

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/063283 A1

(51) 国際特許分類: C09B 23/10,
C07F 9/38, H01L 31/04, H01M 14/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000267

(22) 国際出願日: 2004年1月16日 (16.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-008519 2003年1月16日 (16.01.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋2丁目3番13号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 八木 弾生 (YAGI, Tadao) [JP/JP]. 安藤 宗徳 (ANDO, Motonori) [JP/JP]. 倉田 隆一郎 (KURATA, Ryuichiro) [JP/JP].

(74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル 9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— すべての指定国のための不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て (規則4.17(v))

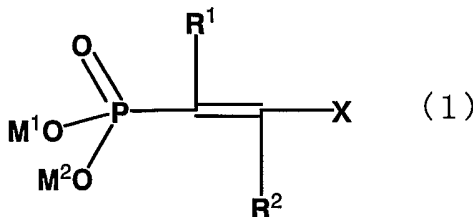
添付公開書類:

— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
— 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTOFUNCTIONAL MATERIALS

(54) 発明の名称: 光機能材料



(57) Abstract: Photofunctional materials having vinylphosphonic acid groups, preferably photofunctional materials having chemical structures represented by the general formula (1): (1) (wherein X is a monovalent organic residue; R¹ and R² are each independently hydrogen or a monovalent organic residue; M¹ and M² are each independently hydrogen, substituted or unsubstituted alkyl, substituted or unsubstituted aryl, substituted or unsubstituted silyl, or a cation; R¹ and R², R¹ and X, or R² and X may be united to form a ring; and X and R² may be replaced with each other). The photofunctional

materials are favorably usable as sensitizing dyes for dye-sensitized photoelectric conversion cells and can attain high photoelectric conversion efficiency and strong adsorption to the interface of an inorganic semiconductor.

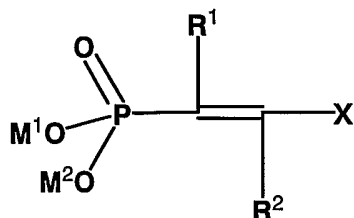
[続葉有]

WO 2004/063283 A1



(57) 要約:

本発明は、ビニルホスホン酸基を有する光機能材料に関し、好ましくは下記一般式（1）で示される化学構造を有する光機能材料に関する。



(1)

(式中、Xは1価の有機残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子または1価の有機残基を表し、M¹およびM²はそれぞれ独立に、水素原子、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のシリル基、あるいは陽イオンを表す。R¹とR²、R¹とX、およびR²とXは、それぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。さらに、XとR²は入れ替わっていてもよい。)

本発明に係る光機能材料は、色素増感型光電変換セル用の光電変換増感色素として好ましく用いることができ、高い光電変換効率ならびに無機半導体界面との強い吸着力を有する光電変換増感色素を提供することができる。

明 細 書

光機能材料

5 技術分野

本発明は、光機能材料に関する。この光機能材料は、光電変換材料、光発光材料または光吸収材料などに使用できる。さらに、本発明は、この光機能材料を用いた光電変換用増感色素、光電変換材料、光電変換電極、およびこれを用いた光電変換セルに関する。

10

背景技術

太陽光発電については、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅などの化合物太陽電池が実用化、もしくは研究開発対象となっているが、これらを
15 普及させる上で製造コストが高い、原材料確保が困難である、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが、変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

こうした状況の中で、色素によって増感された半導体微多孔質体を用いた光電
20 変換電極および光電変換セル、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された（Nature、353巻、737～740頁、1991年；米国特許4927721号明細書参照）。これは、多孔性の酸化チタン薄膜の表面に色素を固定した、いわゆる色素増感型太陽電池であり、詳しくは、ルテニウム錯体色素によって分光増感された酸化チタン多孔質薄層を作用電極とし、ヨウ素を主体とする電解質層および対電極から成る色素増感型の光電変換セルである。この方式
25 の第一の利点は、酸化チタン等の安価な酸化物半導体を用いるため、安価な光電変換素子を提供できる点にあり、第二の利点は、用いられるルテニウム錯体色素

が可視光域に幅広く吸収を有していることから、比較的高い変換効率が得られる点にある。

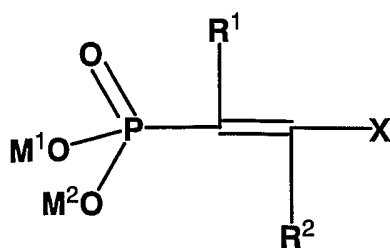
さらに最近では、色素増感型太陽電池における増感色素として、非ルテニウム錯体色素の研究が盛んに行なわれている。その例としてはフェニルキサントン系色素、フタロシアニン系色素、クマリン系色素、シアニン系色素、ポルフィリン系色素、アゾ系色素等が挙げられる。これらの有機色素は、ルテニウム錯体に比べて吸光係数が大きく、分子設計の自由度も大きいため、高い光電変換効率が期待されている。しかしながら、色素の光吸収領域が狭い、酸化チタンへの電荷の注入が非効率的である等の理由から、良好な有機増感色素はなかった。

- 10 これらの問題を解決するため、酸化チタンとの吸着末端に特徴をもたせた増感色素として、置換アクリル酸部位を持つ増感色素が開発され、比較的高い変換効
- 率を有することが示されている（特開2002-164089号公報、WO 02/11213号パンフレット参照）。この増感色素の優位な点は、色素骨格と置換アクリル酸部位を結合させることで、増感色素から酸化チタン等の無機半導体へ
- 15 の電荷注入効率を向上させたことにある。しかしながら、酸化チタン表面への吸着基としてカルボキシル基を用いた場合には、カルボキシル基の吸着力が弱い
- ため、たとえば、電解液に少量の水が混入した場合に、pHによって酸化チタン表面から色素が離脱し、電池の寿命が低下する可能性が指摘されている（*Inorganic Chemistry*、36巻、5937～5946頁、1997年；*Inorganic Chemistry*、3
- 20 9巻、4542～4547頁、2000年）。

そこで、色素増感型太陽電池の色素として、高い光電変換効率を有し、かつ、安定性の高い材料の開発が望まれていた。

発明の開示

- 25 本発明は、ビニルホスホン酸基を有する光機能材料に関する。たとえば、下記一般式（1）で示される化学構造を有する光機能材料が好ましく用いられる。



(1)

(式中、Xは1価の有機残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子または1価の有機残基を表し、M¹およびM²はそれぞれ独立に、水素原子、置換
5 または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のシリル基、あるいは陽イオンを表す。R¹とR²、R¹とX、およびR²とXは、それぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。さらに、XとR²は入れ替わっていてもよい。)

別の本発明は、上記本発明に係る光機能材料を含む光電変換用増感色素に関する。
10

さらに別の本発明は、無機半導体と、この無機半導体に連結された上記本発明に係る光電変換用増感色素とを含む光電変換材料に関する。

さらに別の本発明は、透明電極と、この透明電極上に積層された上記本発明に係る光電変換材料とを含む光電変換電極に関する。

15 さらに別の本発明は、上記本発明に係る光電変換電極と、電解質層と、導電性対極とを含む光電変換セルに関する。

図面の簡単な説明

図1は、光電変換セルの一例として、実施例における試験サンプルを模式的に
20 示した断面図である。

図2は、プロトンNMRスペクトルを表す。上段は化合物(30)のエチルエステル体、下段はそれを加水分解した化合物(30)を表す。

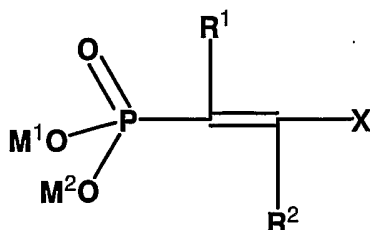
図3は、化合物(73)を用いた光電変換セルのI-V特性を表す。

図4は、化合物(73)を用いた光電変換セルのIPCEスペクトルを表す。

発明を実施するための最良の形態

本発明の光機能材料は、ビニルホスホン酸基を有することをその特徴とする。
すなわち、本発明の光機能材料は、ビニルホスホン酸基を有するものであれば何
ら制限はされないが、特に、下記一般式（１）で表される化学構造を有する化合

5 物であることが好ましい。



(1)

（式中、Xは1価の有機残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子
または1価の有機残基を表し、M¹およびM²はそれぞれ独立に、水素原子、置換
10 または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換
のシリル基、あるいは陽イオンを表す。R¹とR²、R¹とX、およびR²とXは、
それぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。さらに、XとR²は入れ替わ
っていてもよい。）

本発明において、光機能材料とは、光を吸収することによって新たに増感効果、
15 発熱効果、発色効果、退色効果、蓄光効果、相変化効果、光電変換効果、光磁気
効果、光触媒効果、光変調効果、光記録効果、ラジカル発生効果等の機能を発現
する材料、あるいは逆にこれらの効果を受けて発光機能を有する材料を意味する。
この光機能材料は、たとえば、光電変換材料、発光材料、光記録材料、画像形成
材料、フォトクロミック材料、エレクトロルミネッセンス材料、光導電材料、二
20 色性材料、ラジカル発生材料、酸発生材料、塩基発生材料、蓄光材料、非線形光
学材料、第2高調波発生材料、第3高調波発生材料、感光材料、光吸収材料、近
赤外吸収材料、フォトケミカルホールバーニング材料、光センシング材料、光マ
ーキング材料、光化学治療用増感材料、光相変化記録材料、光焼結記録材料、光
磁気記録材料、光線力学療法用色素、および光電変換用増感色素等に、幅広く用

いることができる。

以下に、ビニルホスホン酸基を有する、特に一般式（1）の化学構造を有する光機能材料を、主として光電変換用増感色素として用いる場合について説明するため、本明細書においてはこの光機能材料を、その代表的な適用形態として、光電変換用増感色素あるいは単に増感色素と呼称する場合があるが、上記の幅広い応用を否定するものではない。

光電変換用増感色素に必要な機能としては、色素が広い吸収領域を有することと、酸化チタン等の無機半導体に効率よく電荷を注入できることが挙げられる。色素の吸収領域を広くするためには、上記一般式（1）のXに吸収領域を広くするような有機残基を導入することが好ましい。この吸収領域の広域化のために、Xは電子供与性の有機残基であることが好ましく、アミノ基等有する有機残基が高い効果を発揮することができる。

電荷を効率よく注入させるためには、増感色素には無機半導体表面に吸着するアンカー基が必要であるが、本発明の光機能材料は、ホスホン酸基を有するため、増感色素として用いた場合にこの条件を満足する。ホスホン酸基は、カルボン酸基に比べ、酸化チタンのような無機半導体に対して、より強い吸着能を有しているため、色素の脱離が起こりにくく、したがって、素子の長寿命化が期待できる。特に、一個のリン原子が2個の酸性基（ $-OM^1$ と $-OM^2$ ）を有するので、各々の加算効果とキレート効果により、強い吸着効果を発揮することができる。さらに、より強い吸着能を有していることで、素子作成時に無機半導体電極に色素を吸着させる時の吸着速度も早くなり、製造時間の短縮ができるという利点もある。

上記アンカー基と無機半導体表面との間には強い化学結合が生じ、お互いの電子雲が有効に重なり合うことから、増感色素から無機半導体表面への迅速な電子移動が期待できる。加えて、ホスホン酸基を有することにより、水やエタノール等への溶解性も良好となるため、吸着用溶剤として、これらの環境負荷の小さな溶剤を用いることが可能となり、これが色素溶液としてのポットライフが長いことに結びつき、ひいては製造コストを低く押さえる効果に結びつくことが期待で

きる。

光電変換用増感色素のクロモファー部位で光吸収して生じた励起電子を、増感色素が吸着する無機半導体の伝導帯へ有効に注入し、高い光電変換効率を有する色素を得るためには、増感色素の吸着部位（アンカー基）周辺が強い電子吸引力を有していることが必要である。さらに、クロモファーの π 電子共役がアンカー基にまで繋がっていないと、増感色素内で生じた励起電子をアンカー基へ有効に伝えることができない。

たとえば、一般式（1）の構造では、その R^1 の位置に置換基を導入することができる。 R^1 に電子吸引力の置換基を導入すると、ビニルホスホン酸基がより強い電子アクセプターになり、分子内での電荷の移動がより効率的になる。これは、増感色素から酸化チタン等の無機半導体への電荷の注入をより効率的に行うことができる点で、非常に効果的である。

つまり、ビニルホスホン酸基は、ホスホン酸の結合位置までクロモファー部位の π 電子共役構造を繋げつつ、ホスホン酸近傍に電子吸引基を配置することを初めて可能とする化学構造を有している。これに対して、たとえば、ベンゼンホスホン酸基のような芳香環に直接結合したホスホン酸構造では、近傍に電子吸引力基を導入することができないため、ビニルホスホン酸基に比べて、電荷の注入効率が悪く、光電変換効率も低い。

このように、本発明によれば、ビニルホスホン酸構造、たとえば一般式（1）に表されるような化学構造をとることにより、初めて、無機半導体に対する強い吸着能と強い電子アクセプター性とを両立させたアンカー基を有する増感色素を実現できるのである。

次に、一般式（1）中の各官能基の説明をする。

一般式（1）中のXは、1価の有機残基を表す。ここでいう有機残基は、特に制限はないが、たとえば、置換基を有していてもよい（つまり置換または非置換の）一価の芳香族炭化水素残基、置換または非置換の一価の複素環残基、置換または非置換の一価の脂肪族不飽和炭化水素残基、置換または非置換の一価のアミ

ノ基、置換または非置換の一価の有機金属錯体残基が挙げられる。

芳香族炭化水素残基の芳香環としては、特に制限はないが、たとえば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、ナフタセン、ピレン、フェナンスレン、インデン、アズレン、ペリレン、フルオレン、ビフェニル、ターフェニルが挙げられる。

- 5 複素環残基の複素環としては、特に制限はないが、たとえば、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、キノリン、カルバゾール、アクリジン、キサントエン、フェノチアジン、フェノキサジン、ピロリジン、
- 10 ピロリン、イミダゾリン、イミダゾリジン、ペペリジン、ペペラジン、モルホリン、キヌクリジン、ピラン、テトラヒドロピラン、ジオキサソラン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェンが挙げられる。

- これらの複素環は4級化されていてもよく、対イオンを有していてもよい。この場合の対イオンは、特に制限はなく、一般的な陰イオンでよい。例としては、
- 15 ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフッ化ホウ素イオン、ヘキサフッ化リンイオン、水酸化物イオン、メタンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオンが挙げられる。対イオンを有さない場合は、分子内または分子間のカルボキシル基等の酸性基で中和されていてもよい。

- さらに複素環としては、染料や顔料に用いられる色素骨格を含む。用いられる
- 20 色素骨格としては、たとえば、アゾ系色素、キナクリドン系色素、ジケトピロロピロール系色素、スクワリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントエン系色素、ポルフィリン系色素、クロロフィル系色素、ルテニウム錯体系色素、インジゴ系色素、ペリレン系色素、ジオキサジン系色素、アントラキノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素が挙げられる。
- 25

脂肪族不飽和炭化水素残基としては、特に制限はないが、たとえば、ビニル基、1, 3-ブタジエニル基、1, 3, 5-ヘキサトリエニル基が挙げられ、その不

飽和結合の総和は1～20の範囲であることが好ましい。

アミノ基としては、特に制限はないが、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、モノまたはジアリールアミノ基等が挙げられ、具体的にはたとえば、N-メチルアミノ基、N-エチルアミノ基、N, N-ジエチルアミノ基、N, N-ジイソプロピルアミノ基、N, N-ジブチルアミノ基、N-ベンジルアミノ基、N, N-ジベンジルアミノ基、N-フェニルアミノ基、N, N-ジフェニルアミノ基、N, N-ビス(m-トリル)アミノ基、N, N-ビス(p-トリル)アミノ基、N, N-ビス(p-ビフェニリル)アミノ基が挙げられる。

