 개선할 수 있는 광기전력 재료로서, 유기반도체를 이용한 유기태양전지가 제안되고 있다. 유기반도체는 다양성이 있는 것, 독성이 낮은 것, 가공성·생산성이 좋고 비용삭감이 가능한 것, 가소성을 가지기 때문에 플렉시블화가 용이한 것 등이 뛰어난 특징을 가진다. 이것에 의해, 실용화를 위한 유기태양전지의 연구가 왕성하다.

유기태양전지는 반도체형과 색소증감형으로 대별할 수 있고, 반도체형은 빛 생성한 전하 페어를 분리시키는 기구의 차이에 의해 쇼트키(schottky)형과 pn접합형의 2종류로 나눌 수 있다. 쇼트키형은 유기반도체와 금속과의 접합면에 유기되는 쇼트키 장벽에 의한 내부 전계를 이용한다(비특허문헌 1 참조). 이러한 쇼트키형 태양전지는 비교적 큰 개방전압(Voc)을 얻을 수 있는 특징을 가지는 반면, 조사광량이 증가하면 광전변환 효율이 저하하기 쉬운 과제를 가지고 있다. 또한 일반적으로 쇼트키형 태양전지는 박막을 각종 증착법에 의해 형성할 필요가 있기 때문에 제조가 용이하다고 할 수 없다.

pn접합형 태양전지는 p형반도체와 n형반도체의 접합면에 발생하는 내부 전계를 이용하는 것으로, 양반도체에 유기물을 이용하는 유기/유기pn접합형과, 어느 하나의 반도체에 무기물을 사용하는 유기/무기pn접합형 등이 있다. 이러한 pn접합형 태양전지는 비교적 높은 변환효율이 얻어지고 있는데 충분하지 않고(비특허문헌 2 참조), 쇼트키형 태양전지와 동일하게, 증착법에 의해 성막할 필요가 있는 경우가 많고, 제조성 향상의 방해가 되고 있다.

한편, 1991년에 스위스의 그레첼(Gratzel)들이, 표면적이 큰 다공질 이산화 티탄 박막의 표면에 루테튬비피리딘카르본산 색소를 흡수시킨 전극을 사용한 색소증감형 태양전지를 보고하고, 큰 주목을 받았다(비특허문헌 3 참조). 그러나, 전해액 및 옥소를 사용하는 것의 문제점이 지적되어, 실용화는 좀처럼 진행되지 않고 있다. 이 전해액 부분을 고체화할 수 있다면, 실용화를 향해서 크게 전진하는 것은 명백하다. 고체화에는 각종의 방법이 시도되고 있지만, 전해액을 이용하는 습식계로 비해서 낮은 광전변환 효율에 머무르고 있다. 예를 들면, 도전성 고분자인 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등에 대해서 검토가 이루어지고 있지만, 모두 변환효율은 낮다(비특허문헌 4 참조). 이와 같이, 전해액 부분을 정공수송층으로서 작용하는 p형반도체층으로 바꿈으로써 고체화하는 것은, n형반도체 전극이 다공체인 것, 유기색소층이 있는 것을 제외하면, pn접합형 태양전지와 닮아 있는 구조라 생각된다.

나아가 태양전지에 유용하다고 여겨지는 유기반도체 화합물은 결정형에 따라서 다른 특성, 예를 들면 광전특성(기전력특성)을 가지고, 특정한 결정형에 있어서만 뛰어난 광전특성을 나타내는 것이 알려지고 있다. 증착법에 의한 성막공정으로 결정형을 선택하는 방법으로서, 기판온도 제어에 의해 개선이 시도되고 있지만, 높은 광전특성을 가지는 소망의 결정형으로 이루어지는 반도체층을 얻는 것은 어렵다.

비특허문헌 1: R.O.Loutlyetal., J.Chem.Phys.(1979), Vol.71, p1211

비특허문헌 2: C.W.Tang, Appl.Phys.Lett.48(2), 13 January 1986, p183

비특허문헌 3: B.Organ, M.Gratzel, Nature, 737(1991)

비특허문헌 4: K.Murakoshi, R.Kogure, Y.Wada, and S.Yanagida, ChemistryLetters 1997, p471

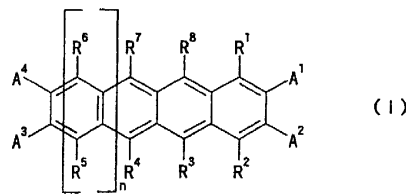
### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 가공성·생산성이 좋고, 독성이 낮고, 플렉시블화가 용이하고, 광전변환 효율이 양호한 광전변환소자용 재료, 및 상기 재료를 사용한 광전변환소자를 제공하는 것에 있다.

본 발명자들은 광전변환소자에 관해서 예의 검토를 거듭한 결과, 폴리아센 유도체를 광전변환소자에 사용하는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

즉 본 발명은 하기 일반식(1)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료를 제공하는 것이다.

#### 화학식 2



[식 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 은 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 수소원자; 할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 알콕시기, 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 6~40의 아틸옥시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 아미노기; 수산기; 또는 치환기를 가지고 있어도 좋은 실릴기이며,

$A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 은 각각, 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 수소원자; 할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 1~40의 알콕시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 6~40의 아틸옥시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 7~40의 알킬아틸옥시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 2~40의 알콕시카르보닐기; 치환기를 가지고 있어도 좋은 탄소원자수 7~40의 아틸옥시카르보닐기; 시아노기(-CN); 카르바모일기(-C(=O)NH); 할로포르밀기(-C(=O)-X, 식 중, X는 할로겐원자를 나타냄); 포르밀기(-C(=O)-H); 이소시아노기; 이소시아나토기, 티오시아나토기 또는 티오시아나토기이며, 또는  $A^1$  및  $A^2, A^3$  및  $A^4$ 은 서로 가교해서 식 -C(=O)-B-C(=O)-으로 나타내는 환을 형성해도 좋고(식 중, B는 산소원자 또는 식 -N(B<sup>1</sup>)-으로 나타내는 기이며, B<sup>1</sup>은 수소원자, 탄소원자수 1~40의 탄화수소기, 또는 할로겐원자임), 또한  $A^3$  및  $A^4$ 은 서로 가교해서 탄소원자수 4~40의 포화 또는 불포화환을 형성해도 좋고, 상기 포화 또는 불포화환은 산소원자, 유황원자, 또는 식 -N(R<sup>11</sup>)-으로 나타내는 기(식 중, R<sup>11</sup>은 수소원자 또는 탄화수소기임)로 중단되어 있어도 좋고, 또한 치환기를 가지고 있어도 좋고;

n은, 1이상의 정수임.]

또한 본 발명은 특히 바람직한 광전변환소자용 재료로서, 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체가,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$  중 적어도 하나는 수소원자가 아닌 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료를 제공하는 것이다.

또한 본 발명은 적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 층을 가지는 것을 특징으로 하는 광전변환소자를 제공하는 것이다.

또한 본 발명은 적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 유기반도체를 포함하는 층을 배치해 이루어지는 광전변환소자이며, 유기반도체를 포함하는 층에, 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 색소를 흡착한 반도체미립자함유층과, 정공수송층으로서 작용하는 p형 유기반도체를 배치하고, 광전 에너지 변환을 행하는 광전변환소자이며, 정공수송층이, 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자를 제공하는 것이다.

또 본 발명은 적어도 일방이 투광성인 2개의 전극간에, 반도체층을 배치해 이루어지며, 유기반도체/금속접합, 유기반도체/무기반도체접합, 유기반도체/유기반도체접합에 의해서 광전 에너지 변환을 행하는 광전변환소자이며, 유기반도체층이, 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체로 이루어지는 광전변환소자용 재료의 1종 이상을 함유하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자를 제공하는 것이다.

## 실시예

이하, 본 발명의 광전변환소자용 재료 및 광전변환소자에 관해서 상세하게 설명한다.

본 발명의 광전변환소자용 재료는 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체이다.

상기 일반식(I) 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 할로겐원자의 예로서는 불소원자, 염소원자, 취소원자, 옥소원자가 들 수 있다.

