(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/033749 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071356

(22) 国際出願日: 2014 年 8 月 13 日(13.08.2014)

(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 2013-184494 2013 年 9 月 5 日(05.09.2013) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤　寛敬(**SATO Hirotaka**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小林　克(**KOBAYASHI Katsumi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 小田原　修一，外(**ODAHARA Shuichi** et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松１２５０番地　ＦＦＴＰ　ＭＯ棟６Ｆ Kanagawa (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

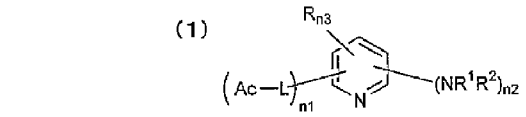
添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

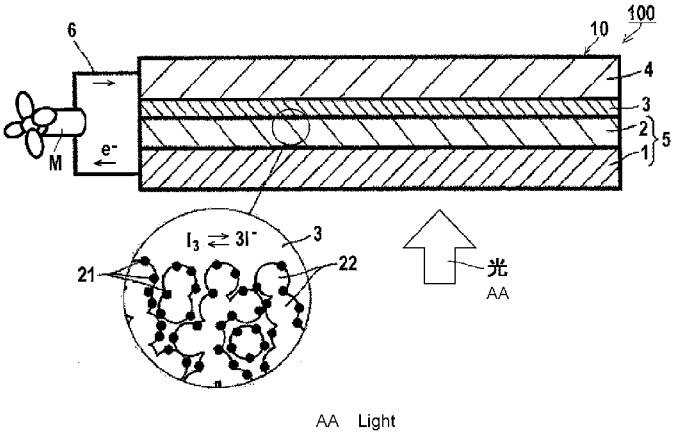
WO 2015/033749 A1

(54) **Title**: PHOTOVOLTAIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED PHOTOVOLTAIC CELL, AND ELECTRON-TRANSFER PROMOTER FOR PHOTOVOLTAIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称 : 光電変換素子、色素増感太陽電池および光電変換素子用電子移動促進剤

(1)





AA Light

(57) **Abstract**: An electron-transfer promoter for a photovoltaic conversion element is represented by formula (1). The photovoltaic conversion element is a photovoltaic conversion element comprising, in the following order upon a conductive supporting body: a photosensitive layer comprising semiconductor fine particles carrying a dye; a charge transfer layer including an electrolyte; and a counter electrode. A compound represented by formula (1) is included between the conductive supporting body and the counter electrode. A dye-sensitized photovoltaic cell is equipped with the photovoltaic conversion element. In the formula, Ac represents an acidic group. L represents a single bond or a linking group. R represents: a branched alkyl group, an alkyl group substituted with a halogen atom, a branched alkenyl group, an alkenyl group substituted with a halogen atom, a straight or branched alkynyl group, an alkynyl group substituted with a halogen atom, a halogen atom, a cyano group, or a nitro group. R^1 and R^2 each independently represent a hydrogen atom or a substituent. n1 represents an integer greater than or equal to 0 and less than or equal to 3, and n2 and n3 each independently represent an integer greater than or equal to 1 and less than or equal to 4.

(57) 要約:

[続葉有]

光電変換素子用電子移動促進剤は、下記式（１）で表される。光電変換素子は、導電性支持体上に、色素が担持された半導体微粒子を有する感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とをこの順で有する光電変換素子であって、前記導電性支持体および前記対極の間に下記式（１）で表される化合物を含む。色素増感太陽電池は、この光電変換素子を具備する。　式中、Ａｃは酸性基を表す。Ｌは単結合または連結基を表す。Ｒは、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基、ハロゲン原子で置換されたアルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表す。R^1およびR^2は各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎ１は０以上３以下の整数を表し、ｎ２およびｎ３は各々独立に１以上４以下の整数を表す。

明　細　書

発明の名称 ：

光電変換素子、色素増感太陽電池および光電変換素子用電子移動促進剤

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、色素増感太陽電池および光電変換素子用電子移動促進剤に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。この光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。特に、非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵のクリーンエネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。その中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められ、各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループットおよびコスト等の改良には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感太陽電池の研究が精力的に行われている。特にその契機となったのは、スイス　ローザンヌ工科大学のＧｒａｅｔｚｅｌ等の研究成果である。彼らは、ポーラス酸化チタン薄膜の表面にルテニウム錯体からなる色素を固定した構造を採用し、アモルファスシリコン並の光電変換効率を実現した。これにより、高価な真空装置を使用しなくても製造できる色素増感太陽電池が一躍世界の研究者から注目を集めるようになった。