有機金属錯体残基の有機金属錯体としては、特に制限はないが、たとえば、フェロセン、ルテノセン、チタノセン、ジルコノセン、フタロシアニン、ナフタロシアニン、ポルフィリン、ルテニウムピピリジル錯体が挙げられる。

以上述べた、一般式(1)のXで表される有機残基としての芳香族炭化水素残基、複素環残基、脂肪族不飽和炭化水素残基、アミノ基、および有機金属錯体残基は、前述のように、1以上の置換基を有してもよい。この置換基としては、特に制限はないが、たとえば、アルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシル基、アシル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、置換または非置換のアミノ基、置換または非置換のアミド基、アルコキシアルキル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、シアノ基、イソシアノ基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、ニトロ基、ニトロシル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基が挙げられる。

アルキル基としては、炭素数1～30の置換または非置換の直鎖状、分岐鎖状および環状の炭化水素基が挙げられる。

アリール基としては、前述の芳香族炭化水素残基の芳香環が挙げられ、これらのアリール基は、さらに置換基を有していてもよい。

複素環基としては、前述の複素環残基の複素環が挙げられる。これらの複素環基は、さらに置換基を有していてもよい。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基、オクチルオキシ基、tert-オクチルオキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基が挙げられる。

アシル基としては、アルキルカルボニル基、および、アリールカルボニル基が
5 挙げられ、具体的にはたとえば、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルオイル基等の炭素数1~20のアシル基が挙げられる。

アリールオキシ基としては、フェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、9-アンスリルオキシ基等の炭素数6~20のアリールオキシ基が挙げられる。

10 アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基等の炭素数1~20のアルキルチオ基が挙げられる。

アリールチオ基としては、フェニルチオ基、2-メチルフェニルチオ基、4-tert-ブチルフェニルチオ基等の炭素数6~20のアリールチオ基が挙げら
15 れる。

置換または非置換のアミノ基としては、置換基を有していてもよい前述の一価のアミノ基が挙げられる。

置換または非置換のアミド基としては、たとえば、アミド基、アルキルアミド基、芳香族アミド基が挙げられる。

20 アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、イソプロポキシメチル基等の炭素数1~20のアルコキシアルキル基が挙げられる。

アルキルオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニル基等の炭素数1~20のアルコキシカルボニル基が挙げられる。

25 アリールオキシカルボニル基としては、フェノキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等の炭素数5~30までのアリールオキシカルボニル基が挙げられる。

カルボキシル基、ホスホン酸基、スルホ基等の酸性基は、金属塩やアンモニウム塩を形成していてもよい。

上記のXに結合する置換基が複数存在する場合には、それらは互いに同一でも異なってもよく、また、それらの置換基が互いに結合して環を形成していてもよい。さらに、Xや、Xに結合する置換基は、後述するR¹やR²と結合して、
5 環を形成していてもよい。

上記のXのうち好ましいものは、置換または非置換のアミノ基を有する一価の有機残基であり、例としては、ジアリールアミノフェニル基、ジアルキルアミノフェニル基、ジアルキルアミノスチリル基が挙げられる。さらに、高い光電変換
10 効率を有するためには、Xが置換もしくは非置換のアミノ基を有する一価の有機残基であって、かつ、長い共役鎖を有し、その共役鎖がリジッドな骨格であることがより好ましい。これは、長い共役鎖を有することで、色素の光吸収領域が広くなり、かつ、無機半導体への電荷注入部位であるビニルホスホン酸基に対して、アミノ基のような電子供与性の置換基を有するユニットがリジッドに結合すること
15 とで、ドナー部位からアクセプター部位への分子内での電荷移動が効率的に生じうるためである。

次に、一般式(1)中のR¹、R²について説明する。R¹、R²は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機残基を表す。

ここでいう有機残基は、特に制限はないが、たとえば、上記Xと同様の有機残
20 基や、置換または非置換の脂環式炭化水素残基、置換または非置換の鎖式炭化水素残基、ヒドロキシル基、電子吸引基が挙げられる。

置換または非置換の環式炭化水素残基の環式炭化水素としては、たとえば、シクロヘキサン、シクロペンタン等の炭素数3~20の飽和環式炭化水素や、シクロヘキセン、シクロペンテンシクロヘキサジエン、シクロペンタジエン等の炭素
25 数3~30の不飽和環式炭化水素が挙げられる。

置換または非置換の鎖式炭化水素残基の鎖式炭化水素基としては、炭素数1~30の直鎖または分岐鎖のアルキル基が挙げられ、これらの鎖式炭化水素基は不

飽和結合を有していてもよい。

電子吸引基とは、ハメットの置換基定数 σ が0より大きい値を示す基を意味する。これらの置換基としては、特に制限はないが、たとえば、シアノ基、カルボキシル基、ニトロ基、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換または非置換のアミド基、ペルフルオロアルキル基、ペルフルオロアルキルチオ基、ペルフルオロアルキルカルボニル基、置換または非置換のスルホンアミド基、4-シアノフェニル基、ハロゲン原子が挙げられる。また、その他の例としては、Chem. Rev. 91巻、165～195頁、1991年（その開示内容は引用によりここに援用される。）記載の σ 値が0より大きいものが挙げられる。

上記の電子吸引性基のうち、アシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換または非置換のアミド基としては、Xで表される有機残基における置換基として例示されたアシル基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換または非置換のアミド基と同様のものが挙げられる。

アルキルスルホニル基としては、メシル基、エチルスルホニル基、プロピルスルホニル基等が挙げられる。

アリールスルホニル基としては、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等が挙げられる。

ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基等が挙げられる。

ペルフルオロアルキルチオ基としては、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基等が挙げられる。

ペルフルオロアルキルカルボニル基としては、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロエチルカルボニル基等が挙げられる。

置換または非置換のスルホンアミド基としては、スルホンアミド基、ジメチルアミノスルホニル基、ジエチルアミノスルホニル基、ジフェニルアミノスルホニ

ル基等が挙げられる。

以上述べた R^1 、 R^2 は、互いに結合して環を形成していてもよいし、 R^1 、 R^2 がXと結合して環を形成していてもよい。ここで、 R^1 および/または R^2 が置換基を有する場合は、それらの置換基同士が互いに結合を形成していてもよいし、
5 その置換基がXと、またはXの置換基と結合して環を形成していてもよい。

R^1 は、電子吸引性基であることが好ましい。これは、無機半導体吸着部位であり、かつ、電荷注入部位であるビニルホスホン酸基に電子吸引基が結合していることで、ビニルホスホン酸基がより強い電子アクセプター基になるためである。これにより、無機半導体への効率的な電荷の注入が可能となる。

10 さらに R^1 は、電子吸引性基のなかでもシアノ基であることがより好ましい。これは、シアノ基が強い電子吸引性基であり、安定性も高いためである。

次に、一般式(1)中の M^1 、 M^2 について説明する。

M^1 および M^2 は、それぞれ独立に、水素原子、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のシリル基、または陽イオン
15 を表す。

ここでいうアルキル基とは、炭素数1~20の直鎖、分岐鎖、あるいは環式の炭化水素基を表し、これらの炭化水素基は、不飽和結合を有していてもよい。これらのアルキル基のうち、好ましいものとしては、メチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ベンジル基等が挙げられる。

20 アリール基としては、上記Xで表される有機残基のうちの芳香族炭化水素残基や、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、フラザン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、インドール、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、キノリン、カルバゾール、アクリジン、キサンテン、フェノチアジン、フェノキサジン等の複素芳香環基が挙げられる。これらアリール基のうち好ましいものとして
25 しては、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

シリル基としては、アルキルシリル基、アリールシリル基等が挙げられ、具体

的にはたとえば、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリフェニルシリル基が挙げられる。

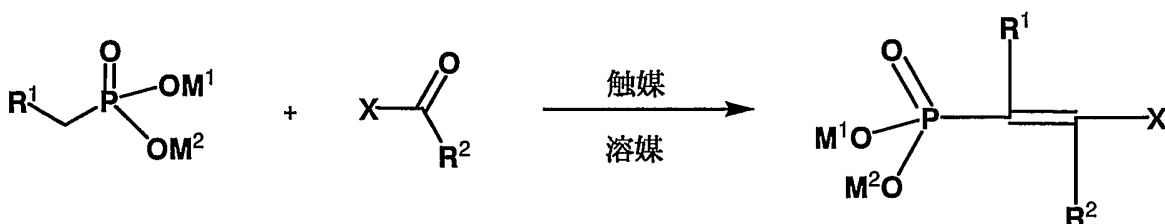
上記アルキル基、アリール基、シリル基は、任意に1以上の置換基により置換されていてもよく、それらの置換基としては、上述のXへの置換基と同様のものが挙げられる。

- 5 陽イオンとしては、ホスホン酸と塩を形成する陽イオンであれば特に限定はされないが、たとえば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の金属イオンや、テトラブチルアンモニウム、ピリジニウム、イミダゾリウム等の4級アンモニウムイオンが挙げられる。
- 10 光電変換用増感色素を無機半導体に吸着させて使用する場合には、 M^1 、 M^2 は水素原子または4級アンモニウム塩であることが好ましいが、 M^1 、 M^2 がこれら以外であっても、何ら問題なく使用することができる。たとえば、 M^1 、 M^2 がアルキル基やアリール基、シリル基等のホスホン酸エステルの形態であってもよく、
- 15 ホスホン酸エステルを無機半導体に吸着させる場合には、適当な触媒等を用いて系中で加水分解をしながら吸着させることもできる。

- 一般式(1)で表される化合物は、二重結合を有するため、シス体、トランス体などの構造異性体を取りうるが、その立体構造は特に限定されず、いずれも、たとえば光電変換用増感色素として、良好に使用することができる。すなわち、式(1)において、Xと R^2 が入れ替わってもよく、たとえば R^1 と R^2 の関係でみ
- 20 れば、シスでもトランスでも、任意の幾何異性体を選択できる。

一般式(1)で表される化合物は、たとえば、以下のスキーム(1)に示すような方法で合成することができる。

スキーム(1)



スキーム（１）中、触媒としては、ピペリジン、酢酸アンモニウム等を用いることができるが、特にこれらに限定されず、たとえば、*Organic Reactions*, 15巻、第2章、1967年（1978年再版）（その開示内容は引用によりここに援用される。）に記載の触媒を使用することができる。

5 スキーム（１）中の溶媒としては、エタノール、テトラヒドロフラン等を用いることができるが、特にこれらに限定されず、*Organic Reactions*, 15巻、第2章、1967年（1978年再版）（その開示内容は引用によりここに援用される。）に記載の溶媒を使用することができる。反応が進行しにくい場合には、溶媒を用いず反応させることが有効な場合もある。

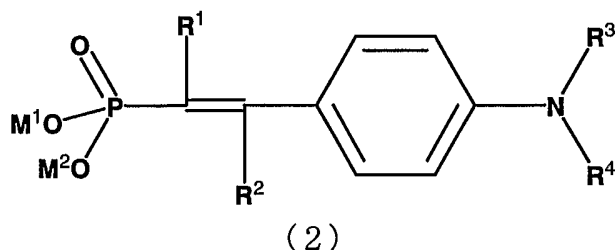
10 反応温度は、通常、室温でかまわないが、必要に応じて加熱して反応させることもできる。

M^1 と M^2 がともに水素原子である化合物を合成する場合は、反応が進行しにくいことがあるので、このような場合には、 M^1 、 M^2 に、水素原子のかわりに、メチル基、エチル基等を導入して反応させ、得られた化合物を加水分解することで、

15 目的の化合物を得ることができる。

以下、本発明の光機能材料として用いることができる化合物の代表例を示すが、本発明は、何らこれらに限定されるものではない。

まず、下記一般式（２）：



で示される化合物例を表1に示す。表1中、Meはメチル基、Etはエチル基、ⁱPrはイソプロピル基、Phはフェニル基、DMAPhは4-ジメチルアミノフェニル基、をそれぞれ表す。また、以下の表には、各化合物の代表構造式として、

25 2重結合構造に起因するシス-トランス異性体の一部を示すが、存在し得る幾何

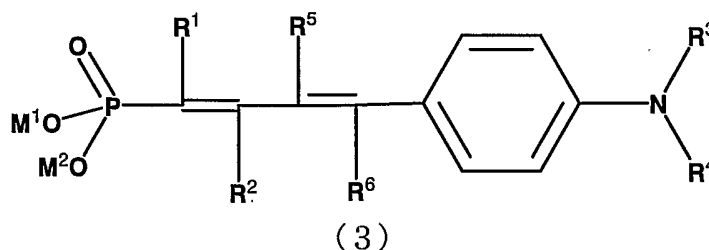
異性体の全てが含まれている。

(表1)

化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	M ¹	M ²
1	CN	H	Me	Me	H	H
2	CN	H	Et	Et	H	H
3	CN	H	ⁱ Pr	ⁱ Pr	H	H
4	CN	H	Ph	Ph	H	H
5	CN	H	<i>p</i> -tolyl	<i>p</i> -tolyl	H	H
6	CN	H	Me	Me	Et	H
7	CN	H	Ph	Ph	Et	H
8	CN	H	Me	Me	Et	Et
9	CN	H	Ph	Ph	Et	Et
10	CN	H	Me	Me	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
11	CN	H	Ph	Ph	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
12	CN	H	Me	Me	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄
13	CN	H	Ph	Ph	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄
14	CN	H	Me	Me	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	H
15	CN	H	Ph	Ph	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	H
16	CN	H	DMAPh	DMAPh	H	H
17	CN	Me	Me	Me	H	H
18	CN	CN	Me	Me	H	H
19	CN	Ph	Me	Me	H	H
20	COCH ₃	H	Me	Me	H	H
21	COCH ₃	H	Ph	Ph	H	H
22	SO ₂ Ph	H	Me	Me	H	H
23	SO ₂ Ph	H	Ph	Ph	H	H

2 4	SO ₂ Me	H	Ph	Ph	H	H
2 5	CONMe ₂	H	Me	Me	H	H
2 6	CONMe ₂	H	Ph	Ph	H	H
2 7	COCF ₃	H	Ph	Ph	H	H
2 8	NO ₂	H	Ph	Ph	H	H
2 9	Br	H	Ph	Ph	H	H

次に、下記一般式 (3) :



- 5 で示される化合物例を表 2 に示す。表 2 中、Me、Et 等の略語の意味は、上記表 1 と同じである。

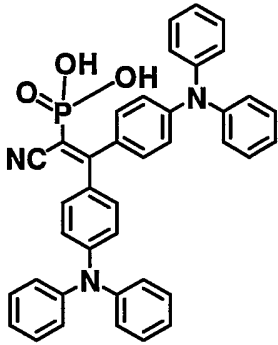
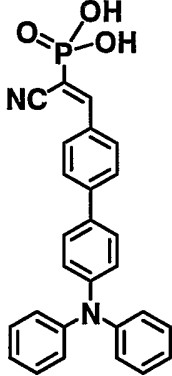
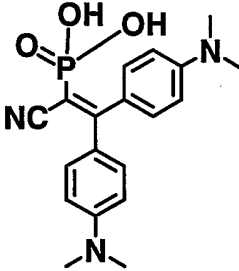
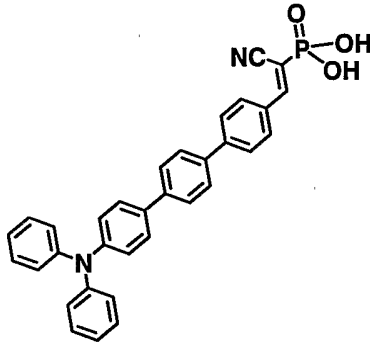
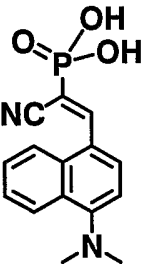
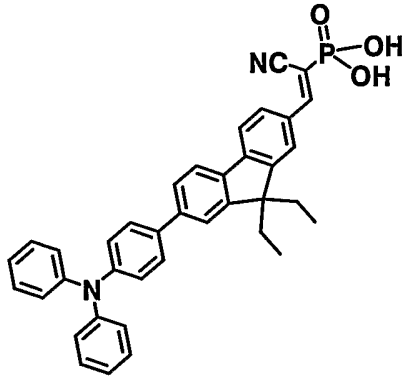
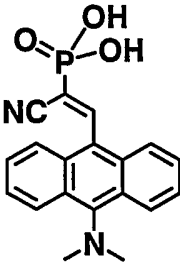
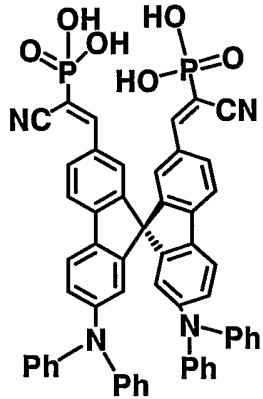
(表 2)