상기 일반식(I) 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 탄소원자수 1~40의 탄화수소기(이하,  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기로 표기함. 다른 기에 대해서도 동일하게 표기함)는 포화 내지는 불포화의 비환식이라도 좋고, 포화 내지는 불포화의 환식이라도 좋다. 상기  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기가 비환식의 경우에는 선상이라도 좋고, 분기라도 좋다. 상기  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기에는  $C_1 \sim C_{40}$  알킬기,  $C_2 \sim C_{40}$  알케닐기,  $C_2 \sim C_{40}$  알키닐기,  $C_3 \sim C_{40}$  알릴기,  $C_4 \sim C_{40}$  알킬디에닐기,  $C_4 \sim C_{40}$  폴리에닐기,  $C_6 \sim C_{18}$  아릴기,  $C_6 \sim C_{40}$  알킬아릴기,  $C_6 \sim C_{40}$  아릴알킬기,  $C_4 \sim C_{40}$  시클로알킬기,  $C_4 \sim C_{40}$  시클로알케닐기 등이 포함된다.

상기의  $C_1 \sim C_{40}$  알킬기,  $C_2 \sim C_{40}$  알케닐기,  $C_2 \sim C_{40}$  알키닐기,  $C_3 \sim C_{40}$  알릴기,  $C_4 \sim C_{40}$  알킬디에닐기, 및,  $C_4 \sim C_{40}$  폴리에닐기는 각각  $C_1 \sim C_{20}$  알킬기,  $C_2 \sim C_{20}$  알케닐기,  $C_2 \sim C_{20}$  알키닐기,  $C_3 \sim C_{20}$  알릴기,  $C_4 \sim C_{20}$  알킬디에닐기, 및  $C_4 \sim C_{20}$  폴리에닐기인 것이 바람직하고,  $C_1 \sim C_{10}$  알킬기,  $C_2 \sim C_{10}$  알케닐기,  $C_2 \sim C_{10}$  알키닐기,  $C_3 \sim C_{10}$  알릴기,  $C_4 \sim C_{10}$  알킬디에닐기, 및,  $C_4 \sim C_{10}$  폴리에닐기인 것이 더욱 바람직하다.

상기  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기는 치환기를 가지고 있어도 좋다.

상기의 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기의 바람직한 예로서는 제한하는 것은 아니지만, 메틸, 에틸, 프로필, n-부틸, t-부틸, 도데카닐, 트리플루오로메틸, 페르플루오로-n-부틸, 2,2,2-트리플루오로에틸, 벤질, 2-페녹시에틸, 페닐, 2-트릴, 3-트릴, 4-트릴, 나프틸, 비페닐, 4-페녹시페닐, 4-플루오로페닐, 3-카르보메톡시페닐, 4-카르보메톡시페닐 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기의 바람직한 예로서는 제한하는 것은 아니지만, 메톡시, 에톡시, 2-메톡시에톡시, t-부톡시 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_6 \sim C_{40}$  아릴옥시기의 바람직한 예로서는 제한하는 것은 아니지만, 페녹시, 나프톡시, 페닐페녹시, 4-메틸페녹시 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은 아미노기의 바람직한 예로서는 제한하는 것은 아니지만, 아미노, 디메틸아미노, 메틸아미노, 메틸페닐아미노, 페닐아미노 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은 실릴기로서는 식  $-\text{Si}(\text{R}^{12})(\text{R}^{13})(\text{R}^{14})$ 으로 나타내는 기[식 중,  $\text{R}^{12}, \text{R}^{13}$  및  $\text{R}^{14}$ 은 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 할로겐원자로 치환되어 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  알킬기; 할로겐원자로 치환되어 있어도 좋은  $C_6 \sim C_{40}$  알킬기; 할로겐원자로 치환되어 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기; 할로겐원자로 치환되어 있어도 좋은  $C_6 \sim C_{40}$  아릴알킬옥시기임.]을 들 수 있다.

상기의 치환기를 가지고 있어도 좋은 실릴기의 바람직한 예로서는 제한되는 것은 아니고, 트리메틸실릴, 트리에틸실릴, 트리메톡시실릴, 트리에톡시실릴, 디페닐메틸실릴, 트리페닐실릴, 트리페녹시실릴, 디메틸메톡시실릴, 디메틸페녹시실릴, 메틸메톡시페닐 등이 있다.

상기의  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기,  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기,  $C_6 \sim C_{40}$  아릴옥시기, 아미노기 및 실릴기에 도입되어 있어도 좋은 치환기로서는 예를 들면 할로겐원자, 수산기, 아미노기 등을 들 수 있다.

상기 치환기의 할로겐원자에는 불소원자, 염소원자, 취소원자 및 옥소원자가 포함된다. 상기의  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기,  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기,  $C_6 \sim C_{40}$  아릴옥시기 등의 수소원자가, 불소원자로 치환되어 있는 경우에는 폴리아센 유도체의 용해도가 증대하므로 바람직하다.

상기 일반식(I) 중,  $A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 으로 나타내는 "할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_6 \sim C_{40}$  아릴옥시기"로서는 전기한  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$  및  $R^8$ 으로 나타내는 "할로겐원자; 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기; 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기; 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_6 \sim C_{40}$  아릴옥시기"와 동일한 것을 들 수 있다.

상기 일반식(I) 중,  $A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_7 \sim C_{40}$  알킬아릴옥시기의 바람직한 예로서는 제한되는 것은 아니지만, 4-메틸페녹시, 4-옥틸페녹시, 4-도데실페녹시, 4-옥타데실페녹시 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_2 \sim C_{40}$  알콕시카르보닐기의 바람직한 예로서는 제한되는 것은 아니지만, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 으로 나타내는 치환기를 가지고 있어도 좋은  $C_7 \sim C_{40}$  아릴옥시카르보닐기의 바람직한 예로서는 제한되는 것은 아니지만, 페녹시카르보닐, 4-메틸페녹시카르보닐 등이 있다.

상기 일반식(I) 중,  $A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 으로 나타내는 시아노기( $-CN$ ); 카르바모일기( $-C(=O)NH_2$ ); 할로포르밀기( $-C(=O)-X$ , 식 중,  $X$ 는 할로겐원자를 나타냄); 포르밀기( $-C(=O)-H$ ), 이소시아노기, 이소시아나토기, 티오시아나토기 또는 티오시아나토기는 예를 들면, 알콕시카르보닐기에서 통상의 유기화학의 수법에 의해 변환할 수 있다. 또한 카르바모일기( $-C(=O)NH_2$ ), 할로포르밀기( $-C(=O)-X$ , 식 중,  $X$ 는 할로겐원자를 나타냄), 포르밀기( $-C(=O)-H$ ) 등은 통상의 유기화학의 수법에 의해 시아노기, 알콕시카르보닐기와 서로 변환할 수 있다.

상기 일반식(I) 중의  $A^1$  및  $A^2, A^3$  및  $A^4$ 은, 서로 가교해, 식  $-C(=O)-B-C(=O)-$ 으로 나타내는 환을 형성해도 좋다(식 중,  $B$ 는 산소원자 또는 식  $-N(B^1)-$ 으로 나타내는 기이며,  $B^1$ 은 수소원자,  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기, 또는 할로겐원자임).

예를 들면, 상기 일반식(I) 중의  $A^1, A^2, A^3$  및  $A^4$ 이, 알콕시카르보닐기인 경우에는, 통상의 유기화학의 수법에 의해, 카르복실기로 변환할 수 있다. 그리고 인접하는 카르복실기는 탈수함으로써 무수 카르복산, 즉 식  $-C(=O)-O-C(=O)-$ 으로 나타내는 환으로 변환할 수 있다. 동일하게 해서, 무수 카르복산은 통상의 유기화학의 수법에 의해, 이미드, 식  $-C(=O)-N(B^1)-C(=O)-$ 으로 나타내는 환( $B^1$ 은 상기의 의미를 가짐)으로 변환할 수 있다.

또한 상기 일반식(I) 중의  $A^3$  및  $A^4$ 은 서로 가교해  $C_1 \sim C_{40}$  포화 또는 불포화환을 형성해도 좋다. 불포화환은 벤젠환 등의 방향족환이라도 좋다.  $A^3$  및  $A^4$ 이 서로 가교해 형성하는 환은 4~16원 환인 것이 바람직하고, 4~12원 환인 것이 더욱 바람직하다. 이 환은 방향족환이라도 좋고, 지방족환이라도 좋다. 이 환에는  $C_1 \sim C_{40}$  탄화수소기,  $C_1 \sim C_{40}$  알콕시기,  $C_1 \sim C_{40}$  아릴옥시기, 아미노기, 수산기 또는 실릴기 등의 치환기가 도입되어 있어도 좋다.

상기 포화 또는 불포화환은 산소원자, 유황원자, 또는 식  $-N(R^{II})-$ 으로 나타내는 기(식 중,  $R^{II}$ 은 수소원자 또는 탄화수소기임)로 중단되어 있어도 좋다.  $R^{II}$ 은 수소원자 또는  $C_1 \sim C_6$  알킬기인 것이 바람직하고, 수소원자 또는  $C_1 \sim C_4$  알킬기인 것이 더욱 바람직하다.