[0004] 色素増感太陽電池に使用される色素は積極的に研究され、これまでに、Ｎ３、Ｎ７１９、Ｎ７４９、Ｚ９０７、Ｊ２と呼ばれる色素（増感色素ともいう）等が開発されている。

一方、色素増感太陽電池に使用される電解質の添加剤については、従来、ｔ－ブチルピリジンが多用されており、色素に比べると研究、報告例は多く

ない。例えば、特許文献１および２が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－４７２２９号公報

特許文献2：国際公開第２０１１／１５８９２２号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] ｔ－ブチルピリジンは、開放電圧を増大させる点で光電変換効率の向上に有用であるが、その一方で短絡電流を減少させることから、電圧増大による光電変換効率の向上を相殺してしまい、大幅な光電変換効率の向上は見込めない。そこで、色素増感太陽電池に使用される電解質およびその添加剤などについて、光電変換効率の観点から検討したところ、特許文献１および２に記載の電解質溶液またはその添加剤であっても、光電変換効率の向上効果が十分ではなく、改善の余地があることがわかった。

本発明は、光電変換効率に優れた光電変換素子、色素増感太陽電池、および、光電変換素子用電子移動促進剤を提供することを、課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、電解質の添加剤が光電変換効率に与える影響を検討したところ、電解質の添加剤としてピリジン化合物を用いる場合にピリジン化合物が有する置換基が光電変換効率の向上に重要であることがわかった。しかも、ピリジン環に特定置換基とアミノ基とを組み合わせて導入すると、従来の添加剤に比べて光電変換効率を向上できることを見出した。これらの知見に基づき、アミノ基と特定置換基との組み合わせについてさらに検討を進めた結果、本発明に至った。

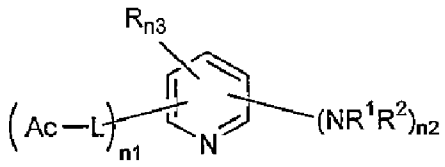
[0008] すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

[0009] ＜１＞導電性支持体上に、色素が担持された半導体微粒子を有する感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とをこの順で有する光電変換素子で

あって、導電性支持体および対極の間に下記式（１）で表される化合物を含む光電変換素子。

[0010] [化1]

式(1)



[0011] 式中、Ａｃは酸性基を表す。Ｌは単結合または連結基を表す。Ｒは、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基、ハロゲン原子で置換されたアルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表す。Ｒ^{1}およびＲ^{2}は各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎ１は０以上３以下の整数を表し、ｎ２およびｎ３は各々独立に１以上４以下の整数を表す。

[0012] ＜２＞Ｒが、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基である＜１＞に記載の光電変換素子。

＜３＞Ｒが、分岐アルキル基である＜１＞または＜２＞に記載の光電変換素子。

＜４＞Ｒが、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基である＜１＞または＜２＞に記載の光電変換素子。

＜５＞分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基の炭素数が６～３０である＜１＞～＜４＞のいずれかに記載の光電変換素子。

＜６＞ハロゲン原子で置換された、アルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基のハロゲン原子、または、Ｒのハロゲン原子が、フッ素原子である＜１＞～＜５＞のいずれかに記載の光電変換素子。

＜７＞式（１）で表される化合物が、少なくとも１つの酸性基を有する＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の光電変換素子。

＜８＞ｎ１が１以上３以下の整数であるか、または、R^1およびR^2の少なくとも一方が酸性基を有する置換基である＜７＞に記載の光電変換素子。

＜９＞酸性基が、カルボキシ基である＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の光電変換素子。

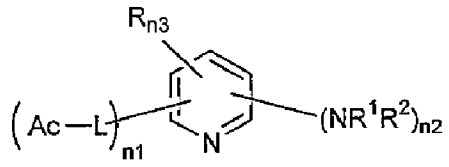
＜１０＞式（１）で表される化合物が、電解質中、および、半導体微粒子の表面の少なくとも一方に含まれる＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の光電変換素子。

＜１１＞＜１＞～＜１０＞のいずれかに記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。

[0013] ＜１２＞下記式（１）で表される光電変換素子用電子移動促進剤。

[0014] [化2]

式(1)



[0015] 式中、Ａｃは酸性基を表す。Ｌは単結合または連結基を表す。Ｒは、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基、ハロゲン原子で置換されたアルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表す。R^1およびR^2は各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎ１は０以上３以下の整数を表し、ｎ２およびｎ３は各々独立に１以上４以下の整数を表す。