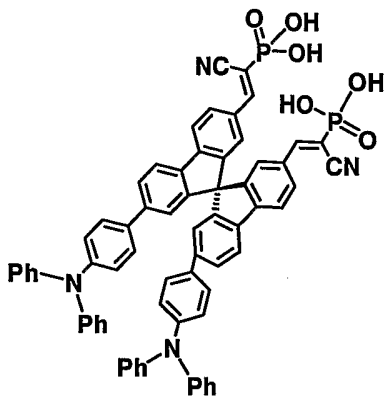
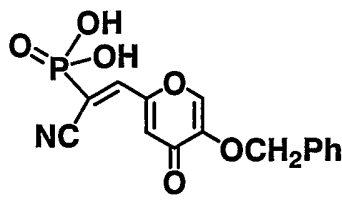
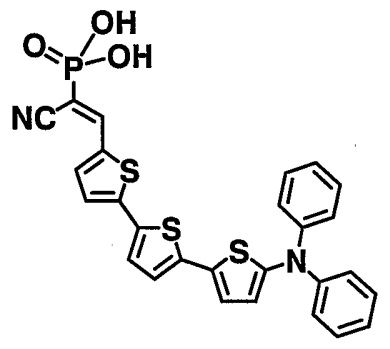
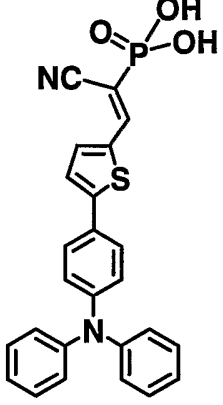
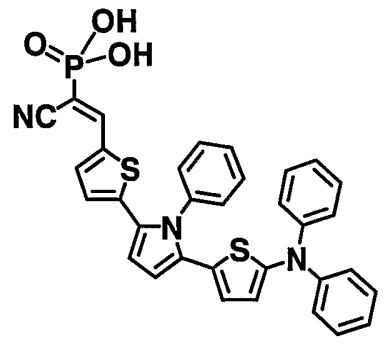
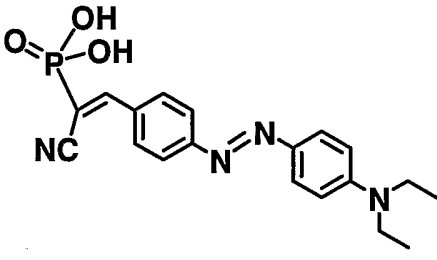
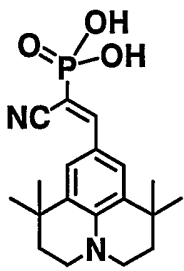
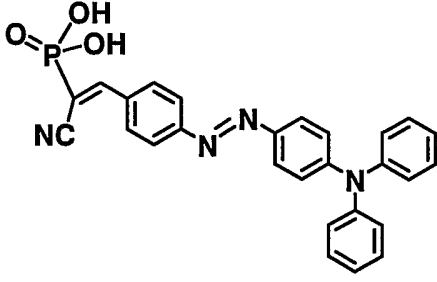
化合物	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	M ¹	M ²
3 0	CN	H	Me	Me	H	H	H	H
3 1	CN	H	Ph	Ph	H	H	H	H
3 2	CN	H	<i>p</i> -tolyl	<i>p</i> -tolyl	H	H	H	H
3 3	CN	H	Ph	Ph	H	H	Et	H
3 4	CN	H	Ph	Ph	H	H	Et	Et
3 5	CN	H	Me	Me	H	H	Si(CH ₃) ₃	Si(CH ₃) ₃
3 6	CN	H	Me	Me	H	H	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄
3 7	CN	H	Ph	Ph	H	H	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄
3 8	CN	H	Ph	Ph	H	H	⁺ N(C ₄ H ₉) ₄	H
3 9	CN	H	DMAPh	DMAPh	H	H	H	H

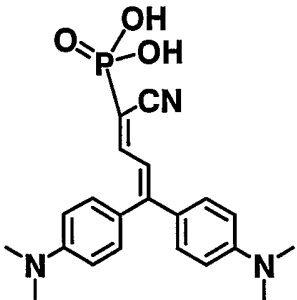
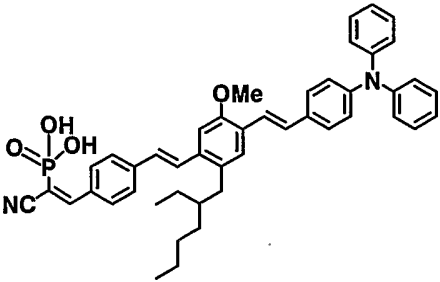
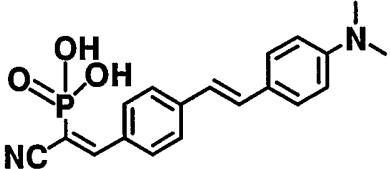
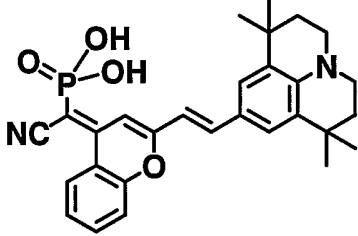
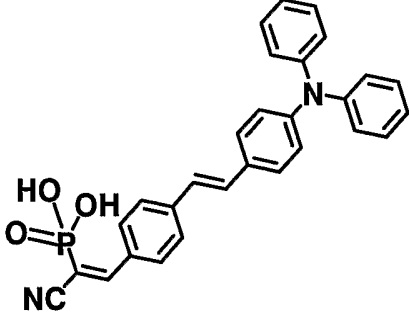
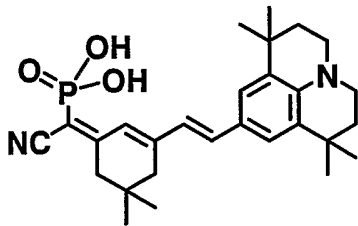
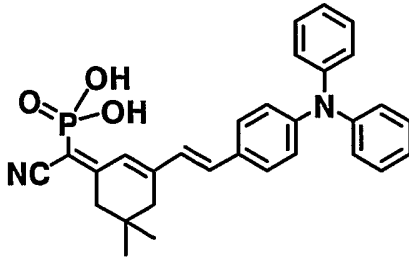
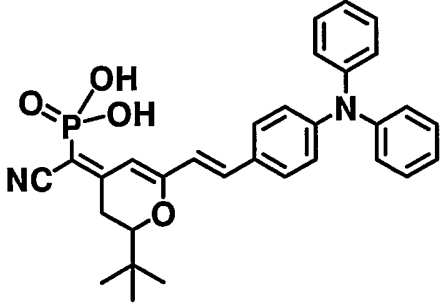
4 0	CN	Me	Me	Me	H	H	H	H
4 1	CN	CN	Me	Me	H	H	H	H
4 2	CN	Ph	Me	Me	H	H	H	H
4 3	COCH ₃	H	Ph	Ph	H	H	H	H
4 4	SO ₂ Ph	H	Ph	Ph	H	H	H	H
4 5	CONMe ₂	H	Me	Me	H	H	H	H
4 6	SO ₂ Me	H	Ph	Ph	H	H	H	H
4 7	CONMe ₂	H	Ph	Ph	H	H	H	H
4 8	COCF ₃	H	Ph	Ph	H	H	H	H
4 9	NO ₂	H	Ph	Ph	H	H	H	H
5 0	Br	H	Ph	Ph	H	H	H	H
5 1	CN	H	Me	Me	CN	H	H	H
5 2	CN	H	Ph	Ph	CN	H	H	H
5 3	CN	H	Me	Me	H	CN	H	H
5 4	CN	H	Ph	Ph	H	CN	H	H

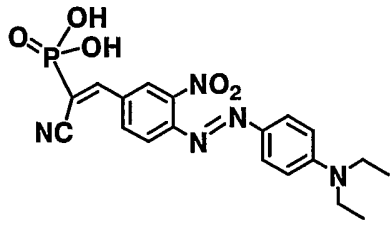
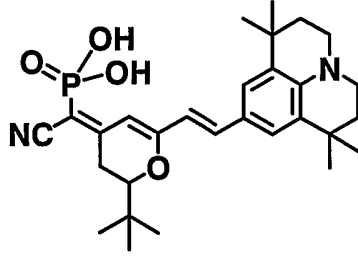
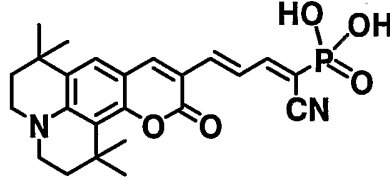
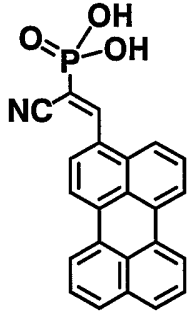
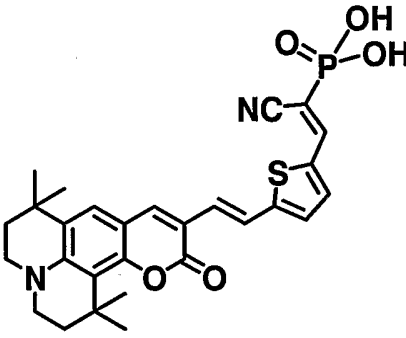
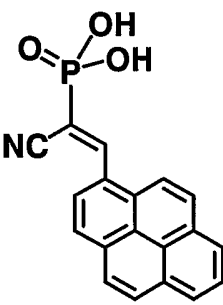
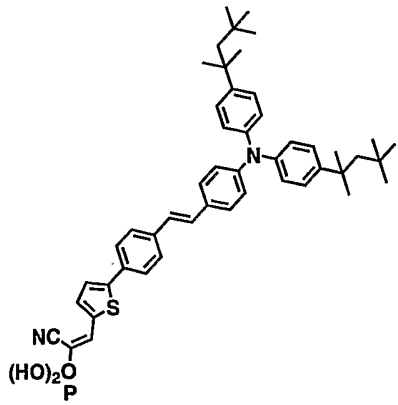
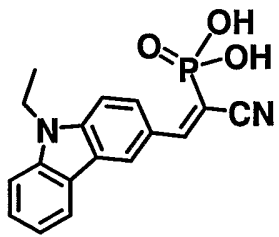
さらに、上記一般式(1)で表される光機能材料のその他の例を、表3に示す。

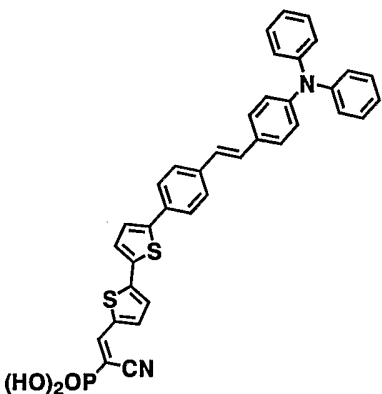
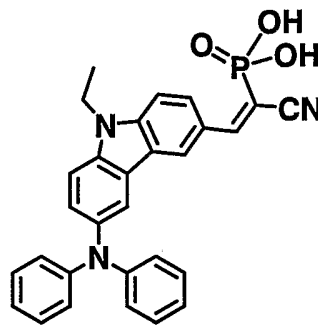
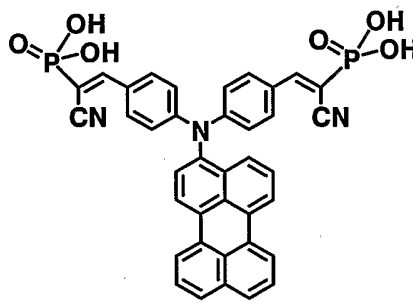
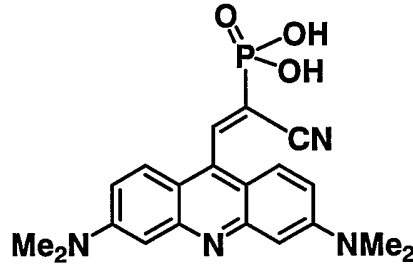
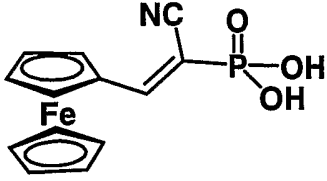
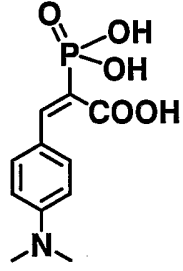
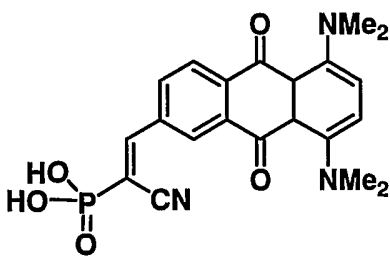
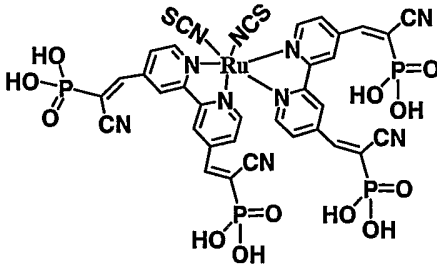
(表 3)

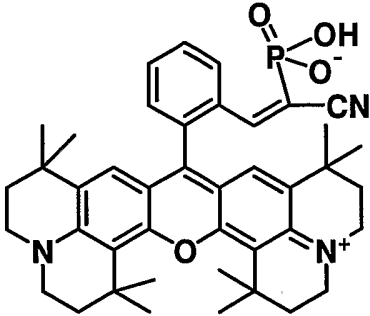
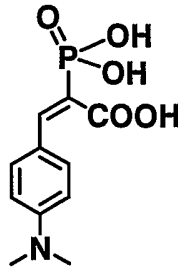
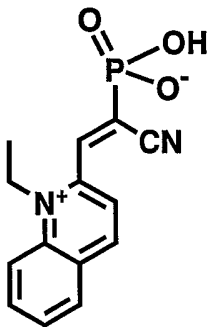
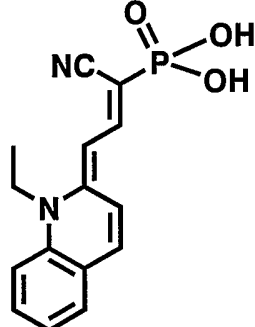
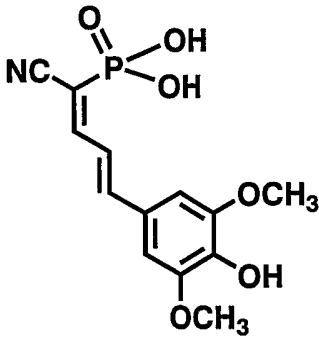
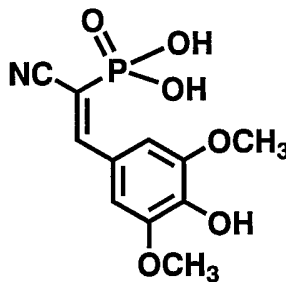
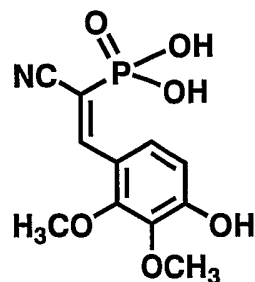
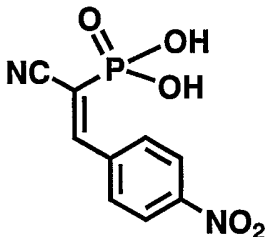
化合物		化合物	
55		59	
56		60	
57		61	
58		62	