상기 일반식(I) 중의  $n$ 은, 1 이상의 정수이며, 특히 화합물의 안정성과 광전변환소자의 수명의 점에서, 1 또는 2가 바람직하다.  $n$ 이 1 및 2의 경우에는, 각각, 4환식 및 5환식, 즉 나프타센 유도체 및 펜타센 유도체가 된다.

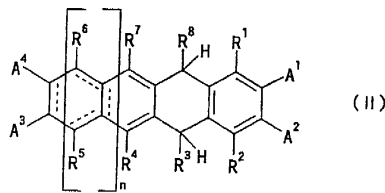
또한 종래, 축합다환방향족 화합물은 상기 화합물 중의 방향족환의 수가 증대함에 따라서, 용해도가 감소하는 경향이 있었다. 그러나, 후술하는 제조방법에 따르면, 축합다환방향족 화합물 중의 방향족환의 수가 증대해도, 적절한 여러 가지 치환기를 도입함으로써 용해도를 유지할 수 있다. 따라서,  $n$ 은 1~2에 한정되지 않고, 3 이상의 정수이라도 좋고, 4 이상의 정수이라도 좋고, 5 이상의 정수라도 좋다. 예를 들면, 벤젠환이 7개 축합한 폴리아센 유도체( $n$ 이 4에 상당함)를 용이하게 얻을 수 있다.



현재, 무치환 펜타센은 유기 화합물 중에서 캐리어 이동도가 가장 높은 것이 알려지고 있고, 활발하게 연구가 이루어지고 있지만, 용매에는 불용인 때문에, 박막제작은 진공증착법이 일반적이며, 스펀코트 등의 습식법은 불가능하다. 본 발명의 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체의 중에서 "R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> 및 A<sup>4</sup> 중 적어도 하나는 수소원자가 아닌 것"은 용매에 가용한 분자설계가 용이하며, 스펀코트 등에 의한 박막제작이 가능하기 때문에, 진공증착법에 비해서 가공성·생산성이 현저히 향상한다. 또한 박막 중의 결정성은 화합물자신이나 분자간의 상호작용, 용매의 종류 등을 선택함으로써, 자기조직화적으로 제어하는 것도 가능해진다.

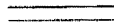
본 발명의 광전변환소자재료인 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체의 제조방법으로서는 예를 들면, 하기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환이 탈수소 시약의 존재하, 방향족화함으로써 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체를 얻는 방법을 들 수 있다.

화학식 3



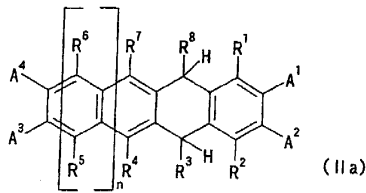
[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 n은 상기의 의미를 가진다. 하기 식에 나타내는 결합은 단결합 또는 2중결합을 나타낸다.]

화학식 4

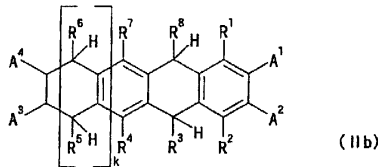


상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환에는 예를 들면 결합의 종류에 의해, 하기 식(IIa), (IIb) 및 (IIc)으로 표현되는 탄화수소축합환이 포함된다.

화학식 5

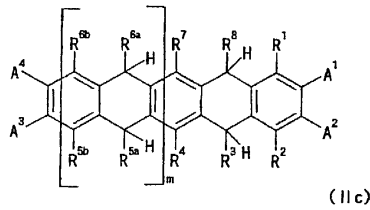


화학식 6





화학식 7



[상기 식(IIa), (IIb) 및 (IIc) 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 n은 상기의 의미를 가진다. R<sup>5a</sup> 및 R<sup>5b</sup>는 각각 R<sup>5</sup>과 같은 의미를 가지고, R<sup>6a</sup> 및 R<sup>6b</sup>는 각각 R<sup>6</sup>과 같은 의미를 가진다.]

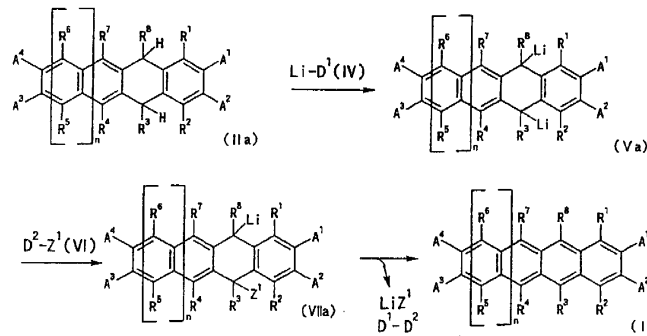
상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환이, n이 홀수이며, 상기 식(IIb)으로 표현되는 탄화수소축합환인 경우, 상기 식(IIb) 중의 k는, (n+ 1)/2으로 나타내는 정수이다. 상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환이, n이 짝수이며, 상기 식(IIc)으로 표현되는 탄화수소축합환인 경우, 상기 식(IIc) 중의 m은, n/2으로 나타내는 정수이다. 상기 식(IIa)으로 표현되는 탄화수소축합환의 경우에는, 하나의 환이 방향족화되게 된다. 한편 상기 식(IIb) 및 상기 식(IIc)으로 표현되는 탄화수소축합환의 경우에는, 2 이상의 환이 방향족화되게 된다.

단, 상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환에는 반복 단위 중의 환이, 방향족환인 경우와, 방향족환이 아닌 경우가 랜덤하게 반복될 경우도 포함된다.

상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체의 제조방법에 있어서, 탈수소 시약이 리튬화제와 탈리튬 시약의 조합이며, 우선 상기 탄화수소축합환에 리튬화제를 첨가한 다음 탈리튬 시약을 첨가하는 것이 바람직하다.

이 스킴에 대해서, 상기 식(IIa), (IIb) 및 (IIc)으로 나타내는 탄화수소축합환의 경우를 이하에 예시한다.

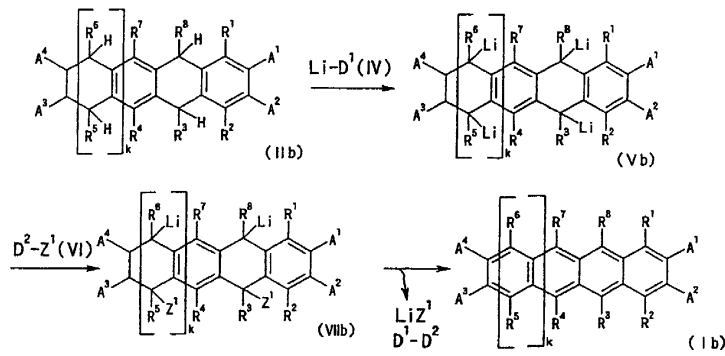
화학식 8



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 n은 상기의 의미를 가진다. D<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 알킬기 등의 구핵기를 의미한다. D<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 알칼기 등의 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 탄화수소기를 의미한다. Z<sup>1</sup>은 할로젠원자 등의 탈리기를 의미한다.]

이때, 폴리아센 유도체의 합성이 용이해지는 관점에서, 상기 식(IIa) 중의 R<sup>3</sup> 및 R<sup>8</sup>은 수소원자인 것이 바람직하다.

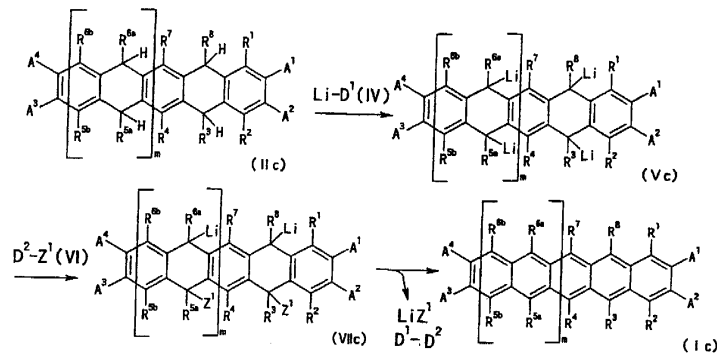
화학식 9



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 k는 상기의 의미를 가진다. D<sup>1</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 알킬기 등의 구핵기를 의미한다. D<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 알킬기 등의 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 탄화수소기를 의미한다. Z<sup>1</sup>은 할로젠원자 등의 이탈기를 의미한다.]