[0016] 本明細書において、特に断りがない限り、炭素－炭素二重結合については

、分子内にＥ型およびＺ型が存在する場合、そのいずれであっても、またこれらの混合物であってもよい。特定の符号で表示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定するときには、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接するとき（特に、隣接するとき）には特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂環、芳香族環、ヘテロ環、はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

本発明においては、各置換基は、特に断らない限り、さらに置換基で置換されていてもよい。

発明の効果

[0017] 本発明により、光電変換効率に優れた光電変換素子、色素増感太陽電池、および、光電変換素子用電子移動促進剤を提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の光電変換素子の一実施態様について、層中の円部分の拡大図も含めて模式的に示した断面図である。

[図2]本発明の光電変換素子の第２の態様の色素増感太陽電池を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] ＜＜光電変換素子および色素増感太陽電池＞＞

本発明の光電変換素子は、導電性支持体上に、色素が担持された半導体微粒子を有する感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極（対向電極）とをこの順で有し、導電性支持体および対極の間に、後述の式（１）で表される化合物（本発明の化合物ともいう）を有している。本発明の化合物は、導電性支持体および対極の間であれば、いずれに存在してもよく、好ましくは電解質（電荷移動体層）中および半導体微粒子の表面の少なくとも一方に含まれる。

[0020] 本発明の光電変換素子は、上記構成を有していれば、その他の構成は特に限定されず、光電変換素子に関する公知の構成を採用できる。本発明の光電変換素子における各層は単層であっても複層であってもよく、必要により上記各層以外の層を有してもよい。

本発明の色素増感太陽電池は、本発明の光電変換素子を具備する。

[0021] 本発明の光電変換素子または色素増感太陽電池は、例えば、図１に示される実施形態とすることができる。図１に示すように、光電変換素子１０は、導電性支持体１、色素２１により増感された半導体微粒子２２を含む感光体層２、正孔輸送層である電荷移動体層３および対極４からなる。ここで、本実施形態においては、電荷移動体層３中に本発明の化合物を含有することが好ましい。また、半導体微粒子２２に、色素２１とともに、本発明の化合物または共吸着剤が吸着されていることが好ましい。感光体層２を設置した導電性支持体１は光電変換素子１０において作用電極として機能する。本実施形態においては、この光電変換素子１０を外部回路６で動作手段（電動モーター）Ｍに仕事をさせる電池用途に使用できるようにした色素増感太陽電池を利用したシステム１００として示している。

[0022] 感光体層２に入射した光は色素２１を励起する。励起された色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素２１から半導体微粒子２２の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体１に到達する。このとき、後述するように、本発明の化合物は、再配列エネルギーが低く、色素から半導体微粒子への電子移動が生じやすいと考えられる。上述の電子移動により、色素２１は酸化体となっているが、電極上の電子が外部回路６で仕事をしながら、対極４、電解質が存在する電荷移動体層３を経由して、色素２１の酸化体が存在する感光体層２に戻ることで太陽電池として働く。

[0023] 本発明において光電変換素子もしくは色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材の作成方法については、この種のものにおける通常のものを採用すればよく、例えば米国特許第４，９２７，７２１号明細書、米国特許第４，６８４，５３７号明細書、米国特許第５，０８４３，６５号明細書、米

国特許第５，３５０，６４４号明細書、米国特許第５，４６３，０５７号明細書、米国特許第５，５２５，４４０号明細書、特開平７－２４９７９０号公報、特開２００４－２２０９７４号公報、特開２００８－１３５１９７号公報を参照することができる。

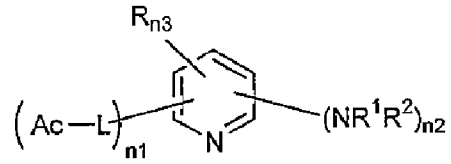
以下、本発明の化合物および主たる部材について概略を説明する。

[0024] ＜　式（１）で表される化合物　＞

本発明の光電変換素子は、下記式（１）で表される化合物を含有する。

[0025] [化3]

式(1)



[0026] 式（１）中、Ａｃは酸性基を表す。Ｌは単結合または連結基を表す。Ｒは、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基、ハロゲン原子で置換されたアルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表す（以下、「特定置換基Ｒ」とも言う）。R^1およびR^2は各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎ１は０以上３以下の整数を表し、ｎ２およびｎ３は各々独立に１以上４以下の整数を表す。