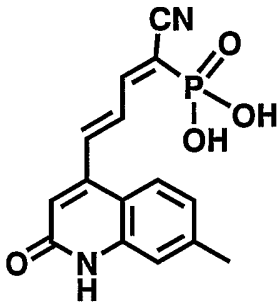
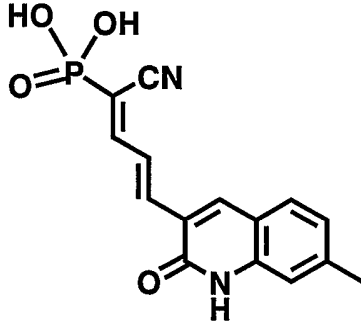
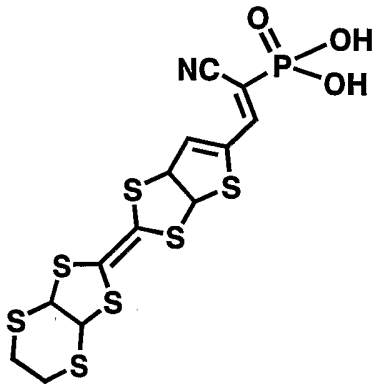
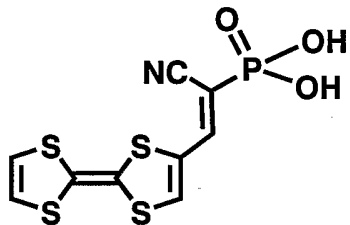
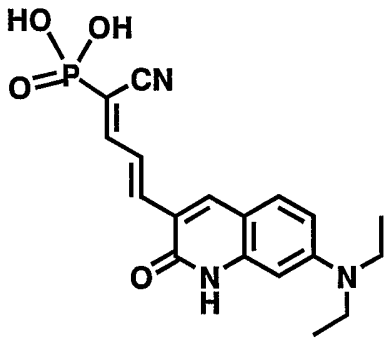
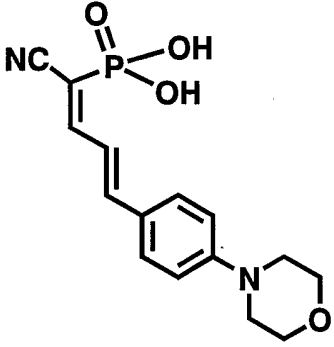
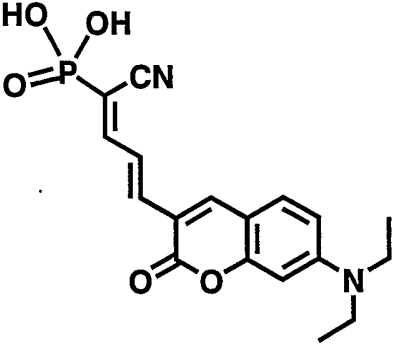
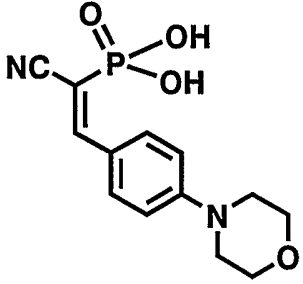
<p>6 3</p>		<p>6 7</p>	
<p>6 4</p>		<p>6 8</p>	
<p>6 5</p>		<p>6 9</p>	
<p>6 6</p>		<p>7 0</p>	

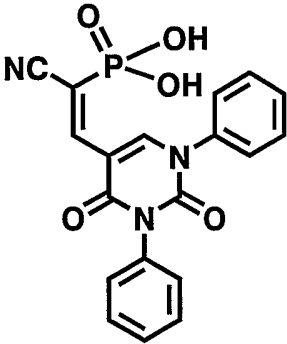
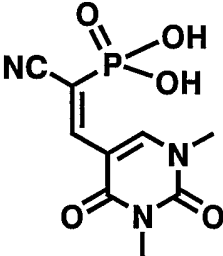
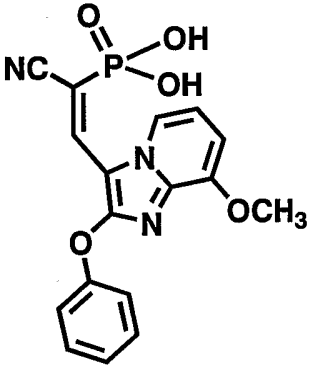
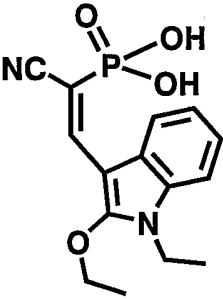
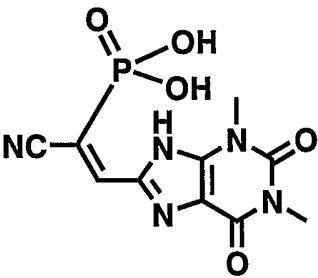
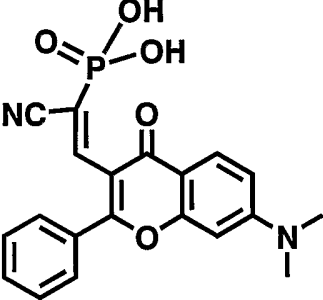
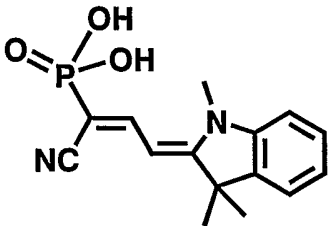
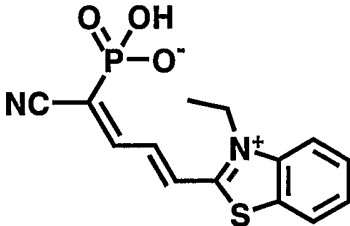
<p>7 1</p>		<p>7 5</p>	
<p>7 2</p>		<p>7 6</p>	
<p>7 3</p>		<p>7 7</p>	
<p>7 4</p>		<p>7 8</p>	

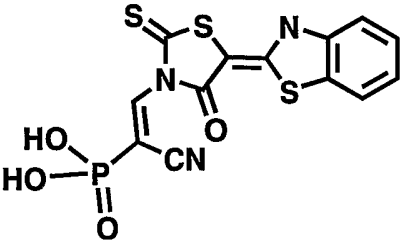
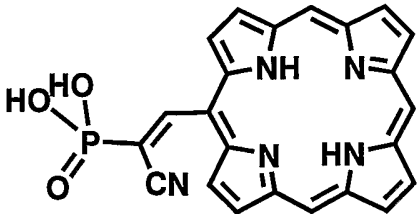
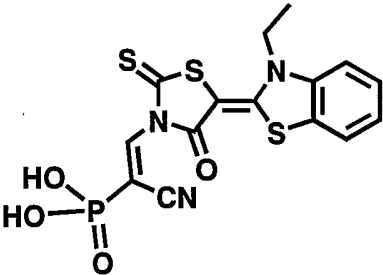
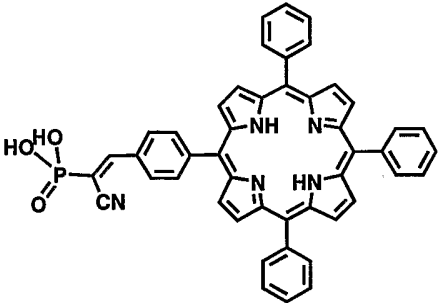
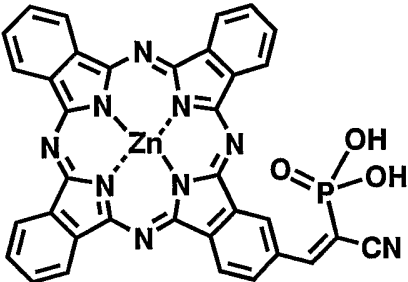
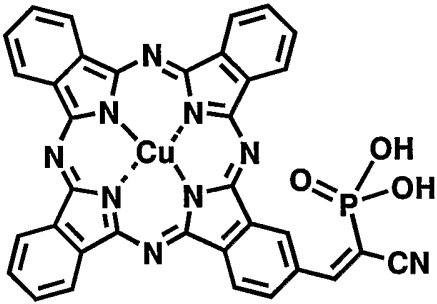
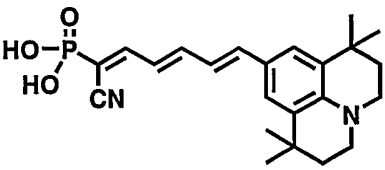
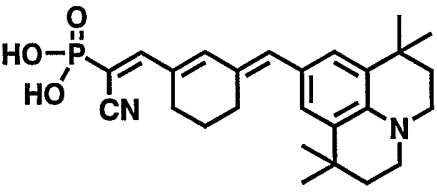
<p>79</p>		<p>83</p>	
<p>80</p>		<p>84</p>	
<p>81</p>		<p>85</p>	
<p>82</p>		<p>86</p>	

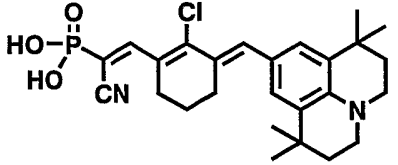
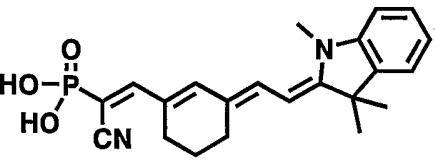
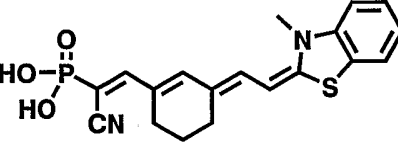
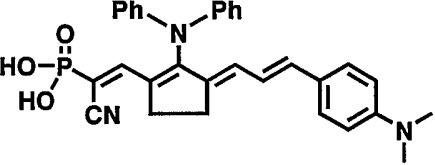
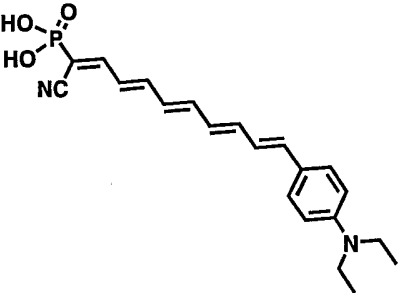
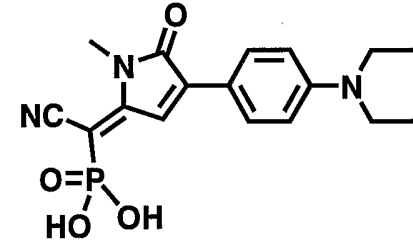
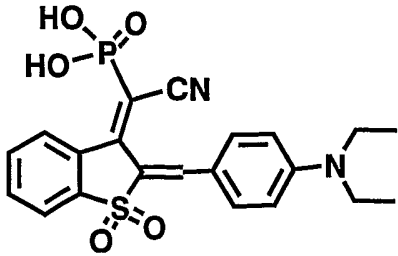
<p>87</p>		<p>91</p>	
<p>88</p>		<p>92</p>	
<p>89</p>		<p>93</p>	
<p>90</p>		<p>94</p>	

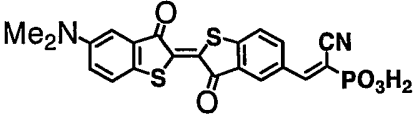
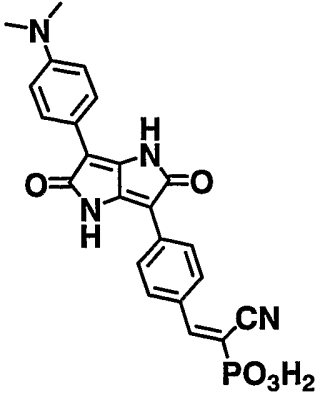
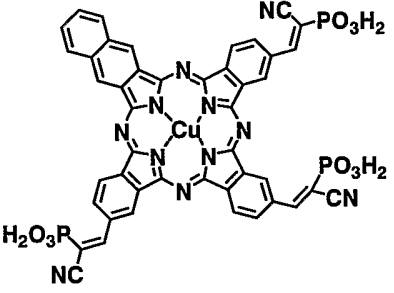
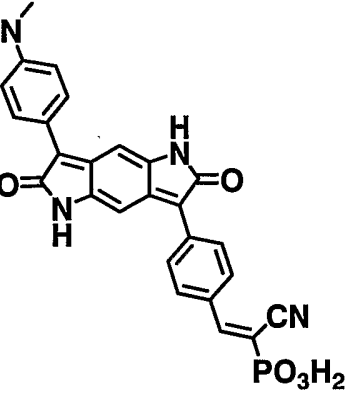
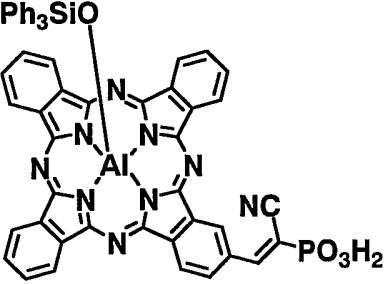
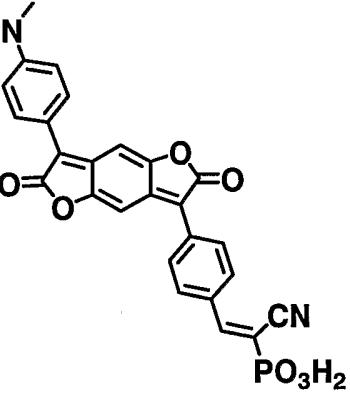
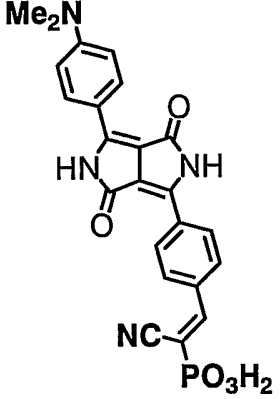
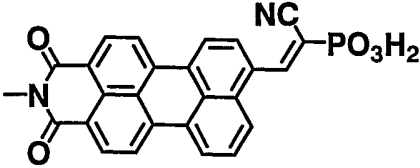
<p>95</p>		<p>99</p>	
<p>96</p>		<p>100</p>	
<p>97</p>		<p>101</p>	
<p>98</p>		<p>102</p>	