이때, 폴리아센 유도체의 합성이 용이해지는 관점에서, 상기 식(IIb) 중의 R<sup>3</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> 및 R<sup>8</sup>은 수소원자인 것이 바람직하다.

화학식 10



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>5b</sup>, R<sup>6a</sup>, R<sup>6b</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 m은 상기의 의미를 가진다. D<sup>1</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 알킬기 등의 구핵기를 의미한다. D<sup>2</sup>는 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 알킬기 등의 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 탄화수소기를 의미한다. Z<sup>1</sup>은 할로젠원자 등의 이탈기를 의미한다.]

이때, 폴리아센 유도체의 합성이 용이해지는 관점에서, 상기 식(IIc) 중의 R<sup>3</sup>, R<sup>5a</sup>, R<sup>6a</sup> 및 R<sup>8</sup>은 수소원자인 것이 바람직하다.

상기 스킴에서는 Li-DI에서 나타내는 리튬화제(IV)가 작용하는 탄소원자를 명확히 한다고 하는 설명의 편의상, 식(IIa), 식(IIb) 또는 식(IIc)으로 표현되는 탄화수소축합환이 이용되고 있다. 탈수소 시약으로서 리튬화제와 탈리튬 시약의 조합이, 상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환에 널리 적용할 수 있는 것은 말할 필요도 없다.

상기의 식(IIa), 식(IIb) 및 식(IIc)으로 나타내는 탄화수소축합환에 리튬화제(IV)를 반응시켜, 각각, 식(Va), (Vb) 및 (Vc)으로 표현되는 리튬화된 탄화수소축합환이 얻어진다. 리튬화제(IV)로서는 알킬리튬, 아릴리튬과 같은 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 탄화수소리튬이 바람직하다. 예를 들면 부틸리튬 등의 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 알킬리튬, 페닐리튬과 같은 C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub> 아릴리튬이 호적하게 사용된다.

리튬화제(IV)과 함께, 리튬화제의 활성화제를 공존시키는 것이 바람직하다.

활성화제로서는 3급아민이 바람직하고, 예를 들면, N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민(TMEDA)과 같은 N,N,N',N'-테트라알킬알킬렌디아민을 이용할 수 있다. 알킬리튬은 용액 중에서는 사량체와 같은 올리고머로서 존재하고 있다고 생각된다. 그리고, 3급아민이 공존할 때에는 아민의 질소원자가 알킬리튬의 리튬원자에 배위하고, 올리고머 구조를 파괴한다고 생각된다. 이것에 의해, 알킬리튬의 리튬원자가 용액 중에 노출되어, 반응성이 향상한다고 생각된다.

용매로서는 유기용매가 바람직하고, 특히 무극성 유기용매가 바람직하게 이용할 수 있다. 예를 들면, 헥산 등의 알칸, 벤젠 등의 방향족화합물이 바람직하다. 반응온도로서는 0~200℃가 바람직하고, 20~100℃가 보다 바람직하고, 30~80℃가 더욱 바람직하다.

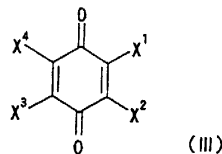
다음으로 얻어진 상기의 식(Va), (Vb) 및 (Vc)으로 표현되는 탄화수소축합환에 탈리튬 시약(VI)을 반응시켜, 이것에 의해, 각각, 식(VIIa), (VIIb) 및 (VIIc)으로 표현되는 중간체가 생성한다고 추정되며, 이들의 중간체가 분해하고, 각각 식(I), (Ib) 또는 (Ic)으로 표현되는 폴리아센 유도체가 얻어진다.

탈리튬 시약(VI)으로서의 예를 들면, 할로젠화 알킬을 호적하게 이용할 수 있다. 할로젠화 알킬로서는 예를 들면 옥화 메틸, 취화 에틸 등의 탄소원자가 6개 이하의 할로젠화 알킬이 바람직하다.

이 반응에서는 리튬화제(IV) 및 탈리튬 시약(VI)으로서 탄소원자수가 적은 것을 이용했을 경우에는 예를 들면 리튬화제(IV) 및 탈리튬 시약(VI)으로서 부틸리튬 및 옥화 메틸을 이용했을 경우에는 옥화 리튬 및 헥산이 탈이하게 된다. 헥산은 용매를 제거할 때에 동시에 제거할 수 있다. 옥화 리튬에 대해서는 얻어진 반응혼합물을 물로 세정함으로써 제거할 수 있다. 따라서, 리튬화제와 탈리튬 시약과의 조합은 반응혼합물의 정제가 극히 용이하며 바람직하다.

또한 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체의 제조방법에 있어서, 상기 탈수소 시약이, 하기 식(III)으로 표현되는 화합물인 것이 바람직하다.

화학식 11



[식 중, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>은, 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 할로젠원자 또는 시아노기다.]

상기 식(III)으로 표현되는 화합물은 상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환과 반응하고, 1,4-디히드록시-시클로헥산 유도체로 변환한다.

상기 식(III) 중의 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>으로 나타내는 할로젠원자로서는 염소원자, 취소원자 또는 옥소원자가 바람직하고, 염소원자 또는 취소원자가 보다 바람직하고, 염소원자가 더욱 바람직하다.

예를 들면 X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>은 모두 염소원자라도 좋다. 즉 클로라닐(chloranil)이라도 좋다. 혹은 X<sup>1</sup> 및 X<sup>2</sup>이 시아노기이며, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>이 염소원자라도 좋다. 즉 2,3-디클로로-5,6-디시아노퀴논이라도 좋다. X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup>이 모두 시아노기라도 좋다. 즉 2,3,5,6-테트라시아노퀴논이라도 좋다.

상기 식(III)으로 표현되는 화합물을 이용했을 경우에는, 상기 식(III)으로 표현되는 화합물이 더욱 생성물의 폴리아센 유도체와 Diels-Alder반응을 하고, 부생성물을 낳을 경우가 있다. 상기 부생성물은 소망에 의해, 칼럼크로마토그래피 등에 의해 제거한다.

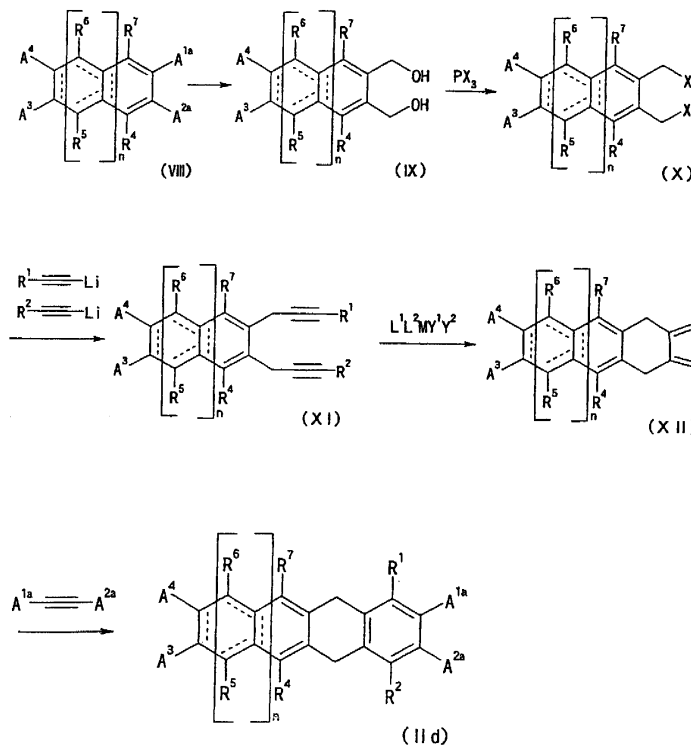
상기 식(III)으로 표현되는 화합물은 이와 같은 부생성물의 생성을 방지하기 위해서, 상기 식(II)으로 표현되는 화합물의 0.9~1.2당량 이용하는 것이 바람직하고, 0.9~1.15당량 이용하는 것이 보다 바람직하고, 0.95~1.05당량 이용하는 것이 더욱 바람직하다.

용매로서는 유기용매가 바람직하고, 특히 벤젠 등의 방향족화합물이 바람직하다. 반응온도로서는 -80~200℃가 바람직하고, 0~100℃가 보다 바람직하고, 10~80℃가 더욱 바람직하다. 소망에 의해, 빛을 차단해서 반응을 진행시켜도 좋다.