[0027] 本発明の化合物は、アミノ基NR^1R^2と特定置換基Ｒとを有し、好ましくは酸性基Ａｃを含む基「Ａｃ－Ｌ」を有している。アミノ基NR^1R^2と共に、この特定置換基Ｒを有する本発明の化合物は、少なくとも、電解質中に含有されるか、または半導体微粒子の表面に吸着されているのが好ましい。これにより、光電変換効率を向上させることができる。

[0028] その理由は、まだ定かではないが、次のように推定される。

従来から多用されているｔ－ブチルピリジンは、半導体微粒子の表面に吸着して、半導体微粒子、すなわち感光体層に移動した電子と酸化還元対の酸化体イオン（例えばI_3^-）との再結合を抑制して光電変換素子の電圧低下を

防止する効果を有する。また、電子供与性基の効果により、半導体微粒子のフェルミレベルを浅くすることで電圧を向上させる。一方、同時に伝導帯も浅くなることにより、色素の最低空軌道（ＬＵＭＯ）レベルとのエネルギー差が小さくなる。これによって、色素から半導体微粒子への電子移動が円滑に行われにくくなり、光電変換素子の電流が低下すると、考えられる。

[0029] これに対して、本発明の化合物は、上記電圧低下を防止する効果以外に下記の効果が得られる。すなわち、ピリジン環中の窒素原子に加え、アミノ基も半導体微粒子に対する吸着基として機能することで、色素の近傍により多く存在できる。しかも、特定置換基Ｒにより色素近傍の溶媒を遠ざけることで、色素の光励起から半導体微粒子への電子移動時の色素電荷の変化に対する周辺溶媒分子の再配列エネルギーを小さくすることができる。これにより、電子移動時のエネルギー障壁を小さくし、電子移動が起こりやすくする。すなわち再配列エネルギーが低く、色素の電子移動が起こりやすいことで、電流が増大する。

[0030] この効果は、単にアミノ基を有しているピリジン骨格では電圧が向上するものの電流が大きく低下してしまうため、得られない。これは、色素のＬＵＭＯレベルと伝導帯の差が小さくなるためと推定される。

また、本発明の特定置換基Ｒのみを持つピリジン化合物でも、同様に、電流が増大する効果が得られない。これは、ピリジン環を構成する窒素原子のみでは、半導体微粒子に対する吸着力が十分ではなく、このピリジン化合物が色素または半導体微粒子周辺に十分な吸着量を維持できないためと考えられる。

[0031] しかも、本発明の化合物がさらに酸性基Ａｃを有していると、半導体微粒子の表面に吸着されて、電子の逆電子移動が効果的に抑制され、光電変換効率がさらに上昇すると考えられる。

[0032] 式（１）において、特定置換基Ｒは、上記のいずれかの基であればよいが、光電変換効率の点で、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖も

しくは分岐アルキニル基およびハロゲン原子で置換されたアルキニル基が好ましい。

特定置換基Ｒは、電子移動効率による光電変換効率の向上効果に優れる点で、より好ましくは、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基であり、さらに好ましくはハロゲン原子で置換されたアルキル基である。

一方、特定置換基Ｒは、電圧増大による光電変換効率の向上効果に優れる点で、分岐アルキル基がより好ましい。

[0033] 式（１）において、特定置換基Ｒの分岐アルキル基は、分岐状のアルキル基であれば特に限定されないが、光電変換効率の向上効果により優れ、しかも有機溶媒等への溶解性にも優れる点で、炭素数６～３０が好ましく、７～２７がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。分岐アルキル基としては、例えば、ｉ－プロピル、ｔ－ブチル、ｉ－ブチル、４－メチルペンチル、２－エチルヘキシル、３-エチルヘプチル、３－デシルペンタデシル等が挙げられる。

[0034] ハロゲン原子で置換されたアルキル基は、アルキル基を構成する炭素原子に結合した少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されているものであれば特に限定されず、直鎖アルキル基であっても分岐アルキル基であってもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキル基は、分岐アルキル基と同様に、炭素数６～３０が好ましく、７～２７がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。また、水素原子と置換するハロゲン原子も特に限定されず、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、光電変換効率の向上効果に優れる点で、フッ素原子が好ましい。さらに、ハロゲン原子で置換される水素原子数およびハロゲン原子の結合位置も特に限定されず、いずれも適宜に設定される。ハロゲン原子の結合位置はアルキル基の末端であるのが好ましい。