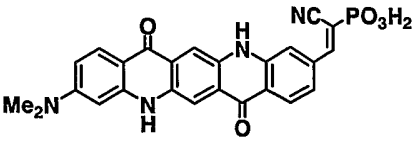
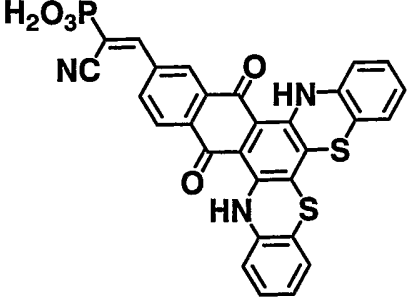
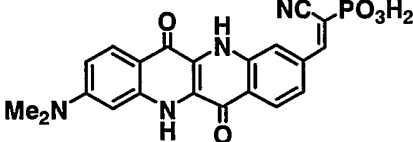
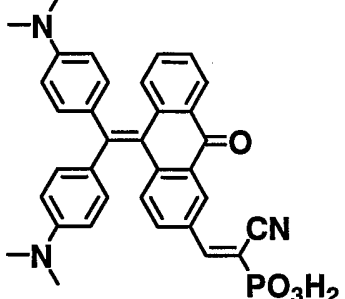
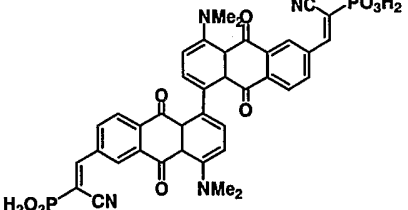
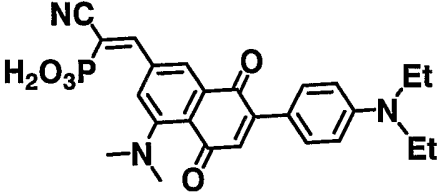
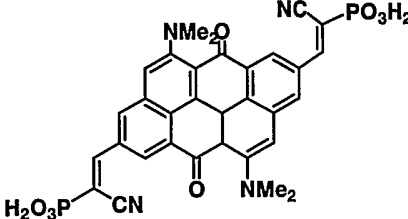
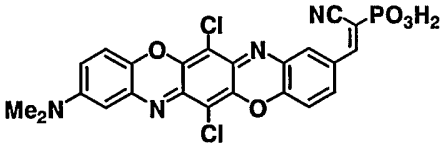
<p>103</p>		<p>107</p>	
<p>104</p>		<p>108</p>	
<p>105</p>		<p>109</p>	
<p>106</p>		<p>110</p>	

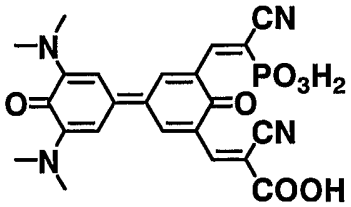
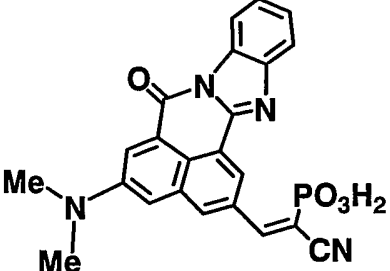
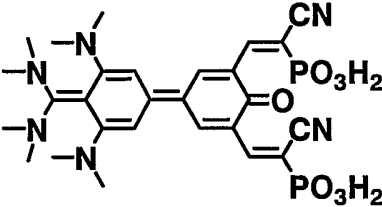
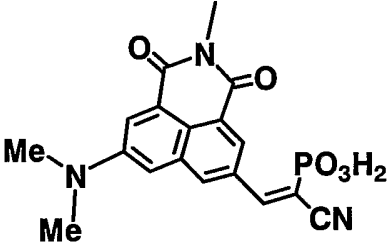
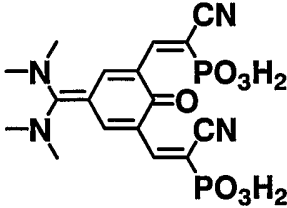
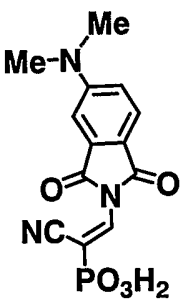
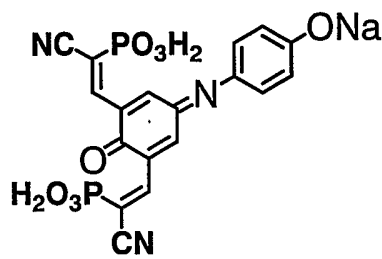
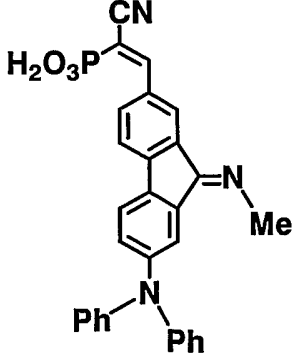
<p>111</p>		<p>115</p>	
<p>112</p>		<p>116</p>	
<p>113</p>		<p>117</p>	
<p>114</p>		<p>118</p>	

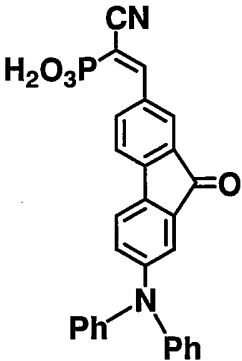
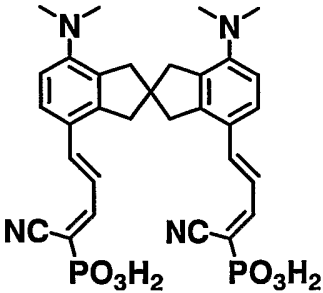
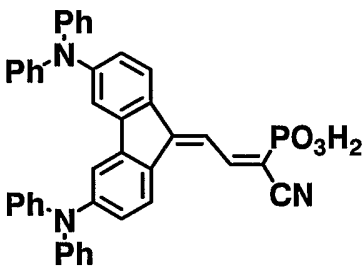
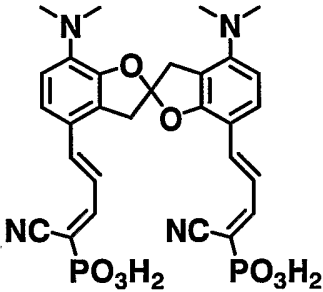
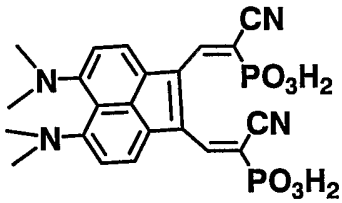
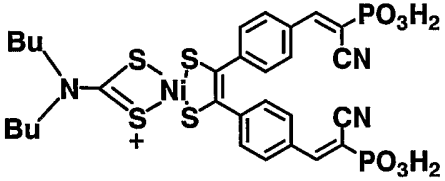
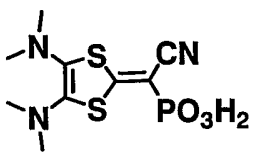
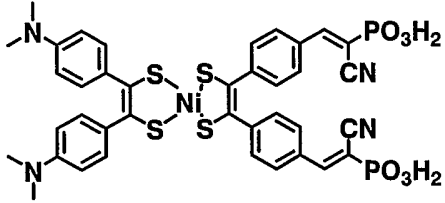
<p>1 1 9</p>		<p>1 2 3</p>	
<p>1 2 0</p>		<p>1 2 4</p>	
<p>1 2 1</p>		<p>1 2 5</p>	
<p>1 2 2</p>		<p>1 2 6</p>	

<p>1 2 7</p>		<p>1 3 1</p>	
<p>1 2 8</p>		<p>1 3 2</p>	
<p>1 2 9</p>		<p>1 3 3</p>	
<p>1 3 0</p>			

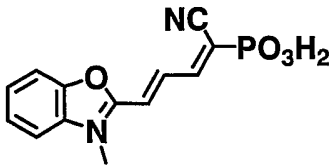
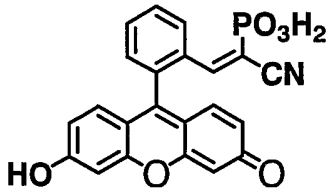
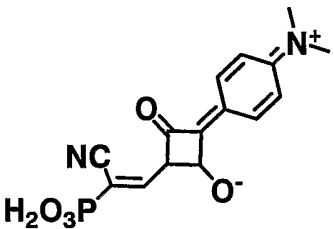
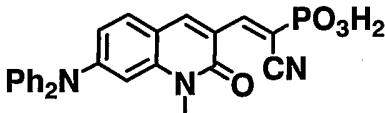
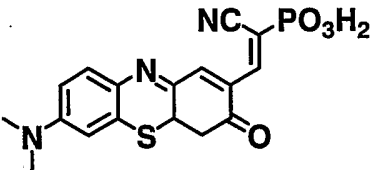
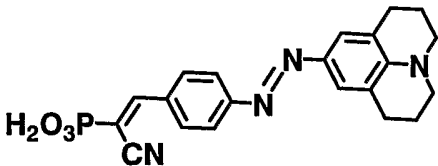
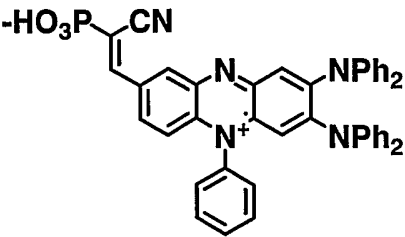
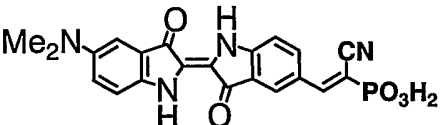
<p>134</p>		<p>138</p>	
<p>135</p>		<p>139</p>	
<p>136</p>		<p>140</p>	
<p>137</p>		<p>141</p>	

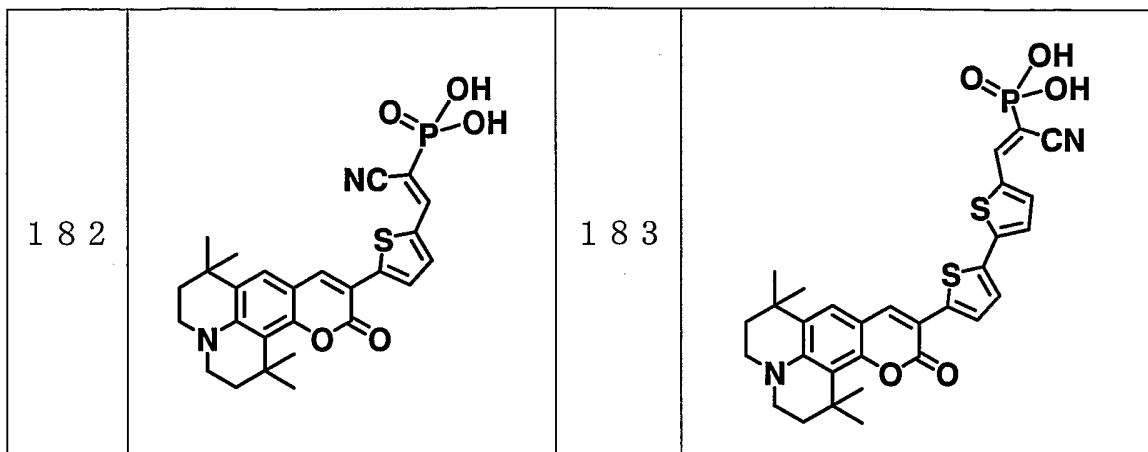
<p>1 4 2</p>		<p>1 4 6</p>	
<p>1 4 3</p>		<p>1 4 7</p>	
<p>1 4 4</p>		<p>1 4 8</p>	
<p>1 4 5</p>		<p>1 4 9</p>	

<p>150</p>		<p>154</p>	
<p>151</p>		<p>155</p>	
<p>152</p>		<p>156</p>	
<p>153</p>		<p>157</p>	

<p>158</p>		<p>162</p>	
<p>159</p>		<p>163</p>	
<p>160</p>		<p>164</p>	
<p>161</p>		<p>165</p>	

<p>166</p>		<p>170</p>	
<p>167</p>		<p>171</p>	
<p>168</p>		<p>172</p>	
<p>169</p>		<p>173</p>	

<p>174</p>		<p>178</p>	
<p>175</p>		<p>179</p>	
<p>176</p>		<p>180</p>	
<p>177</p>		<p>181</p>	



本発明に係る光電変換用増感色素は、上記の本発明に係る光機能材料の1種以上を含むものであるが、一般式(1)等の、ビニルホスホン酸基を有する光機能材料がカバーしきれない領域の太陽光吸収を補うために、1種以上の他の(すな

5 わち、ビニルホスホン酸基を有していない)光機能材料を併せて含むことができる。つまり、一般式(1)等で表される増感色素を単独で、または複数種を組み合わせる。つまり、一般式(1)等で表される増感色素を単独で、または複数種を組み合わせ

10 対し、他の増感色素を0.01~100モルとすることが好ましく、0.1~10モルとすることがより好ましい。

他の増感色素としては、たとえば、アゾ系色素、キナクリドン系色素、ジケトピロロピロール系色素、スクワリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、

15 クロロフィル系色素、ルテニウム錯体系色素、インジゴ系色素、ペリレン系色素、ジオキサジン系色素、アントラキノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、およびそれらの誘導体が挙げられる。

これらの増感色素は、その構造中に、無機半導体表面に連結することができるような官能基を有していることが望ましい。その理由としては、光励起された色

20 素の励起電子を無機半導体の伝導帯に迅速に伝えることができることが挙げら

れる。ここでいう官能基としては、カルボキシル基、ヒドロキシ基、ヒドロキサム酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、およびホスフィン酸基等が挙げられるが、無機半導体表面に増感色素を連結し、色素の励起電子を無機半導体の伝導帯に迅速に伝える役割を有する置換基であれば、これらに限定はされない。

5

以下に、上述の本発明に係る光電変換用増感色素を用いて得られる本発明に係る光電変換材料、光電変換電極、および光電変換セルについて、増感色素以外の材料を含めて説明する。

1. 光電変換材料

- 10 上述の光電変換用増感色素を、連結基を介して無機半導体表面に連結することによって、無機半導体が増感された光電変換材料、すなわち、無機半導体と、この無機半導体に連結された増感色素とを含む光電変換材料が得られる。ここで、連結とは、無機半導体と増感色素が化学的あるいは物理的に結合していることを意味し、たとえば両者が吸着により結合していることも含んでいる。また、本明
- 15 細書では、連結基、アンカー基、吸着基は、いずれも、同等の機能を有する基を表す語として用いられている。

(無機半導体)

- 無機半導体は一般に、一部の領域の光に対して光電変換機能を有しているが、この表面に増感色素を連結することによって、可視光および／または近赤外光領
- 20 域までの光電変換が可能となる。無機半導体の材質としては、主に無機酸化物が用いられるが、増感色素を連結することによって光電変換機能を有する無機半導体であれば、これに限らない。

たとえば、無機酸化物ではない無機半導体としては、シリコン、ゲルマニウム、III族 - V族系半導体、金属カルコゲニド等が挙げられる。

- 25 無機酸化物半導体としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化ストロンチウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ランタノイド、酸化イ

ットリウム、酸化バナジウム等を挙げるができるが、表面に増感色素を連結することによって可視光および／または近赤外光領域までの光電変換が可能となるものであれば、これらに限定されない。無機酸化物半導体の表面が増感色素によって増感されるためには、無機酸化物の伝導帯が増感色素の光励起順位から

5 電子を受け取りやすい位置に存在することが望ましい。このため、無機酸化物半導体のなかでも、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ニオブ等が特に好ましく用いられる。さらに、価格や環境衛生性等の点からは、酸化チタンが特に好ましく用いられる。

これらの無機半導体は、上述したなかから一種を用いるほか、複数種を選択して組み合わせて用いることもできる。

(無機半導体の多孔質化)

上記の無機半導体は、多孔質化して、無機半導体多孔質体として使用することが好ましい。無機半導体多孔質体は、多量の増感色素をその表面に連結し、高効率な光電変換能力を有することができるように、多孔質化による広い表面積を有しているからである。多孔質化の方法としては、粒子径が数ナノメートルから数十ナノメートルの、酸化チタン等の無機酸化物粒子をペースト化した後に焼結する方法が広く知られているが、多孔質化して広い表面積が得られる方法であれば

15 これに限られない。

無機酸化物粒子のペースト化方法、無機半導体多孔質体の好ましい膜厚および

20 無機半導体多孔質体表面への増感色素の連結方法等については、後述する。

2. 光電変換電極

上記光電変換材料を透明電極上に積層することによって、光電変換電極、すなわち、透明電極とこの透明電極上に積層された光電変換材料を含む光電変換電極

25 が形成される。透明電極は、通常、透明基材の表面に形成される導電層であり、つまり、導電性表面を有する透明基材の導電面を意味する。

(導電性表面)