또한 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체의 제조방법에 있어서, 상기 탈수소 시약이, 팔라듐을 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 활성탄과 같은 탄소에 담지된 팔라듐, 소위 팔라듐 카본(Pd/C)으로서 시판되어 있는 것을 호적하게 채용할 수 있다. Pd/C는 탈수소화로 널리 이용되고 있는 촉매이며, 본 발명에 있어서도 종래와 같이 이용할 수 있다. Pd/C를 이용할 경우의 반응온도는 예를 들면, 200~500℃이다. 다만, 상기 반응온도는 출발물질 등의 여러 가지 조건에 의존하고, 적절히 설정하면 좋다.

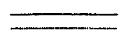
상기 식(II)으로 표현되는 탄화수소축합환은 예를 들면 하기와 같은 스킴으로 얻을 수 있다.

화학식 12



[식 중, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 및 n은, 상기의 의미를 가진다. A<sup>1a</sup> 및 A<sup>2a</sup>는 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 할로젠원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 알콕시카르보닐기 또는 할로젠원자를 포함하는 치환기를 가지고 있어도 좋은 C<sub>1</sub>~C<sub>40</sub> 아릴옥시카르보닐기이다. X는 할로젠원자 등의 탈이기이다. 하기 식에 나타내는 결합은 단결합 또는 2중결합을 나타낸다.

화학식 13



M는 주기표의 제3~5족 또는 란타니드(lanthanide) 계열의 금속을 나타내고; L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>은 서로 독립하고, 동일 또는 다르고, 음이온성 배위자를 나타내고, 단 L<sup>1</sup> 및 L<sup>2</sup>은 가교되어 있어도 좋고;

Y<sup>1</sup> 및 Y<sup>2</sup>은 각각 서로 독립하고, 동일 또는 다르고 탈이기이다.]

다음으로 본 발명의 광전변환소자에 대해서 설명한다. 본 발명의 광전변환소자의 구성으로서 특히 한정하는 것은 아니고, 예를 들면 pn접합형에서는 지지체, 전극(A), 광전변환층, 전극(B), 피복층이 순차 적층된 구조를 가진다. 본 실시형태에 있어서는 일함수가 큰 전극으로서 전극(A), 일함수가 작은 전극으로서 전극(B)를 각각 사용한다. 또한 광전변환소자는

전극(A 또는 B) 중 적어도 일방에서 광전변환층에 빛을 도달시킬 필요가 있으며, 지지체 및 전극(A)에서 광전변환층으로 조사광을 도달시키기 위해서는 지지체 및 전극(A)은 광투과성의 재료로 형성한다. 마찬가지로, 피복층 및 전극(B)에서 광전변환층으로 조사광을 도달시키기 위해서는 피복층 및 전극(B)은 광투과성의 재료로 형성한다. 나아가 양측에서 광전변환층에 빛을 도달시키기 위해서는 지지체, 전극(A), 전극(B) 및 피복층은 광투과성의 재료로 형성한다.

지지체는 전극(A)을 표면에 안정하게 보유하는 것이 가능하다면, 재질이나 두께에는 제한되지 않는다. 그 때문에, 지지체의 형상은 판형상이라도 필름형상이라도 좋다. 지지체로서는 예를 들면, 알루미늄, 스테인레스 등의 금속이나 합금류, 폴리카보네이트, 폴리에스테르 등의 플라스틱, 목재, 종이, 천 등이 사용된다. 조사광을 지지체측에서 입사될 경우는 지지체는 광투과성의 물질(재료)로 구성될 필요가 있으며, 투명성을 가지는 유리, 투명 플라스틱 등을 사용할 수 있다. 여기에서 투명성이라 함은 광전변환소자에 있어서 사용되는 소정파장영역, 예를 들면 가시광영역의 빛을 고율로 투과시키는 성질을 말한다. 또한, 본 발명의 광전변환소자는 지지체의 표면에 형성되는 것이 바람직하지만, 전극(A) 자체에 어느 정도 경도가 있으며, 자립성을 가질 경우는, 전극(A)이 지지체를 겸하는 구성으로서도 좋고, 이 경우, 지지체는 생략되어도 좋다.

일함수가 큰 전극(A)은 광전변환층에 포함되는 유기 p형 반도체 화합물과 오믹(ohmic)에 가까운 접합을 형성 가능하게 하기 위해서, 일함수가 4.5V이상인 것이 바람직하고, 4.8V이상인 것이 보다 바람직하다. 이것에 대해서, 일함수가 작은 전극(B)은 n형 반도체화합물과 오믹에 가까운 접합을 가능하게 하기 위해서, 일함수가 4.5V이하인 것이 바람직하다. 또한 본 발명에 있어서, 대향배치되는 한쌍의 전극의 일함수는 서로 상대적으로 대소관계를 가지는(즉 서로 일함수가 다름) 것이면 좋다. 따라서, 본 시형태에 있어서도 전극(A)의 일함수가 전극(B)보다도 상대적으로 크면 좋다. 이 경우, 양전극간의 일함수의 차이는 0.5V이상인 것이 바람직하다.

전극(A)으로서의 금, 백금 등의 금속류, 및 산화아연, 산화인듐, 산화주석(NESA), 주석도프산화인듐(ITO), 불소도프산화주석(FTO) 등의 금속산화물을 이용할 수 있다. 한편, 전극(B)에 사용하는 전극물질로서는 예를 들면, 리튬, 리튬-인듐 합금, 나트륨, 나트륨-칼륨 합금, 칼슘, 마그네슘, 마그네슘-은 합금, 마그네슘-인듐 합금, 인듐, 루테튬, 티타늄, 망간, 이트륨, 알루미늄, 알루미늄-리튬 합금, 알루미늄-칼슘 합금, 알루미늄-마그네슘 합금, 그라파이트 박막, 주석도프산화 인듐(ITO) 등을 들 수 있다. 이들의 전극물질은 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 복수 병용해도 좋다. 이들의 전극물질을 이용해, 예를 들면, 증착법, 스퍼터링법, 이온화증착법, 이온플레이팅법, 클러스터이온빔법(cluster ion beam method) 등의 방법에 의해, 전극을 형성할 수 있다. 졸겔법 등에 의해 소성해 형성해도 좋다. 또한 음극은 1층구조라도 좋고, 혹은 다층구조라도 좋다. 전극의 두께는 사용하는 전극물질의 재료에도 따르지만, 일반적으로 5~1000nm정도, 보다 바람직하게는 10~500nm정도에 설정한다. 또한 적어도 일방의 전극이 투명 내지 반투명인 것이 필요하며, 투과율이 70%이상인 되게끔 전극의 재료, 두께를 설정하는 것이 보다 바람직하다.

광전변환층은 예를 들면 pn접합형을 들 수 있고, 전극계면에서는 n형반도체층은 일함수가 보다 작은 쪽의 전극(B)과 오믹스에 가까운 접합을 형성하고, 한편 p형유기반도체층에서는 보다 일함수가 큰 전극(A)과 오믹스에 가까운 접합을 형성한다. 따라서, pn접합으로 생성한 전자는 전극(B)에 주입되며, pn접합으로 생성한 정공은 전극(A)에 주입됨으로써, 전극(A,B)간에는 전위차가 발생하고, 외부에 전류를 제공되는 것으로 생각된다.

본 발명의 광전변환소자에 있어서, 본 발명의 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체는 그 구조에 의해 p형유기반도체 화합물 또는 n형유기반도체 화합물로서 작용할 수 있다. 일반적으로 n형유기반도체 화합물은 폴리아센 골격구조에 치환기로서 전자 흡인성의 관능기를 결합시킴으로써 얻을 수 있고, p형유기반도체 화합물은 그 이외의 관능기를 결합시킴으로써 얻을 수 있다. 또한 공지의 물질을 도핑하는 것으로도 얻을 수 있다.

전자 흡인성의 관능기로서는 카르보닐기, 시아노기, 니트로기, 설포닐기, 포스포닐기, 할로젠기 등의 공지의 전자 흡인기, 혹은 이들의 전자 흡인기가 결합한 관능기를 들 수 있고, 특히 n형유기반도체 화합물로서 사용할 경우는, 상기 일반식(I) 중의 A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup>, A<sup>4</sup> 중 어느 하나에 전자 흡인기를 가지는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 상기 일반식(I)으로 표현되는 폴리아센 유도체는 색소증감형의 광전변환소자의 전하이동층이나 정공수송층에, 전하이동재료, 정공수송재료로서 사용하는 것도 바람직하다.

본 발명의 광전변환소자에 있어서는 본 발명의 폴리아센 유도체를 광전변환층 중 적어도 일층에 사용하는 것이 필수이며, 다른 층에는 공지의 반도체화합물을 사용해도 좋다. 또한 본 발명의 폴리아센 유도체를 사용한 유기반도체층에 있어서는 본 발명의 폴리아센 유도체를 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 복수 병용해도 공지의 반도체화합물과 병용해도 좋다.