ハロゲン原子で置換された直鎖アルキル基として、例えば、トリフルオロ

メチル、６，６，６，５，５，４，４，３，３－ノナフルオロ－１－ヘキシル等が挙げられる。

また、ハロゲン原子で置換された分岐アルキル基として、例えば、２－フルオロ－２－プロピル等が挙げられる。

[0035] 分岐アルケニル基は、分岐状のアルケニル基であれば特に限定されないが、分岐アルキル基と同様に、炭素数６～３０が好ましく、７～２７がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。分岐アルケニル基としては、例えば、２－メチル－１－プロペニル等が挙げられる。

[0036] ハロゲン原子で置換されたアルケニル基は、アルケニル基を構成する炭素原子に結合した少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されているものであれば特に限定されず、直鎖アルケニル基であっても分岐アルケニル基であってもよい。ハロゲン原子で置換されたアルケニル基は、分岐アルキル基と同様に、炭素数６～３０が好ましく、７～２７がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。水素原子と置換するハロゲン原子は、ハロゲン原子で置換されたアルキル基のハロゲン原子と同じである。また、ハロゲン原子で置換される水素原子数およびハロゲン原子の結合位置も特に限定されず、いずれも適宜に設定される。ハロゲン原子の結合位置はアルケニル基の末端であるのが好ましい。

ハロゲン原子で置換されたアルケニル基としては、例えば、１，２，２－トリフルオロビニル等が挙げられる。

[0037] 直鎖もしくは分岐アルキニル基は、特に限定されないが、分岐アルキル基と同様に、炭素数６～３０が好ましく、７～２７がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。直鎖アルキニル基としては、例えば、エチニル、ブチニル等が挙げられ、分岐アルキニル基としては、例えば、３，３－ジメチルブチニル等が挙げられる。

[0038] ハロゲン原子で置換されたアルキニル基は、アルキニル基を構成する炭素原子に結合した少なくとも１つの水素原子がハロゲン原子で置換されているものであれば特に限定されず、直鎖アルキニル基であっても分岐アルキニル

基であってもよい。ハロゲン原子で置換されたアルキニル基は、分岐アルキル基と同様に、炭素数６～３０が好ましく、７～２７がより好ましく、１０～２５がさらに好ましい。水素原子と置換するハロゲン原子は、ハロゲン原子で置換されたアルキル基のハロゲン原子と同じである。また、ハロゲン原子で置換される水素原子数およびハロゲン原子の結合位置も特に限定されず、いずれも適宜に設定される。ハロゲン原子の結合位置はアルキニル基の末端であるのが好ましい。

ハロゲン原子で置換されたアルキニル基としては、例えば、３，３，３－トリフルオロプロピニル等が挙げられる。

[0039] ハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられ、光電変換効率の向上効果に優れる点で、フッ素原子、塩素原子が好ましく、フッ素原子がさらに好ましい。

[0040] アミノ基NR^1R^2における、R^1およびR^2は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。置換基としては、特に限定されないが、アミド基、後述する置換基W、および、酸性基を有する置換基が挙げられる。酸性基を有する置換基としては、後述する酸性基Ａｃを有する置換基であればよく、例えば、後述する酸性基Ａｃ、後述する「Ａｃ－Ｌ」で表される基、後述する置換基Wのうち酸性基を有する置換基、及び、酸性基Ａｃで置換された置換基W等が挙げられる。R^1およびR^2が採り得る酸性基Ａｃで置換された置換基としては、特に限定されないが、例えば、$-(CH_2)_n-COOH$（ｎは１以上の整数を表す。）、$-C_6H_4-COOH$等が挙げられる。

R^1およびR^2は、それぞれ、水素原子、アミド基、アルキル基、酸性基を有する置換基が好ましい。

[0041] 式（１）における「Ａｃ－Ｌ」で表される基において、Ａｃは酸性基であり、具体的には、半導体微粒子の表面に吸着する吸着基であればよい。ここで、酸性基とは、解離性のプロトンを有する基が好ましく、具体的には、ｐＫａが１１以下であるものが好ましい。酸性基Ａｃはプロトンを放出して解離した形を採っていてもよく、塩であってもよい。酸性基Ａｃは、カルボキ

シ基（－CO_2H）、－SO_3H、－PO_3H_2、－ＯＨ、－ＳＨまたはこれらの塩が好ましく、－CO_2H、－ＯＨまたはこれらの塩がさらに好ましく、－CO_2Hまたはこの塩が特に好ましい。

Ｌは、単結合または連結基を表す。連結基としては、ピリジン環と酸性基Ａｃを連結する２価の基であればよく、例えば、後述する置換基Ｗを２価にした基が挙げられる。例えば、アルキレン基、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、ヘテロ芳香環基およびこれらを組み合わせた基が好ましい。Ｌは単結合またはアルキレン基が好ましい。なお、Ｌで表される連結基は置換基を有してもよく、該置換基としては後述する置換基Ｗが挙げられる。