用いられる導電性表面（透明電極）としては、太陽光の可視から近赤外領域に対して光吸収が少ない導電材料なら特に限定されないが、ITO（インジウムオキサイド）、酸化スズ（フッ素等がドーパされたものを含む）、酸化亜鉛等の導電性の良好な金属酸化物が好適である。基板（導電性表面を有する透明基材）のシート抵抗（表面抵抗）はできるだけ低いほうが好ましく、具体的には $20\ \Omega/\square$ （ $\Omega/\text{sq.}$ ）以下であることが好ましいので、導電層はそれに応じた厚みを有していることが好ましい。

（透明基材）

用いられる透明基材としては、太陽光の可視から近赤外領域に対して光吸収が少ない材料であれば特に限定されない。石英、並ガラス、BK7、鉛ガラス等のガラス基材；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラート、ポリプロピレン、テトラアセチルセルロース、シンジオクタチックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエステルスルホン、ポリエーテルイミド、環状ポリオレフィン、ブROM化フェノキシ、塩化ビニル等の樹脂基材等を用いることができる。

（積層方法）

導電性表面を有する透明基材の導電面に光電変換材料を積層する方法としては、たとえば、導電面にペースト化した無機酸化物粒子を塗布後、乾燥または焼結させて無機酸化物半導体多孔質体を形成し、これを透明基材ごと、増感色素を溶解させた溶液中に浸すことにより、無機酸化物半導体の多孔質表面と増感色素のアンカー基の親和性を利用して、増感色素をその多孔質表面に結合させる方法が、一般的な方法として挙げられるが、この方法に限定されることはない。

無機酸化物粒子をペースト化させるには、無機酸化物粒子を水または適当な有機溶剤中に分散させればよい。均質で表面積が大きい無機多孔質体として積層させるには、分散性の良いペーストを調製することが大切なので、必要に応じて、硝酸やアセチルアセトン等の酸やポリエチレングリコール、トリトンX-100

等の分散剤をペースト成分に混合し、ペイントシェーカー等を用いてペースト化することが好ましい。

ペーストを透明基材の導電面に塗布する方法としては、スピンドクターによる塗布方法やスクリーン印刷法、スキージを用いた塗布方法、ディップ法、吹き付け法、ローラー法等が用いられる。塗布された無機酸化物ペーストは、乾燥または焼成によりペースト中の揮発成分が除去されて、透明基材の導電面上に、無機酸化物半導体多孔質体を形成する。乾燥または焼成の条件としては、たとえば400～500℃の温度で30分～1時間程度の熱エネルギーを与える方法が一般的であるが、透明基材の導電面に密着性を有し、太陽光照射時に良好な起電力が得られる乾燥または焼成方法である限り、これに限定されることはない。

増感色素を溶解させた溶液を作るためには、溶剤として、エタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤；アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤；クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；炭酸ジエチル、炭酸プロピレン等の炭酸エステル系溶剤；ヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶剤；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミダゾリノン、Nメチルピロリドン、水等を用いることができるが、これらに限られない。溶液の濃度は、特に限定はされないが、0.01～10mmol/L程度であることが好ましい。

増感色素を溶解させた溶液中への無機半導体多孔質体の浸漬条件は、特に限定はされず、望ましい光電変換効率が得られるように適宜設定すればよいが、一般に、1～60時間程度、室温～80℃程度であることが好ましい。

透明基材の導電面上に形成される無機半導体多孔質体の膜厚は、0.5～200μm程度であることが望ましい。膜厚がこの範囲未満であると、有効な変換効率が得られない恐れがある。一方、膜厚がこの範囲より厚い場合は、成膜時に割

れや剥がれが生じるなど、膜の作成が困難になるとともに、無機半導体多孔質体表面層と導電面との距離が長くなるために発生電荷が導電面に有効に伝えられなくなって、良好な変換効率が得られにくくなる恐れがある。

5 3. 光電変換セル

以上のようにして得られる光電変換電極を、電解質層を介して導電性対極を組み合わせることによって光電変換セル、すなわち、光電変換電極と、電解質層と、導電性対極とを含む光電変換セルを形成することができる。

(電解質層)

- 10 電解質層は、電解質、媒体、および添加物を含んで構成されることが好ましい。ここで、電解質としては、 I_2 とヨウ化物（例としてLiI、NaI、KI、CsI、 MgI_2 、 CaI_2 、CuI、テトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード、イミダゾリウムヨード等）の混合物、 Br_2 と臭化物（例としてLiBr等）の混合物、有機溶融塩化合物等を用いることができる
- 15 が、この限りではない。ここでいう有機溶融塩化合物とは、有機カチオンと無機または有機アニオンからなるイオン対化合物であって、融点が室温以下であるものを指す。

- 具体的には有機溶融塩化合物を構成する有機カチオンとしては、芳香族系カチオン類として、たとえば、N-メチル-N'-エチルイミダゾリウムカチオン、N-
- 20 -メチル-N'-n-プロピルイミダゾリウムカチオン、N-メチル-N'-n-ヘキシルイミダゾリウムカチオン等のN-アルキル-N'-アルキルイミダゾリウムカチオン類；N-ヘキシルピリジニウムカチオン、N-ブチルピリジニウムカチオン等のN-アルキルピリジニウムカチオン類が挙げられる。脂肪族カチオン類として、N, N, N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムカチオン等
- 25 の脂肪族系カチオン類、N, N-メチルピロリジニウム等の環状脂肪族カチオン類が挙げられる。

有機溶融塩化合物を構成する無機または有機アニオンとしては、たとえば、塩

化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のハロゲン化物イオン、六フッ化リンイオン、四フッ化ホウ素イオン、三フッ化メタンスルホン酸塩、過塩素酸イオン、次塩素酸イオン、塩素酸イオン、硫酸イオン、リン酸イオン等の無機アニオン類；ビス（トリフロロメチルスルホニル）イミド等のアミド、イミド系アニオン類が挙げられる。

有機溶融塩のその他の例としては、*Inorganic Chemistry*、35巻、1168～1178頁、1996年（その開示内容は引用によりここに援用される。）に記載のものが挙げられる。

以上に挙げたヨウ化物、臭化物等は、単独で、または複数種を組み合わせで用いることができる。なかでも、 I_2 とヨウ化物の組み合わせ、たとえば I_2 とLiI、ピリジニウムヨウ化物、またはイミダゾリウムヨウ化物等を混合した電解質が好ましく用いられるが、これらに限定されることはない。

好ましい電解質濃度は、媒体中に I_2 が0.01～0.5Mであり、ヨウ化物および／または臭化物等（複数種の場合はそれらの混合物）が0.1～1.5M以下である。

電解質層に用いられる媒体は、良好なイオン伝導性を発現できる化合物であることが望ましい。液状の媒体としては、ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル化合物；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどの鎖状エーテル類；メタノール、エタノール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、ポリエチレングリコールモノアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールモノアルキルエーテルなどのアルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合

物；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物；ジメチルスルホキシド、スルホランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。これらは単独で、または複数種を組み合わせ用いられる。

5 固体状（ゲル状を含む）の媒体を用いる目的で、液状媒体にポリマーを含ませることもできる。この場合、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーを上記液状媒体中に添加したり、エチレン性不飽和基を有した多官能性モノマーを上記液状媒体中で重合させたりして、媒体を固体状にすることができる。

10 電解質層としてはこの他、CuI、CuSCN（これらの化合物は液状媒体を必要としないp型半導体であり電解質として作用する。）等やNature、395巻、583～585頁（1998年10月8日）（その開示内容は引用によりここに援用される。）記載の2, 2', 7, 7'-テトラキス（N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミン）-9, 9'-スピロピフルオレンのような正孔輸送材料を用いることができる。

15 電解質層には、光電変換セルの耐久性や電氣的出力を向上させることを目的として各種添加物を加えることもできる。たとえば、耐久性向上を目的としてヨウ化マグネシウム等の無機塩類を添加してもよいし、出力向上を目的としてt-ブチルピリジン、2-ピコリン、2,6-ルチジン等のアミン類；デオキシコール酸等のステロイド類；グルコース、グルコサミン、グルクロン酸等の単糖類およびそれら
20 の糖アルコール類；マルトース等の二糖類；ラフィノース等の直鎖状オリゴ糖類；シクロデキストリン等の環状オリゴ糖類；ラクトオリゴ糖等の加水分解オリゴ糖類、を添加することもできる。

これら添加剤と上述の増感色素を併用することで、本発明の効果をより効果的に引き出すことができる。

25 形成される電解質層の厚みは、特に限定されないが、導電性対極と色素の吸着した無機半導体層とが直接接触しないような最小の厚みとすることが好ましい。具体的には、0.1～100 μm程度であることが好ましい。

(導電性対極)

導電性対極は、光電変換セルの正極として機能するものである。対極に用いられる導電性の材料としては、金属（白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、金属酸化物（ITO（インジウム - スズ酸化物）、酸化スズ（フッ素等がドーピングされた物を含む）、酸化亜鉛等）、または炭素等が挙げられる。対極の膜厚は、特に制限はないが、5 nm以上10 μ m以下であることが好ましい。

(組み立て方)

上記光電変換電極と導電性対極を、電解質層を介して組み合わせることによって、光電変換セルを形成する。必要に応じて、電解質層の漏れや揮発を防ぐために、光電変換セルの周囲に封止を行う。封止には、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂、ガラスフリット等を封止材料として用いることができる。光電変換セルは、必要に応じて、小面積の光電変換セルを連結させて作ることができる。たとえば、光電変換セルを直列に組み合わせることによって、起電圧を高くすることができる。

15 実施例

以下に、実施例を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

はじめに、実施例に先立って、光電変換用増感色素の合成例を述べる。化合物に付けられた括弧内の数字は、上記表1～3の化合物番号に対応する。

20 合成例1 化合物(1)の合成方法

200 mlのエタノールに、p-ジメチルアミノベンズアルデヒド10.0 g (67 mmol)、シアノメチルホスホン酸ジエチル13.1 g (74 mmol)、ピペリジン0.1 gを加え、室温にて5時間攪拌した後、溶媒を減圧留去して、オレンジ色の固体を得た。得られたクルード状の化合物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製し、[1-シアノ-2-(4-ジメチルアミノ-フェニル)-ビニル]-ホスホン酸ジエチル15.8 gを得た(収率76%)。

次に、得られた[1-シアノ-2-(4-ジメチルアミノ-フェニル)-ビニ

ル] - ホスホン酸ジエチル 10.0 g をアセトニトリル中で加水分解し、得られた固体をアルコールから再結晶して、[1 - シアノ - 2 - (4 - ジメチルアミノ - フェニル) - ビニル] - ホスホン酸 7.9 g を得た (収率 91%)。マススペクトル、NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析により、化合物 (1) の

5 構造を確認した。

合成例 2 化合物 (4) の合成方法

合成例 (1) において p - ジメチルアミノベンズアルデヒドの代わりに、p - ジフェニルアミノベンズアルデヒドを用いた以外は、合成例 (1) と同様の操作

10 を行い、化合物 (4) を全収率 54% で得た。マススペクトル、NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析により、化合物 (4) の構造を確認した。

合成例 3 化合物 (30) の合成方法

合成例 (1) において p - ジメチルアミノベンズアルデヒドの代わりに p - ジ

15 メチルアミノシナナムアルデヒドを用いた以外は、合成例 (1) と同様の操作を行い、化合物 (30) を全収率 60% で得た。マススペクトル、NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析により、化合物 (30) の構造を確認した。

図 2 に、得られた化合物 (30) のプロトン NMR スペクトルを示す。上段は化合物 (30) のエチルエステル体の、下段はそれを加水分解した化合物 (30)

20 のスペクトルをそれぞれ表す。

合成例 4 化合物 (73) の合成方法

4 - ブロモベンシルブロミド 25.0 g (100 mmol) と亜リン酸トリエチル 19.9 g (120 mmol) を乾燥窒素下、100℃で加熱攪拌した。約

25 4 時間の反応後、容器を減圧してさらに 120℃で 1 時間攪拌し、未反応の亜リン酸トリエチルを除き、30.6 g (収率 100%) の (4 - ブロモベンジル) - ホスホン酸ジエチルを得た。

得られた(4-ブロモベンジル)-ホスホン酸ジエチル12.3g(40mm
o1)と、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド10.9g(40mm o1)
と、乾燥ジメチルホルムアミド(dry DMF)150mlを300mlのフラス
コに入れ、窒素気流下で溶解攪拌した。ここにt-ブトキシカリウム9.0g(8
5 0mm o1)のDMF(100ml)懸濁液をゆっくりと滴下した。これを終夜
で攪拌した後、得られた反応液に水をゆっくり滴下し、析出した結晶をろ過乾燥
して、{4-[2-(4-ブロモフェニル)-ビニル]-フェニル}-ジフェニ
ルアミン16.0gを得た(収率94%)。

乾燥テトラヒドロフラン(dry THF)50ml中に、得られた{4-[2-
10 (4-ブロモフェニル)-ビニル]-フェニル}-ジフェニルアミン9.0g
(21mm o1)を入れ、窒素気流下、氷塩(ice-salt)浴(-15℃)で冷却し
た。ここに、n-ブチルリチウムのペンタン溶液(2.59M)9.4mlをゆ
っくりと滴下し、そのまま1時間攪拌した後、さらに、THFに溶解したN-ホ
ルミルピペリジン2.75g(24mm o1)を滴下した。反応液をゆっくりと
15 室温に戻してさらに2時間攪拌したのち、反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液
を加えて攪拌し、反応液中の有機層をトルエン50mlで2回抽出した。

得られた有機層を飽和食塩水と水でよく洗い、MgSO₄で乾燥後、溶媒をエ
バポレートし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製(溶離液トルエン)
して、4-[2-(4-ジフェニルアミノフェニル)-ビニル]-ベンズアル
20 デヒド3.2g(収率40%)を得た。

得られた4-[2-(4-ジフェニルアミノフェニル)-ビニル]-ベンズ
アルデヒドを上記合成例1におけるp-ジメチルアミノベンズアルデヒドの替わ
りに用い、その他の操作は合成例1と同様に行って、化合物(73)を収率85%
で得た。マススペクトル、NMRスペクトル、IRスペクトル、元素分析により、
25 化合物(73)の構造を確認した。

合成例5 化合物(74)の合成方法

イソホロン 10.0 g (72 mmol)、シアノメチルホスホン酸ジエチル 12.8 g (72 mmol)、酢酸アンモニウム 0.77 g (10 mmol) を混合して、窒素気流下で 100℃ にて 5 時間攪拌した。反応終了後、反応液を減圧下加熱して未反応の原料を取り除いた後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー
5 を行い、[シアノ - (3,5,5 - トリメチル - シクロヘキサ - 2 - エニリデン) - メチル] - ホスホン酸ジエチル 13.4 g 得た (収率 70%)。

次に、DMF 100 ml 中に、得られた [シアノ - (3,5,5 - トリメチル - シクロヘキサ - 2 - エニリデン) - メチル] - ホスホン酸ジエチル 10.0 g (37 mmol) と 4 - ジフェニルアミノベンズアルデヒド 10.2 g (37 mmol)、
10 ピペリジン 0.3 ml を加え、窒素気流下で 80℃ にて 7 時間攪拌した。反応液に 1 N 塩酸 100 ml とクロロホルム 100 ml を加え、有機層を分離した後、硫酸マグネシウムにて乾燥した。硫酸マグネシウムをろ別後、ろ液からクロロホルムを留去し、得られたオイルをシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製して、(シアノ - {3 - [2 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) - ビ
15 ニル] - 5,5 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エニリデン} - メチル) - ホスホン酸ジエチル 8.3 g を得た (収率 40%)。