본 발명에 있어서 사용가능한 다른 p형반도체화합물로서는 프탈로시아닌계 안료, 인디고 또는 티오인디고계 안료, 퀴나크리논계 안료 등을 들 수 있다. 본 발명으로 있어서 사용되는 다른 정공주입 수송기능을 가지는 화합물로서는 트리아릴메탄 유도체, 트리아릴아민 유도체, 옥사졸 유도체, 히드라존 유도체, 스틸벤 유도체, 피라졸린 유도체, 폴리실란 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그 유도체, 폴리티오펜 및 그 유도체, 폴리-N-비닐카르바졸유도체 등을 들 수 있다. 트리아릴아민 유도체로서는 예를 들면, 4,4-비스[N-페닐-N-(4"-메틸페닐)아미노]비페닐, 4,4-비스[N-페닐-N-(3"-메틸페닐)아미노]비페닐, 4,4-비스[N-페닐-N-(3"-메톡시페닐)아미노]비페닐, 4,4-비스[N-페닐-N-(1"-나프틸)아미노]비페닐, 3,3-디메틸-4,4-비스[N-페닐-N-(3"-메틸페닐)아미노]비페닐, 1,1-비스[4-[N,N-디(4"-메틸페닐)아미노]페닐]시클로헥산, 9,10-비스[N-(4-메틸페닐)-N-(4"-n-부틸페닐)아미노]페난트렌, 3,8-비스(N,N-디페닐아미노)-6-페닐페난트린, 4-메틸-N,N-비스[4",4"-비스[N,N-디(4-메틸페닐)아미노]비페닐-4-일]아닐린, N,N-비스[4-(디페닐아미노)페닐]-N,N-디페닐-1,3-디아미노벤젠, N,N-비스[4-(디페닐아미노)페닐]-N,N-디페닐 1,4-디아미노벤젠, 5,5"-비스[4-(비스[4-메틸페닐]아미노)페닐]-2,2:5,2"-테르티오펜, 1,3,5-트리스(디페닐아미노)벤젠, 4,4,4"-트리스(N-카르바졸일)트리페닐아민, 4,4,4"-트리스[N-(3"-메틸페닐)-N-페닐아미노]트리페닐아민, 4,4,4"-트리스[N,N-비스(4"-tert-부틸비페닐-4"-일)아미노]트리페닐아민, 1,3,5-트리스[N-(4-디페닐아미노페닐)-N-페닐아미노]벤젠 등을 들 수 있다. 또한, 정공주입 수송기능을 가지는 화합물은 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 복수 병용해도 좋다.

본 발명에 있어서 사용 가능한 다른 n형반도체화합물로서는 유기물에서는 페릴렌계 안료, 페리논계 안료, 다환 퀴논계 안료, 아조계 안료, C60이나 C70 풀레렌(fullerene) 등이, 무기물에서는 산화아연, 산화 티탄, 유화 카드뮴 등을 이용할 수 있다. 또한 유기금속착체 [예를 들면, 트리스(8-퀴놀리노라토:quinolinolato)알루미늄, 비스(10-벤조[h]퀴놀리노라토)베릴륨, 5-히드록시플라본의 베릴륨염, 5-히드록시플라본의 알루미늄염], 옥사디아졸 유도체 [예를 들면, 1,3-비스[5-(p-tert-부틸페닐)-1,3,4-옥사디아졸-2-일]벤젠], 트리아졸 유도체 [예를 들면, 3-(4-tert-부틸페닐)-4-페닐-5-(4"-비페닐)-1,2,4-트리아졸], 트리아진 유도체, 퀴놀린 유도체, 퀴놀살린 유도체, 디페닐퀴논 유도체, 니트로 치환 플루오레논 (fluorenone) 유도체, 피오피란디옥사이드 유도체 등을 이용할 수 있다.

광전변환층의 형성방법에 관해서는 특히 한정하는 것은 없고, 예를 들면 진공증착법, 이온화증착법, 용액도포법(예를 들면, 스핀코트법, 캐스트법, 딥코트법, 바코트법, 롤코트법, 랭뮤어-브로짓(Langmuir-Blodgett)법, 잉크젯법 등)에 의해 박막을 형성함으로써 제작할 수 있다. 진공증착법에 의해 각 층을 형성할 경우, 진공증착의 조건은 특히 한정하는 것이 아니지만, 10<sup>-5</sup>Torr정도 이하의 진공하에서, 50~600℃정도의 보트 온도(증착원 온도), -50~300℃정도의 기판온도로, 0.005~50nm/sec정도의 증착속도로 실시하는 것이 바람직하다. 이 경우, 진공하에서, 연속해서 형성함으로써 제(諸)특성에 한층 뛰어난 광전변환소자를 제조할 수 있다. 진공증착법에 의해 각 층을, 복수의 화합물을 이용해서 형성할 경우, 화합물을 넣은 각 보트를 개별로 온도 제어하고, 공증착하는 것이 바람직하다.

용액도포법에 의해 각 층을 형성할 경우, 각 층을 형성하는 성분 혹은 그 성분과 바인더 수지 등을, 적당한 유기용매 및/또는 물에 용해 또는 분산시켜서 도포액으로 한다. 사용할 수 있는 바인더 수지로서는 예를 들면, 폴리-N-비닐카르바졸, 폴리알릴레이트, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리실록산, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리파라크실릴렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌에테르, 폴리프로필렌에테르, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리에테르설폰, 폴리아닐린 및 그 유도체, 폴리티오펜 및 그 유도체, 폴리페닐렌비닐렌 및 그 유도체, 폴리플루오렌 및 그 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 및 그 유도체 등의 고분자화합물을 들 수 있다. 바인더 수지는 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 복수 병용해도 좋다.

상기 용액도포법으로 이용할 수 있는 적당한 유기용매로서는 예를 들면 헥산, 옥탄, 데칸, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 1-메틸나프탈렌 등의 탄화수소계 용매, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤계 용매, 예를 들면, 디클로로메탄, 클로로포름, 테트라클로로메탄, 디클로로에탄, 트리클로로에탄, 테트라클로로에탄, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 클로로톨루엔 등의 할로젠화탄화수소계 용매, 예를 들면 초산에틸, 초산부틸, 초산아밀 등의 에스테르계 용매, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 헥산올, 시클로헥산올, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸렌글리콜 등의 알코올계 용매, 예를 들면 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 티옥산, 아니솔 등의 에테르용매, 예를 들면 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 1-메틸-2-피롤리돈, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 디메틸설폭사이드 등의 극성용매 등을 들 수 있다. 도포액은 각종의 도포법에 의해 박막을 형성할 수 있다.

또한, 분산하는 방법으로서도 특히 한정하는 것이 없지만, 예를 들면 불밀, 샌드밀, 페인트셰이커, 아토라이터, 호모제나이저(homogenizer) 등을 이용해서 미립자상으로 분산할 수 있다. 도포액의 농도에 관해서는 특히 한정하는 것이 없고, 실시하는 도포법에 의해, 소망의 두께를 제작하기에 적합한 농도 범위로 설정할 수 있고, 일반적으로는 0.1~50질량%정도, 바

람직하게는 1~30질량%정도의 용액농도이다. 한편, 바인더 수지를 사용할 경우, 그 사용량에 관해서는 특히 한정하는 것이 없지만, 일반적으로는 각 층을 형성하는 성분(일층형의 소자를 형성할 경우에는 각 성분의 총량에 대해서), 5~99.9질량%정도, 바람직하게는, 10~99질량%정도, 보다 바람직하게는, 15~90질량%정도로 설정한다.

본 발명의 폴리아센 유도체는 용매에 가용한 분자설계가 용이하며, 스핀코트 등의 상기 용액도포법에 의한 박막제작을 바람직하게 행하는 것이 가능하며, 가공성·생산성이 현저하게 향상한다.

광전변환층의 두께(막후)에 관해서는 특히 한정하는 것은 없지만, 일반적으로, 5nm~5 $\mu$ m정도로 설정하는 것이 바람직하다. 또한, 제작한 소자에 대해, 산소나 수분 등과의 접촉을 방지할 목적으로, 보호층(봉지층)을 설치하거나, 또 소자를, 예를 들면, 파라핀, 유통 파라핀, 실리콘 오일, 플루오로카본유, 제올라이트 함유 플루오로카본유 등의 불활성 물질 중에 봉입해서 보호할 수 있다.