[0042] 本発明の化合物は、上述の、特定置換基Ｒ、アミノ基NR^1R^2および「Ａｃ－Ｌ」で表される基の他に、置換基を有していてもよい。このような他の置換基としては、特に限定されないが、例えば、後述する置換基Ｗのうち、特定置換基Ｒ、アミノ基NR^1R^2および「Ａｃ－Ｌ」で表される基以外の基が挙げられる。他の置換基は１つまたは複数有していてもよい。他の置換基は、特定置換基Ｒ、アミノ基NR^1R^2または「Ａｃ－Ｌ」で表される基と結合してこれらと共に環を形成してもよく、また他の置換基が複数あるときは互いに結合して環を形成してもよい。

[0043] 式（１）において、ｎ１は０以上３以下の整数を表し、好ましくは１以上３以下の整数であり、より好ましくは１または２である。

ｎ２は、１以上４以下の整数を表し、好ましくは１以上３以下の整数であり、より好ましくは１または２である。

ｎ３は、１以上４以下の整数を表し、好ましくは１以上３以下の整数であり、より好ましくは１または２である。

ｎ１、ｎ２およびｎ３は、適宜に設定されるが、ｎ１、ｎ２およびｎ３の合計は２以上５以下の整数である。

[0044] 本発明の化合物は、半導体微粒子の表面への吸着性の点で、少なくとも１つの酸性基を有するのが好ましい。したがって、式（１）において、少なくとも１つの酸性基が存在するように、アミノ基NR^1R^2におけるR^1およびR^2

^{2}の種類が選択されるか、または、ｎ１およびｎ２が上述の範囲から選択される。例えば、ｎ１が１以上３以下の整数であるか、または、Ｒ^{1}およびＲ^{2}の少なくとも一方が酸性基を有する置換基であり、ｎ２が１以上３以下の整数であるのが好ましい。

[0045] 式（１）において、特定置換基Ｒ、アミノ基ＮＲ^{1}Ｒ^{2}および「Ａｃ－Ｌ」で表される基は、ピリジン環を構成するいずれの炭素原子に結合していてもよい。アミノ基ＮＲ^{1}Ｒ^{2}および「Ａｃ－Ｌ」で表される基の結合位置は、半導体微粒子の表面への吸着性の点で、ピリジン環の２位又は６位が好ましく、アミノ基ＮＲ^{1}Ｒ^{2}は２位がより好ましく、「Ａｃ－Ｌ」で表される基は６位がより好ましい。特定置換基Ｒの結合位置は、酸化体イオンとの再結合および色素との再結合を抑制できる点、また色素周辺への溶媒の接近を抑制する点で、アミノ基ＮＲ^{1}Ｒ^{2}の結合位置を２位としたときに、ピリジン環の４位または５位が好ましい。

[0046] 本明細書において化合物（錯体、色素を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本明細書において置換・無置換を明記していない置換基（連結基についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換・無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基Ｗが挙げられる。

また、本明細書において、単に置換基と記載される場合は、下記置換基Ｗを参照するものであり、また、各々の基、例えば、アルキル基が記載されているのみの時は、下記置換基Ｗの対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0047] 置換基Ｗとしては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、ｔ－ブチル、ペンチル、ヘプチル、１－エチルペンチル、ベンジル、２－エトキシエチル、１－カルボキシメチル、トリフルオロメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニル、アリル、

オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エチニル、ブチニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、４－メチルシクロヘキシル等）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数５～２０で、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル等）、アリール基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェニル、１－ナフチル、４－メトキシフェニル、２－クロロフェニル、３－メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数２～２０で、少なくとも１つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する５または６員環のヘテロ環基がより好ましく、例えば、２－ピリジル、４－ピリジル、２－イミダゾリル、２－ベンゾイミダゾリル、２－チアゾリル、２－オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等）、アルケニルオキシ基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ等）、アルキニルオキシ基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、２－プロピニルオキシ、４－ブチニルオキシ等）、シクロアルキルオキシ基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、４－メチルシクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェノキシ、１－ナフチルオキシ、３－メチルフェノキシ、４－メトキシフェノキシ等）、ヘテロ環オキシ基（例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ）、

[0048] アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数２～２０で、例えば、エトキシカルボニル、２－エチルヘキシルオキシカルボニル等）、シクロアルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数４～２０で、例えば、シクロプロピルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数６～２０で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等）、ア