次に、得られた (シアノ - {3 - [2 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) - ビニル] - 5,5 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エニリデン} - メチル) - ホスホン酸ジエチル 5.0 g (9.0 mmol) をアセトニトリル中で加水分解し、
20 (シアノ - {3 - [2 - (4 - ジフェニルアミノ - フェニル) - ビニル] - 5,5 - ジメチル - シクロヘキサ - 2 - エニリデン} - メチル) - ホスホン酸を 4.0 g 得た (収率 90%)。これをエタノール - 水から再結晶すると、純粋な化合物 (74) が 3.5 g 得られた。マススペクトル、NMR スペクトル、IR スペクトル、元素分析により、化合物 (74) の構造を確認した。

25

合成例 6 化合物 (82) の合成方法

4 - ブロモベンシルブロミド 25.0 g (100 mmol) と亜リン酸トリエ

チル19.9g(120mmol)を乾燥窒素下、100℃で加熱攪拌した。約4時間の反応後、容器を減圧してさらに120℃で1時間攪拌し、未反応の垂リン酸トリエチルを除いて、30.6g(収率100%)で(4-ブロモベンジル)-ホスホン酸ジエチルを得た。

- 5 得られた(4-ブロモベンジル)-ホスホン酸ジエチル12.3g(40mmol)と、4-{ビス-[4-(1,1,2,2-テトラメチルプロピル)-フェニル]-アミノ}-ベンズアルデヒド18.8g(40mmol)と、乾燥DMF150mlを300mlのフラスコに入れ、窒素気流下で溶解攪拌した。ここにt-ブトキシカリウム9.0g(80mmol)のDMF(100ml)
- 10 懸濁液をゆっくりと滴下し、これを終夜で攪拌し、得られた反応液に水をゆっくり滴下した。析出した結晶をろ過乾燥し、{4-[2-(4-ブロモフェニル)-ビニル]-フェニル}-ビス-[4-(1,1,2,2-テトラメチルプロピル)-フェニル]-アミン24.4gを得た(収率98%)。

- 得られた{4-[2-(4-ブロモフェニル)-ビニル]-フェニル}-ビス-
- 15 ス-[4-(1,1,2,2-テトラメチルプロピル)-フェニル]-アミン7.8g(12.5mmol)、2-チオフェンボロン酸2.4g(18.8mmol)、フッ化カリウム2.4g(41mmol)、トリスージベンジリデンアセトンパラジウム70mg、およびトリス-t-ブチルホスフィン80mgを乾燥THF100mlに溶解し、窒素気流下、室温にて3時間攪拌した。反応液に
- 20 トルエン100mlを加えて攪拌後、不溶物をろ過し、ろ液をエバポレートした。得られた固体をアルコール/トルエンにて再結晶し、ビス-[4-(1,1,2,2-テトラメチルプロピル)-フェニル]-{4-[2-(4-チオフェン-2-イルフェニル)-ビニル]-フェニル}-アミン6.3g(収率80%)を得た。

- 25 次に、得られたビス-[4-(1,1,2,2-テトラメチルプロピル)-フェニル]-{4-[2-(4-チオフェン-2-イルフェニル)-ビニル]-フェニル}-アミン2.3g(3.7mmol)を乾燥THF40mlに溶解

し、窒素気流下で -78°C に冷却し、ここにn-ブチルリチウムのペンタン溶液 (1.6 M) 2.4 ml をゆっくりと滴下した。そのまま1時間攪拌後、DMF 0.8 g を滴下し、攪拌1時間を行なった。反応液をゆっくりと室温に戻し、さらに2時間攪拌したのち、反応液に飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて攪拌し、

5 反応液中の有機層をトルエン50 ml で2回抽出した。

得られた有機層を飽和食塩水と水でよく洗い、 MgSO_4 で乾燥後、溶媒をエバポレートして、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製(溶離液トルエン)し、5- {4- [2- (4- {ビス- [4- (1, 1, 2, 2, -テトラメチル-プロピル) -フェニル] -アミノ} -フェニル) -ビニル] -フェニル} -チ

10 オフェン-2-カルボアルデヒド1.2 g (収率50%) を得た。

得られた5- {4- [2- (4- {ビス- [4- (1, 1, 2, 2, -テトラメチル-プロピル) -フェニル] -アミノ} -フェニル) -ビニル] -フェニル} -チ

15 オフェン-2-カルボアルデヒドを合成例1におけるp-ジメチルアミノベンズアルデヒドの代わりに用い、その他の操作は合成例1と同様に行い、化合物 (82) を収率65%で得た。マススペクトル、NMRスペクトル、IRスペクトル、元素分析により、化合物(82)の構造を確認した。

次に、光電変換用増感色素の評価方法として、増感色素を用いて光電変換セルを組み立て、光電変換セルの変換効率を測定する方法について、光電変換セルの

20 試験サンプルを表した図1を参照しつつ説明する。

透明電極

フッ素ドープ型酸化スズ層(透明電極層) 31付ガラス基板51(旭ガラス社製、タイプU-TCO)を使用した。

25

導電性対極

フッ素ドープ型酸化スズ層32付ガラス基板52(旭ガラス社製、タイプU-

TCO)の導電層32上に、スパッタリング法により白金層(白金電極層)4(厚み150nm)を積層した導電性対極を用いた。

酸化チタンペーストの調製

- 5 下記の処方でジルコニアビーズと混合し、ペイントシェーカーを用いて分散して酸化チタンペーストを得た(「部」は重量部をあらわす)。

	酸化チタン(日本アエロジル社製 P25 粒子径 21nm)	6 部
	水(硝酸添加でpH2に調整)	14 部
	アセチルアセトン	0.6 部
10	界面活性剤(ICN社製 Triton X-100)	0.04 部
	PEG-#500,000	0.3 部

酸化チタン多孔質層の作成

- 15 透明電極の導電面(透明電極層31)に厚さ60 μ mのメンディングテープを張り、1cm角のテープを除去することでマスクを作り、空いた部分に上記酸化チタンペーストを数滴たらした後に、スキージで余分なペーストを除去した。風乾後、全てのマスクを除去し、450 $^{\circ}$ Cのオーブンで1時間焼成して、有効面積1cm²の酸化チタン多孔質層を有する酸化チタン電極を得た。

20 増感色素の吸着

- 光電変換用増感色素をエタノールまたは水に溶解(濃度0.6mmol/L)し、必要に応じてメンブランフィルターで不溶分を除去し、この色素溶液に上記酸化チタン電極を浸し、室温で、または必要に応じて加熱して、数時間から数日の間これを放置した。浸漬時間は、実際にセルを作成して変換効率を求め、その
- 25 変換効率が最大となるように設定した。

着色した電極表面を、溶解に使用した溶剤およびアルコールで洗浄した後、4-t-ブチルピリジンの2mol%アルコール溶液に30分浸した後、乾燥させ

て、増感色素の吸着した酸化チタン多孔質層 1 を有する光電変換電極を得た。

電解質溶液の調製

下記処方方の電解質溶液を調製した。溶媒にはメトキシアセトニトリルを用いた。

5	LiI	0.1M
	I ₂	0.05M
	4-t-ブチルピリジン	0.5M
	1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨージド	0.6M

10 光電変換セルの組み立て

図 1 に示すように、光電変換セルの試験サンプルを組み立てた。すなわち、上記のようにして光電変換用増感色素を吸着させた酸化チタン多孔質層 1 が形成された上記透明電極（フッ素ドーパ型酸化スズ層 3 1 付ガラス基板 5 1）と、フッ素ドーパ型酸化スズ層 3 2 付ガラス基板 5 2 の導電層上に白金層 4 が積層された導電性対極とを、樹脂フィルム製スペーサー 6 1, 6 2（三井・デュポンポリケミカル社製「ハイミラン」フィルム（25 μm 厚））を挟んで固定し、その空隙に上記電解質溶液を注入して電解質溶液層 2 を形成した。ガラス基板 5 1, 5 2 には、それぞれ変換効率測定用の導線 7 1, 7 2 を固定した。

20 変換効率の測定方法

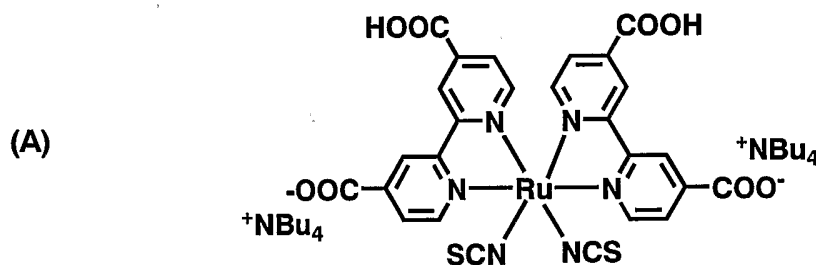
ORIEL 社製ソーラーシミュレーター（# 8 1 1 6）をエアマスフィルターと組み合わせ、光量計で 100 mW/cm² の光量に調整して測定用光源とし、光電変換セルの試験サンプルに光照射をしながら、英弘精機社製 I-V カーブトレーサー（MP 1 6 0）を使用して I-V カーブ特性を測定した。変換効率 η は、I-V カーブ特性測定から得られた V_{oc}（開放電圧値）、I_{sc}（短絡電流値）、f_f（フィルファクター値）を用いて下記式により算出した。

$$\eta (\%) = \frac{V_{oc} (V) \times I_{sc} (mA) \times ff}{100 (mW/cm^2) \times 1 (cm^2)} \times 100$$

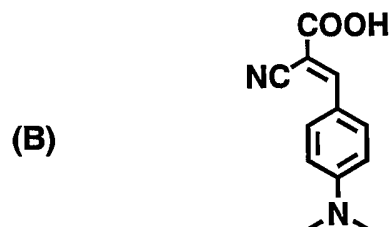
実施例 1～13 および比較例 1～12

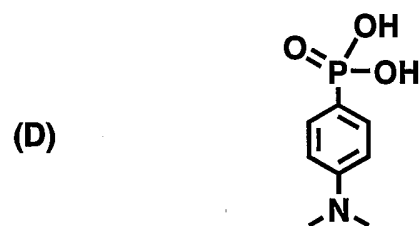
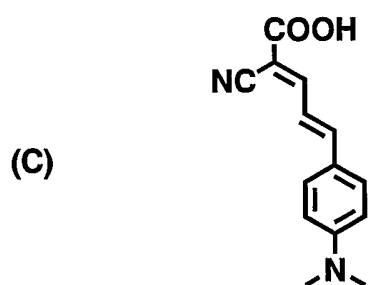
- 5 実施例 1～13 および比較例 1～12 として、それぞれ、下記表 4 に示す増感色素を用い、各増感色素の濃度が 0.6 mmol となるようにエタノール (EtOH) 溶液を調製して、上記のようにして酸化チタン多孔質層に増感色素を吸着させ、光電変換セルを組み立てた。ただし、実施例 7、比較例 5、および比較例 11 では、色素の吸着用溶剤として水を用いた。さらに、実施例 9 では、上記の
- 10 電解質溶液のかわりに、2重量%のグルコースを添加した電解質溶液を用いた。

表 4 の化合物 (A) ～ (D) は、それぞれ下記の構造を有する化合物であり、(A) はルテニウム錯体色素、化合物 (B) と (C) は WO 02/11213 号パンフレットに記載の化合物であり (構造式中、N< で記載された N の置換基はメチル基を表す。)、(D) は p-ジメチルアミノベンゼンホスホン酸である。



15





- 5 実施例 1 2 および 1 3 における 2 種の増感色素の配合比 (モル比) は、それぞれ、化合物 (A) : 化合物 (3 0) = 1 0 : 1、化合物 (A) : 化合物 (7 3) = 5 : 1 であった。

実施例 4 ~ 6、比較例 2 ~ 4 および 8 ~ 1 0 では、さらに、色素吸着後の基板を所定の pH の水溶液に浸漬して、色素の脱離の有無および光電変換効率を測定した。

得られた結果を、表 4 にまとめて示す。

(表 4)

	化合物	変換効率 η (%)	所定の pH 水溶液 液処理	スペクトル 変化*	吸着溶剤
実施例 1	1	1. 7	無	—	E t O H
実施例 2	4	2. 3	無	—	E t O H
実施例 3	3 0	3. 2	無	—	E t O H
実施例 4	3 0	3. 2	p H 5	A	E t O H
実施例 5	3 0	3. 1	p H 7	A	E t O H

実施例 6	3 0	3. 0	pH 9	A	E t OH
実施例 7	3 0	3. 2	無	—	水
実施例 8	7 3	3. 6	無	—	E t OH
実施例 9	7 3	3. 9	無	—	E t OH
実施例 10	7 4	3. 4	無	—	E t OH
実施例 11	8 2	4. 0	無	—	E t OH
実施例 12	(A) + 3 0	5. 5	無	—	E t OH
実施例 13	(A) + 7 3	6. 1	無	—	E t OH
比較例 1	(A)	5. 3	無	—	E t OH
比較例 2	(A)	3. 0	pH 5	C	E t OH
比較例 3	(A)	3. 2	pH 7	C	E t OH
比較例 4	(A)	1. 5	pH 9	C	E t OH
比較例 5	(A)	2. 2	無	—	水
比較例 6	(B)	1. 9	無	—	E t OH
比較例 7	(C)	3. 2	無	—	E t OH
比較例 8	(C)	2. 3	pH 5	B	E t OH
比較例 9	(C)	2. 5	pH 7	B	E t OH
比較例 10	(C)	1. 8	pH 9	C	E t OH
比較例 11	(C)	1. 9	無	—	水
比較例 12	(D)	0. 3	無	—	E t OH

* セル組み立て前に、基板の拡散反射スペクトルを測定した。所定の水溶液処理による吸光度の減少がないものはA、やや減少するものはB、減少があるものはCと評価した。

- 5 図3に、化合物(73)を用いた実施例8の光電変換セルの電流-電圧特性を、
図4に、同じ実施例8の光電変換セルのIPCEスペクトル(入射光子が電

子に変換される割合の波長依存性)を、それぞれ示す。

以上述べてきたように、本発明は、無機半導体への吸着末端として特定の化学構造、すなわちビニルホスホン酸基を用いるものであり、本発明によれば、この

5 ビニルホスホン酸基を有する増感色素を、透明導電性基板上に積層させた無機半導体表面に連結させることにより、良好な光電変換セルを作成することができる。この増感色素は、ビニルホスホン酸基を有することにより、カルボン酸末端を持つ色素よりも強い吸着力を発揮できるため、高い光電変換効率および無機半導体

10 界面との強い吸着力を有する、安定な光電変換用増感色素として機能することが期待できる。また、吸着溶媒として水を使用しても、有機溶剤を使用した場合と同等の性能が発揮できるため、非常に環境負荷の低い増感色素である。さらに、この増感色素とその他の増感色素を組み合わせることにより、各々の色素を単独

15 で用いるよりも、太陽光に対して幅広い波長領域で光電変換機能を発現でき、高効率な光電変換材料、光電変換電極および光電変換セルを作成することができる。

15

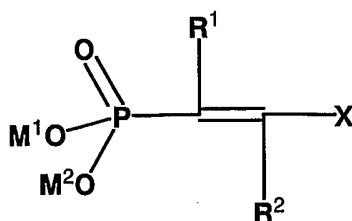
本願の開示は、2003年1月16日に出願された特願2003-008519号に記載の主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

既に述べられたもの以外に、本発明の新規かつ有利な特徴から外れることなく、

20 上記の実施形態に様々な修正や変更を加えてもよいことに注意すべきである。従って、そのような全ての修正や変更は、添付の請求の範囲に含まれることが意図されている。

請求の範囲

1. ビニルホスホン酸基を有する光機能材料。
2. 下記一般式(1)で示される請求項1記載の光機能材料。



5

(1)