상기 보호층에 사용하는 재료로서는 예를 들면 유기고분자 재료(예를 들면, 불소화수지, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 에폭시 실리콘 수지, 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리파라크실릴렌, 폴리에틸렌, 폴리페닐렌옥사이드), 무기재료(예를 들면, 다이아몬드 박막, 아모르포스 실리카, 전기절연성 유리, 금속산화물, 금속질화물, 금속탄소화물, 금속 유화물), 나아가서는 광경화성 수지 등을 들 수 있고, 보호층에 사용하는 재료는 단독으로 사용해도 좋고, 혹은 복수 병용해도 좋다. 보호층은 한층 구조라도 좋고, 또한 다층구조라도 좋다.

또한 전극에 보호막으로서 예를 들면 금속산화막(예를 들면, 산화 알루미늄 막), 금속 불화막을 설치할 수도 있다. 또한 전극의 표면에, 예를 들면 유기인화합물, 폴리실란, 방향족 아민 유도체, 프탈로시아닌 유도체(예를 들면, 동프탈로시아닌), 카본으로부터 이루어지는 계면층(중간층)을 설치할 수도 있다. 나아가 전극은 그 표면을, 예를 들면 산, 암모니아/과산화수소, 혹은 플라즈마로 처리해서 사용할 수도 있다.

본 발명의 광전변환소자용 재료 및 그것을 사용한 광전변환소자는 태양전지에 바람직하게 이용할 수 있다.

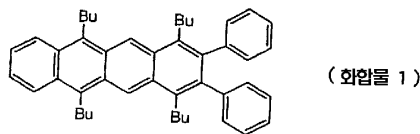
실시에

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 물론 본 발명은 이들에 한정되는 것이 아니다.

합성에 1[본 발명의 화합물 1의 합성]

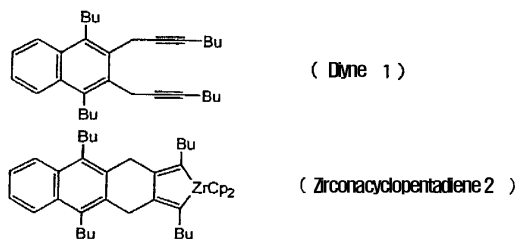
하기 식에서 나타내는 본 발명의 화합물 1을 다음과 같이 해서 합성하였다.

화학식 14



THF 중에 용해한 지르코노센디클로리드에 -78℃에서 n-부틸리튬을 2당량 첨가해 1시간 교반하였다. 이 액체는 하기 화합물인 1을 1당량 첨가해 실온에서 교반하면, 하기 화합물 지르코나시클로펜타디엔 1이 생성하였다. 이것에 NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 착체를 2당량 첨가하고, 디페닐아세틸렌을 1당량 첨가해서 50℃에서 3시간 교반하면, 화합물 1의 디히드로체가 얻어졌다. 이 화합물을 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(DDQ) 1당량과 반응시키면, 화합물 1이 적색 결정으로서 얻어졌다. 여기에서 얻어진 화합물 1을 승화정제해 하기 광전변환소자의 평가를 행하였다.

화학식 15

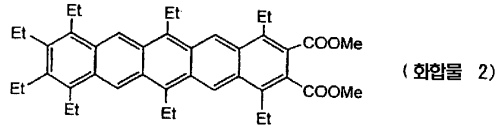




합성에 2[본 발명의 화합물 2의 합성]

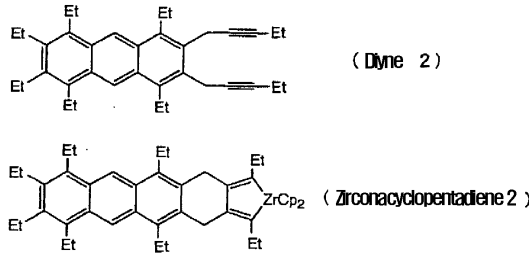
하기 식에서 나타내는 본 발명의 화합물 2를 다음과 같이 해서 합성하였다.

화학식 16



THF 중에 용해한 지르코노센디클로리드에  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 n-부틸리튬을 2당량 첨가해 1시간 교반하였다. 이 액체에 하기 화합물 디인 2를 1당량 첨가해 실온에서 교반하면, 하기 화합물 지르코나시클로펜타디엔 2가 생성하였다. 이것에 CuCl를 2당량, N,N-디메틸프로필렌우레아(DMPU)를 3당량, 디메틸아세틸렌카르복시레이트(DMAD)를 1당량 첨가해서  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 교반하면, 화합물 2의 디히드로체가 얻어진다. 이 화합물을 2,3-디클로로 5,6-디시아노벤조퀴논(DDQ) 1당량과 반응시키면, 화합물 2가 얻어진다. 여기에서 얻어진 화합물 2를 승화정제해 하기 광전변환소자의 평가를 행하였다.

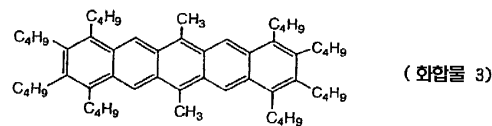
화학식 17



합성에 3[본 발명의 화합물 3의 합성]

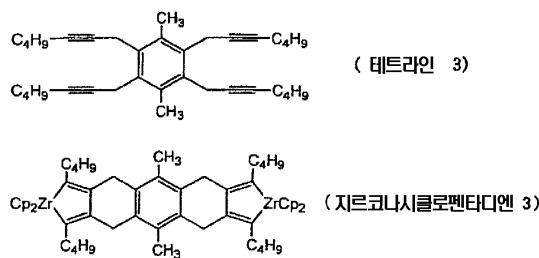
하기 식에서 나타내는 본 발명의 화합물 3을 다음과 같이 해서 합성하였다.

화학식 18



THF 중에 용해한 지르코노센디클로리드에  $-78^{\circ}\text{C}$ 에서 n-부틸리튬을 2당량 첨가해 1시간 교반하였다. 이 액체에 하기 화합물 테트라인 3을 1/2당량 첨가해 실온에서 교반하면, 하기 화합물 지르코나시클로펜타디엔 3이 생성하였다. 이것에  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  착체를 4당량 첨가하고, 5-데신을 2당량 첨가해  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 교반하면, 화합물 3의 테트라히드로체가 얻어진다. 이 화합물을 클로라닐 2당량과 반응시키면, 화합물 3이 얻어진다. 여기에서 얻어진 화합물 3을 승화정제해 하기 광전변환소자의 평가를 행하였다.

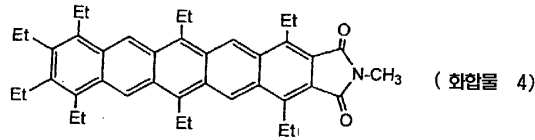
화학식 19



합성에 4[본 발명의 화합물 4의 합성]

하기 식에서 나타내는 본 발명의 화합물 4를 다음과 같이 해서 합성하였다.

화학식 20

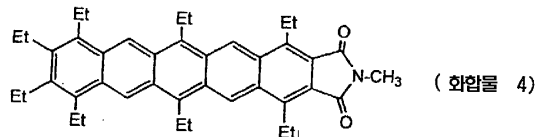


합성에 2에서 얻어진 화합물 2를 메탄올 중 KOH를 첨가해서 100℃에서 6시간 반응시켰다. 생성물을 염산처리하고, 디카르복산을 얻었다. 이 화합물에 무수초산을 첨가하고, 환류하 3시간 반응시켜 산무수물로 하고, 이것에 메틸아민을 첨가해 반응시키면, 화합물 4가 얻어진다. 여기에서 얻어진 화합물 4를 승화정제하고, 하기 광전변환소자의 평가를 행하였다.

합성에 5[본 발명의 화합물 5의 합성]

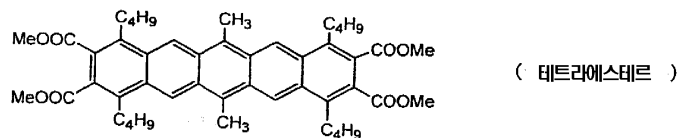
하기 식에서 나타내는 본 발명의 화합물 5를 다음과 같이 해서 합성하였다.

화학식 21



지르코나시클로펜타디엔 3으로부터 얻어지는 하기 식에 나타내는 테트라에스테르를 메탄올 중 KOH를 첨가해 100℃에서 6시간 반응시켰다. 생성물을 염산처리하고, 테트라카르복산을 얻었다. 이 화합물에 무수초산을 첨가해, 환류하 3시간 반응시켜 산무수물로 하고, 이것에 메틸아민을 첨가해 반응시키면, 화합물 5가 얻어진다. 여기에서 얻어진 화합물 5를 승화정제해 하기 광전변환소자의 평가를 행하였다.