ミノ基（好ましくは炭素数０～２０で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノ、Ｎ－エチルアミノ、Ｎ－アリルアミノ、Ｎ－（２－プロピニル）アミノ、Ｎ－シクロヘキシルアミノ、Ｎ－シクロヘキセニルアミノ、アニリノ、ピリジルアミノ、イミダゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、チアゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ、トリアジニルアミノ等）、スルファモイル基（好ましくは炭素数０～２０で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのスルファモイル基が好ましく、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルスルファモイル、Ｎ－シクロヘキシルスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル等）、アシル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル等）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、アセチルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等）、カルバモイル基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのカルバモイル基が好ましく、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル、Ｎ－シクロヘキシルカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル等）、

[0049] アシルアミノ基（好ましくは炭素数１～２０のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、スルホンアミド基（好ましくは炭素数０～２０で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、Ｎ－メチルメタンスルホンアミド、Ｎ－シクロヘキシルスルホンアミド、Ｎ－エチルベンゼンスルホンアミド等）、アルキルチオ基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等）、シクロアルキルチオ基（好ましくは炭素数３～２０で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、４－メチルシクロヘキシルチオ等）、アリー

ルチオ基（好ましくは炭素数６～２６で、例えば、フェニルチオ、１－ナフチルチオ、３－メチルフェニルチオ、４－メトキシフェニルチオ等）、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールスルホニル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等）、

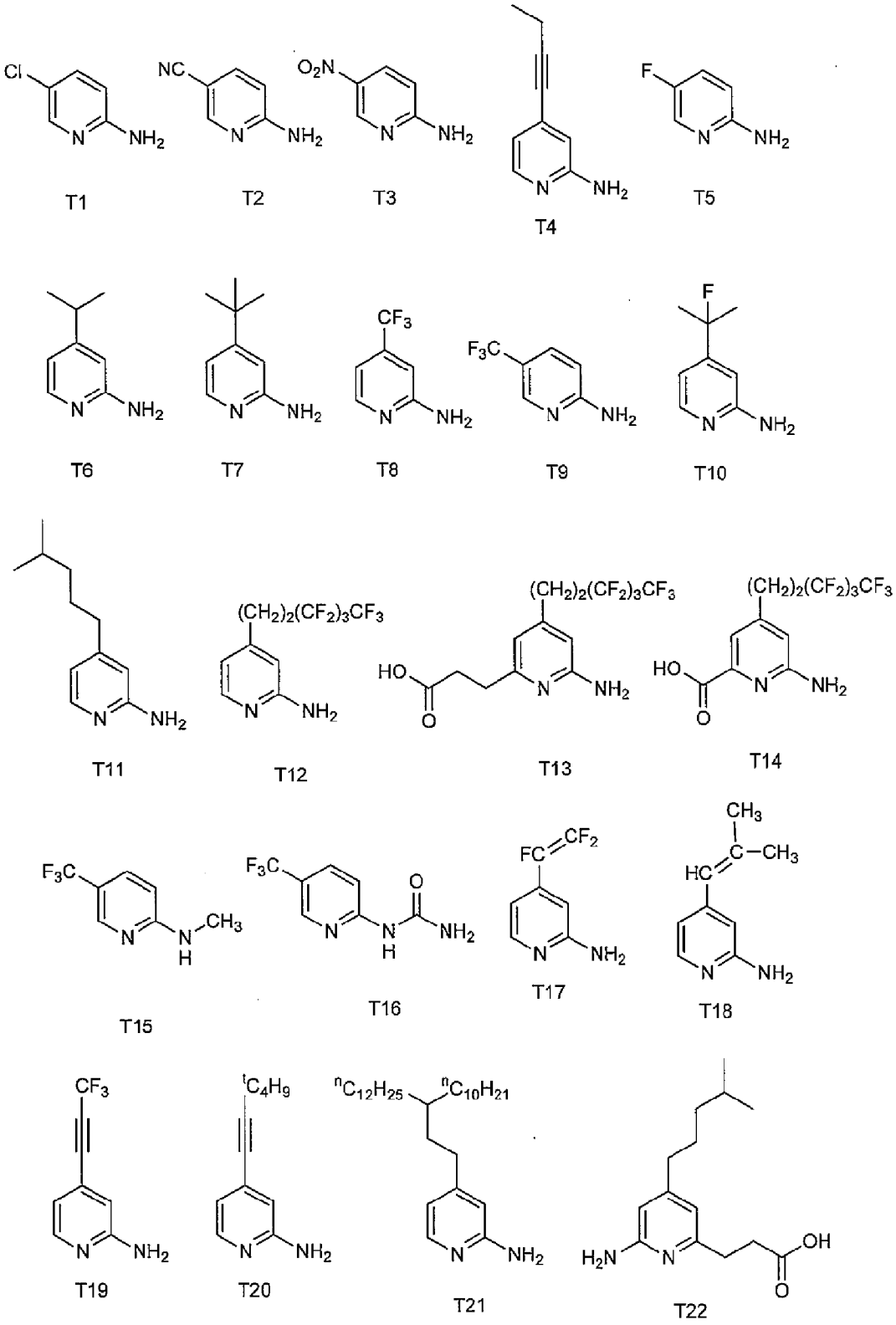
[0050] シリル基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等）、シリルオキシ基（好ましくは炭素数１～２０で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等）、ヒドロキシル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等）、カルボキシ基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ホウ酸基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはシアノ基が挙げられる。