(式中、Xは1価の有機残基を表し、R¹およびR²はそれぞれ独立に、水素原子または1価の有機残基を表し、M¹およびM²はそれぞれ独立に、水素原子、置換または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換のシリル基、あるいは陽イオンを表す。R¹とR²、R¹とX、およびR²とXは、それぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。さらに、XとR²は入れ替わ

10 っているもよい。)

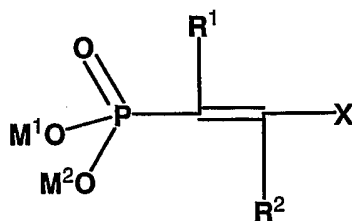
3. R¹およびR²のうちの少なくとも一方が電子吸引性基である請求項2記載の光機能材料。
- 15 4. R¹およびR²のうちの少なくとも一方がシアノ基である請求項3記載の光機能材料。
5. Xが、置換または非置換のアミノ基を含む1価の有機残基である請求項2～4のいずれか1項記載の光機能材料。
6. 請求項1～5のいずれか1項記載の光機能材料を含む光電変換用増感色素。
- 20 7. 請求項1～5のいずれか1項記載の光機能材料以外の光機能材料をさらに含む請求項6記載の光電変換用増感色素。
8. 無機半導体と、前記無機半導体に連結された請求項6または7記載の光電変換用増感色素とを含む光電変換材料。

9. 透明電極と、前記透明電極上に積層された請求項 8 記載の光電変換材料とを含む光電変換電極。

10. 請求項 9 記載の光電変換電極と、電解質層と、導電性対極とを含む光電変換セル。

[2004年5月6日 (06.05.04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲 1 及び 2 は取り下げられた；出願当初の請求の範囲 3, 5, 6, 7 は補正された；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (削除)
2. (削除)
- 5 3. (補正後) 下記一般式 (1) で示されるビニルホスホン酸基を有し、 R^1 および R^2 のうちの少なくとも一方が電子吸引性基である光機能材料。



(1)

(式中、Xは1価の有機残基を表し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、水素原子
10 または1価の有機残基を表し、 M^1 および M^2 はそれぞれ独立に、水素原子、置換
または非置換のアルキル基、置換または非置換のアリール基、置換または非置換
のシリル基、あるいは陽イオンを表す。 R^1 と R^2 、 R^1 と X、および R^2 と Xは、
それぞれ、互いに結合して環を形成していてもよい。さらに、Xと R^2 は入れ替わ
っていてもよい。)

- 15 4. R^1 および R^2 のうちの少なくとも一方がシアノ基である請求項 3 記載の
光機能材料。
5. (補正後) Xが、置換または非置換のアミノ基を含む1価の有機残基で
ある請求項 3 または 4 記載の光機能材料。
6. (補正後) 請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の光機能材料を含む光電変
20 換用増感色素。
7. (補正後) 請求項 3 ~ 5 のいずれか 1 項記載の光機能材料以外の光機能
材料をさらに含む請求項 6 記載の光電変換用増感色素。
8. 無機半導体と、前記無機半導体に連結された請求項 6 または 7 記載の光
電変換用増感色素とを含む光電変換材料。

条約第19条(1)に基づく説明書

出願人は、請求の範囲第1項および第2項を削除し、第3項を独立請求項とする補正を行った。

補正後の本発明に係る光機能材料は、一般式(1)で示されるビニルホスホン酸基を有し、かつビニル基に電子吸引性基が置換されていることを特徴とする。このようにビニル基に電子吸引性基が導入されていることにより、ビニルホスホン酸基がより強い電子アクセプターになり、分子内での電荷の移動がより効率的になって、その結果、増感色素から無機半導体への電荷の移動をより効率的に行うことができるようになる(明細書6頁2～12行等参照)。

引用文献EP 1176618 A1およびJP 2002-105346 Aには、ビニルホスホン酸基を有する配位子を含有する金属錯体色素によって増感された半導体微粒子を含む光電変換素子が記載されている(特許請求の範囲)。

しかし、当該文献に記載された配位子において、ビニル基の置換基に関しては、無置換またはアルキル基が好ましいとされ(EP 1176618の段落[0018]参照)、電子吸引性基とその技術的意義については記載も示唆もない。

請求項5、6、7における補正は、削除された請求項1および2への従属を除くための形式的な補正である。

以上

FIG. 1

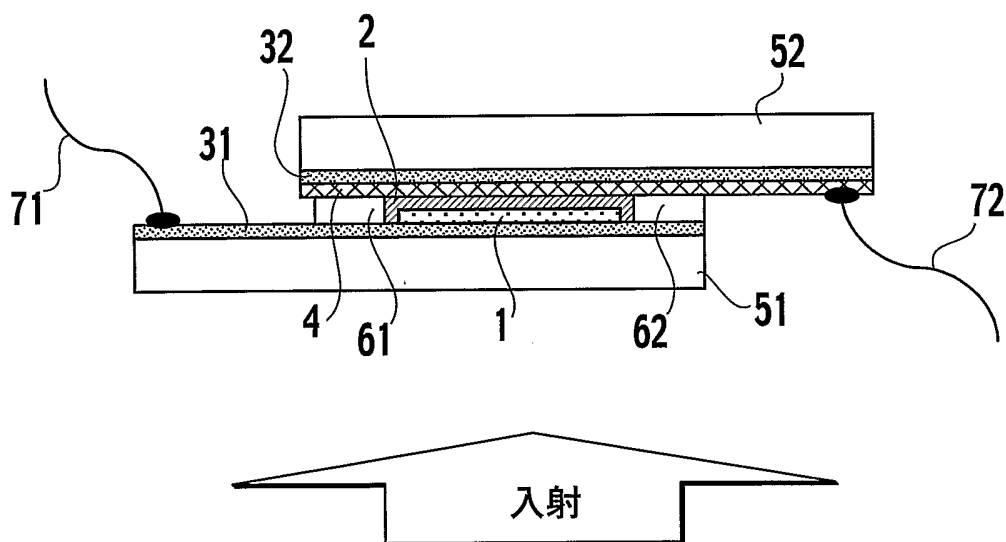
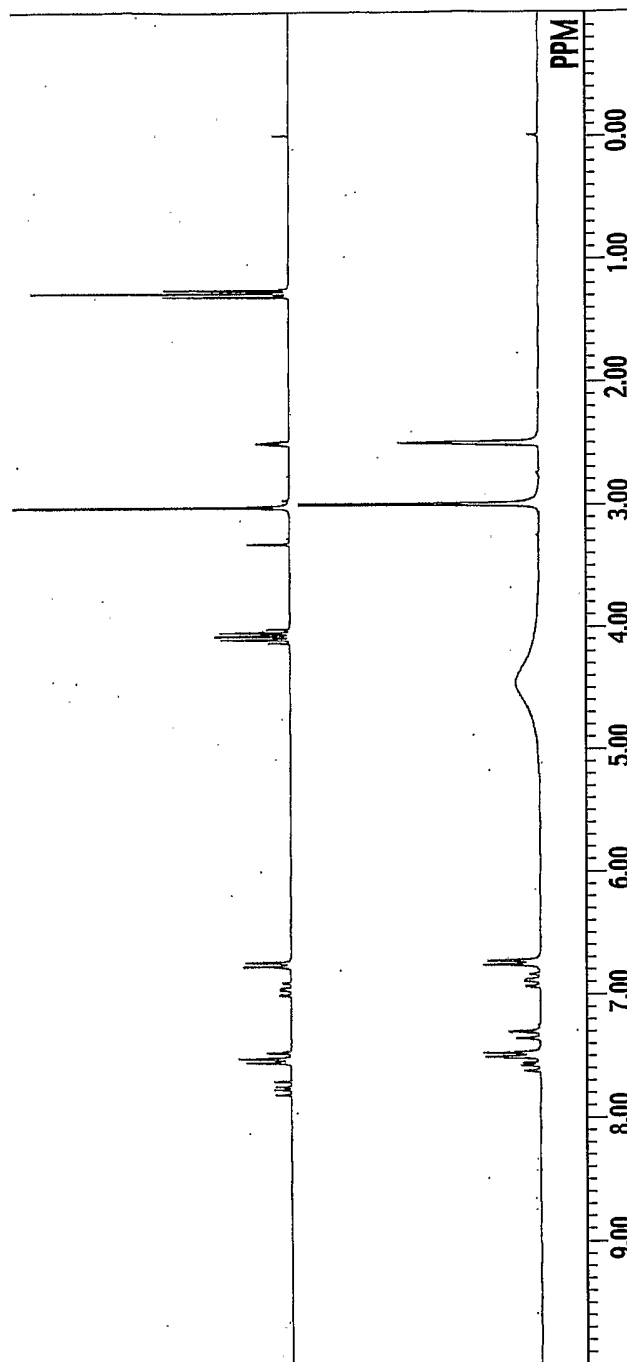


FIG.2

溶媒 : DMSO-d



3/3

FIG.3

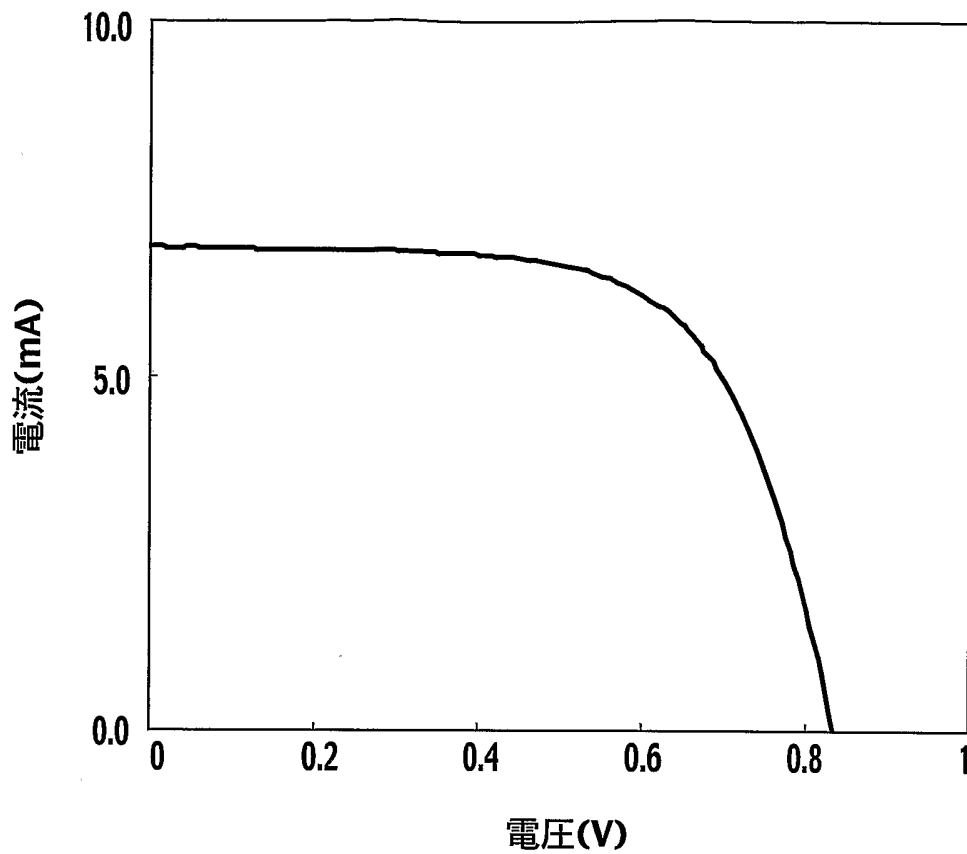
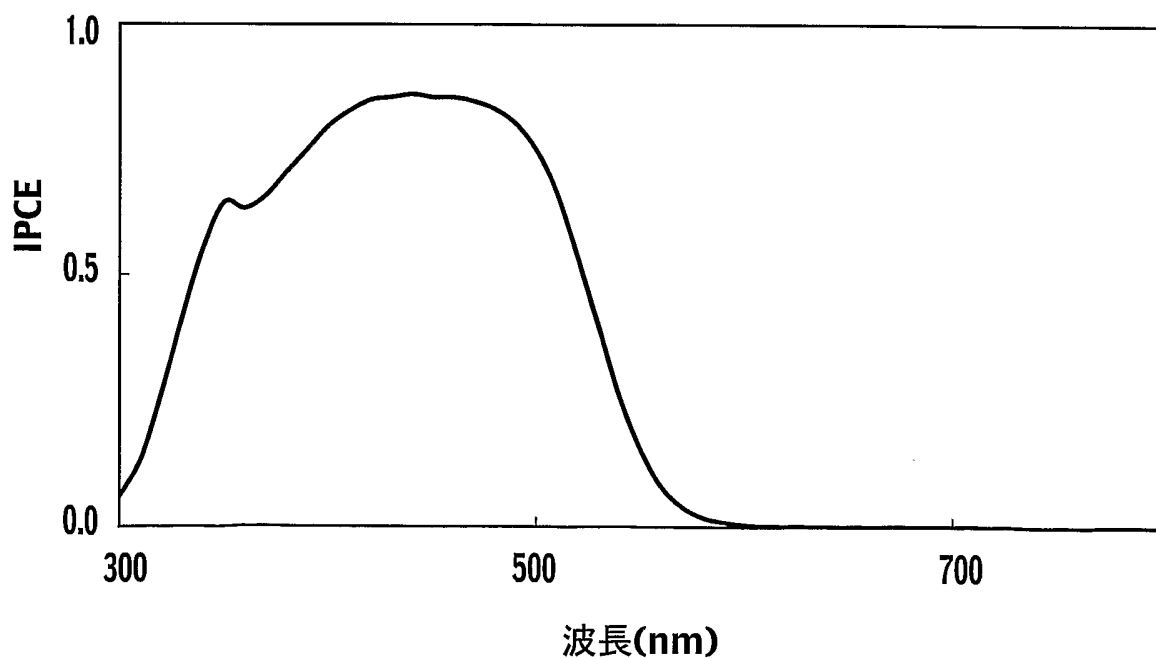


FIG.4



特許協力条約に基づく国際出願願書

原本(出願用)

VIII-5-1	不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て 不利にならない開示又は新規性喪失の例外に関する申立て(規則4.17(v)及び51の2.1(a)(v)) 氏名(姓名)	本国際出願 に関し、 東洋インキ製造株式会社 は、本国際出願の請求項に記載された対象が以下のように開示されたことを申し立てる。
VIII-5-1(i)	開示の種類:	刊行物
VIII-5-1(ii)	開示の日付:	2003年 09月 04日 (04.09.2003)
VIII-5-1(v)	本申立ては、次の指定国のためになされたものである。:	すべての指定国

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/000267

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C09B23/10, C07F9/38, H01L31/04, H01M14/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C09B23/10, C07F9/38, H01L31/04, H01M14/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1176618 A1 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 30 January, 2002 (30.01.02), Claims; pages 5 to 9 & JP 2002-105346 A	1-10
A	EP 0911841 A2 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 28 April, 1999 (28.04.99), Claims; Par. Nos. [0041] to [0044] & JP 11-126917 A & JP 11-214730 A & JP 11-214731 A & DE 69810421 E	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 09 February, 2004 (09.02.04)	Date of mailing of the international search report 02 March, 2004 (02.03.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09B23/10, C07F9/38, H01L31/04, H01M14/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁷ C09B23/10, C07F9/38, H01L31/04, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 1176618 A1 (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 2002. 01. 30 特許請求の範囲, 第5-9頁 & JP 2002-105346 A	1-10
A	EP 0911841 A2 (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 1999. 04. 28 特許請求の範囲, [0041]-[0044] & JP 11-126917 A & JP 11-214730 A & JP 11-214731 A & DE 69810421 E	1-10

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 09. 02. 2004

国際調査報告の発送日 02. 3. 2004

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4H 9547
爾見 武志
電話番号 03-3581-1101 内線 3443