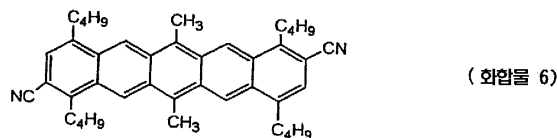
화학식 22



합성에 6[본 발명의 화합물 6의 합성]

하기 식에서 나타내는 본 발명의 화합물 6을 다음과 같이 해서 합성하였다.

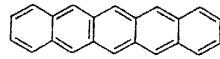
화학식 23



지르코나시클로펜타디엔 3에 염화구리 2당량 및 N,N-디메틸프로필렌우레아(DMPU) 3당량 존재하, 디시아노에틸렌을 2당량 반응시키면, 화합물 6의 테트라히드로체가 얻어진다. 이것을 2,3-디클로로-5,6-디시아노벤조퀴논(DDQ) 2당량과 반응시키면, 화합물 6이 얻어진다. 여기에서 얻어진 화합물 6을 승화정제해 하기 광전변환소자의 평가를 행하였다.

또한 하기 식으로 표현되는 화합물을 본 발명의 화합물 7로서 이용하였다.

화학식 24

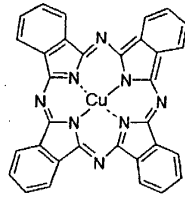


(화합물 7)

[비교화합물]

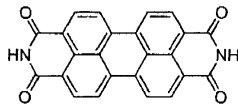
또한 이하의 화합물을 각각 도쿄카세이코교(주)에서 구입해 각각 승화정제해서 비교화합물로서 이용하였다.

화학식 25



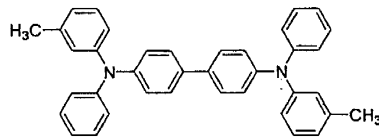
(비교화합물 1)

화학식 26



(비교화합물 2)

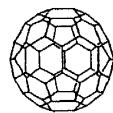
화학식 27



(비교화합물 3)

화학식 28

Fullerene C60



(비교화합물 4)

실시에 1(쇼트키 접합형 광전변환소자의 평가)

두께 130nm의 ITO투명전극을 가지는 유리 기판을, 아세톤, 기판세정제, 증류수, 이소프로필알코올의 순서로 초음파 세정하였다. 나아가 UV/오존 세정한 후, 진공증착장치의 홀더에 고정하였다. 증착조(槽)는 10<sup>-6</sup>Torr정도로 감압하고, ITO투명전극상에, 하기 표 1에 나타낸 p형유기반도체 화합물을 막후 약 500nm증착하였다. 다음으로 패터닝한 마스크(수광면적은 2mmX2mm)를 설치하고, 전극으로서 알루미늄을 막후 약 150nm로 증착하고, 쇼트키 접합형 광전변환소자를 제작하였다.

이 광전변환소자를, Bunkoh-Keiki(주) 제품 광전변환소자 평가장치를 이용하고, 백색광 강도 100mW/cm<sup>2</sup>에서 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	소자구조		평가결과			
	p형유기반도체 화합물		개방전압 (V)	단락전류 (mA/cm <sup>2</sup> )	곡선인자	변환효율(%)
실시에 1-1	화합물 1		0.61	0.08	0.40	0.02
실시에 1-2	화합물 2		0.63	0.06	0.44	0.02
실시에 1-3	화합물 7		0.60	0.05	0.38	0.01
비교예 1-1	비교화합물 1		광기전력 발생 없음			
비교예 1-2	비교화합물 2		광기전력 발생 없음			

실시에 2(pn접합형 광전변환소자의 평가)

실시에 1과 동일하게, ITO투명전극을 세정 후, ITO기판상에, 하기 표 2에 나타난 p형유기반도체 화합물을 막후 약 50nm 증착한 후, 하기 표 2에 나타난 n형유기반도체 화합물을 막후 약 50nm증착하였다. 다음으로 불화리튬을 막후 약1nm, 전극으로서 알루미늄을 막후 약 150nm로 증착하고, pn접합형 광전변환소자를 제작하였다. 이 광전변환소자를, 실시에 1과 동일하게 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	소자구조		평가결과			
	n형유기반도체 화합물	p형유기반도체 화합물	개방전압 (V)	단락전류 (mA/cm <sup>2</sup> )	곡선인자	변환효율(%)
실시에 2-1	비교화합물 2	화합물 1	0.61	0.85	0.38	0.20
실시에 2-2	동상	화합물 2	0.65	0.65	0.42	0.17
실시에 2-3	동상	화합물 3	0.63	0.90	0.38	0.22
실시에 2-4	화합물 4	비교화합물 1	0.60	0.53	0.40	0.13
실시에 2-5	화합물 5	동상	0.58	1.1	0.45	0.30
실시에 2-6	화합물 6	동상	0.55	1.2	0.40	0.28
실시에 2-7	화합물 5	화합물 2	0.64	1.1	0.47	0.35
실시에 2-8	비교화합물 4	화합물 7	0.58	0.52	0.43	0.13
비교예 2-1	비교화합물 2	비교화합물 1	0.43	0.63	0.39	0.11

실시에 3(pn접합형 광전변환소자 구조평가)

실시에 1과 동일하게, ITO투명전극을 세정 후, ITO기판상에, 하기 표 3에 나타난 p형유기반도체 화합물을 1,2-디클로로에탄에 용해해서 도포, 건조해 막후 100nm의 박막을 제작하였다. 다음으로 증착장치의 기판홀더에 고정하고, 이하 실시에 1과 동일하게, 비교화합물 2를 막후 약 50nm로 증착하였다. 다음으로 불화리튬을 막후 약 1nm, 전극으로서 알루미늄을 막후 약 150nm로 증착하고, pn접합형 광전변환소자를 제작하였다. 이 광전변환소자를, 실시에 1과 동일하게 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	소자구조		평가결과			
	p형유기반도체 화합물		개방전압 (V)	단락전류 (mA/cm <sup>2</sup> )	곡선인자	변환효율(%)
실시에 3-1	화합물 1		0.60	0.40	0.25	0.06
실시에 3-2	화합물 2		0.63	0.35	0.27	0.06
실시에 3-3	화합물 7		용매에 불용인 때문에 박막작성 불가			

비교예 3-1	비교화합물 1	용매에 불용인 때문에 박막작성 불가
---------	---------	---------------------

실시에 4(색소증감형 광전변환소자의 평가)

티탄테트라이소프로폭시드 62.5ml를, 2-프로판올 10ml와 이온교환수 380ml와 70% 질산 3ml와의 혼합물에 용해하고, 80℃에 있어서 8시간 가수분해시킨 후, 증발농축하고, 안정한 산화티탄콜로이드 용액을 조제하였다. 이 콜로이드 용액 중의 산화티탄의 입경은 약 8nm이었다. 두께 0.5 $\mu$ m의 ITO의 기판의 표면에, 전기의 콜로이드 용액 10g과 TiO<sub>2</sub> 미분말 (Nippon Aerosil사 제품, 상품명 "P-25") 2g과 폴리에틸렌글리콜 2g과의 혼합물을 스펀코팅하고, 500℃에서 1시간 소성함으로써 두께 10 $\mu$ m의 다공질 산화티탄막을 형성시켰다. 다음으로 증감색소[시스-디-(티오시아네이트)-N,N-비스(2,2-비피리딜-4,4-디카르본산)-루테늄(II)]의 에탄올 용액에 침지하고, 1시간 환류를 행하여 색소를 흡착시켰다. 다음으로 하기 표 4에 나타난 화합물을 막후 500nm로 증착해 박막을 제작하였다. 이후, 전극으로서 백금을 막후 약 100nm로 증착하고, 색소증감형 광전변환소자를 제작하였다. 이 광전변환소자를, 실시예 1과 동일하게 평가하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	소자구조		평가결과		
	정공우송층	개방전압 (V)	단락전류 (mA/cm <sup>2</sup> )	곡선인자	변환효율(%)
실시예 4-1	화합물 1	0.54	1.3	0.35	0.25
실시예 4-2	화합물 2	0.52	1.1	0.37	0.21
비교예 4-1	비교화합물 1	0.42	0.07	0.30	0.01

산업상 이용 가능성

본 발명에 따르면, 가공성·생산성이 좋고, 독성이 낮고, 플렉시블화가 용이하며, 광전변환 효율이 양호한 광전변환소자용 재료, 및 상기 재료를 사용한 광전변환소자를 제공할 수 있다.