[0051] 化合物または置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。また、アリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0052] 以下に、式（１）で表される化合物の具体例を示すが、これによって、本発明が、これらに限定されるものではない。

[0053]

[化4]



[0054] 本発明の化合物は、市販品を用いても、合成してもよい。本発明の化合物

は、市販のピリジン化合物を用いて、置換基に応じて公知の方法等に準じて合成することができる。

例えば、置換基Ｒの導入方法として、分岐アルキル基は、メチル基を置換基として有するピリジン骨格に対し、強塩基とアルキル化剤を用いること等で導入することができる。ハロゲン置換されたアルキル基は、分岐アルキル基と同様の方法に加え、アルキル基中のＯＨ基等をハロゲン化剤と反応させることで得ることもできる。アルケニル基は、置換基としてホルミル基を有するピリジン骨格に対しビッティヒ反応を行う等で導入することができる。アルキニレン基は、ハロゲン基を有するピリジン骨格に対し薗頭反応等を行うことで導入することができる。合成方法はこれらに限定されない。

[0055] ＜　導電性支持体　＞

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体であるのが好ましい。プラスチックの支持体としては、例えば、特開２００１－２９１５３４号公報の段落番号０１５３に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。支持体としては、ガラスおよびプラスチックの他、セラミック（特開２００５－１３５９０２号公報）、導電性樹脂（特開２００１－１６０４２５号公報）を用いてもよい。導電性支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開２００３－１２３８５９号公報に記載の高屈折膜および低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜、特開２００２－２６０７４６号公報に記載のライトガイド機能が挙げられる。

[0056] 導電膜層の厚さは０．０１～３０μｍが好ましく、０．０３～２５μｍが更に好ましく、特に好ましくは０．０５～２０μｍである。

[0057] 導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光（波長３００～１２００ｎｍ）の透過率が１０％以上であることを意味し、５０％以上であることが好ましく、８０％以上が特に好ましい。透明導電性支持体としては、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。金属酸化物としてはスズ酸化物（ＴＯ）が好ま

しく、インジウム－スズ酸化物（スズドープ酸化インジウム；ＩＴＯ）、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）等のフッ素ドープ酸化物が特に好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスもしくはプラスチックの支持体１ｍ^{2}当たり０．１～１００ｇが好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

[0058] ＜　感光体層　＞

感光体層は、目的に応じて設計され、色素が担持された半導体微粒子を有している。感光体層２中の色素２１は一種類でも多種の混合でもよい。この感光体層は、好ましくは、色素とともに、本発明の化合物および共吸着剤の少なくとも一方が担持された半導体微粒子を有している。

本実施形態において、受光電極５は、導電性支持体１と感光体層２とよりなる。

[0059] －　半導体微粒子　－

半導体微粒子は、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの半導体微粒子である。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン（チタニア）、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特に好ましい。

[0060] チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、または、ルチル型が挙げられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。チタニアナノチューブ、ナノワイヤー、ナノロッドをチタニア半導体微粒子に混合するか、または半導体電極として用いてもよい。

[0061] 半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で１次粒子として０．００１～１μｍ、分散物の平均粒径として０．０

１～１００μｍであることが好ましい。半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、湿式法の他、乾式法、その他の方法が挙げられる。

[0062] 透明導電膜と半導体層（感光体層）の間には、電解質と電極が直接接触することによる逆電流を防止するため、短絡防止層を形成することが好ましい。また、光散乱層を設けてもよい。光電極（受光電極）と対極の接触を防ぐために、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。半導体微粒子は多くの色素、所望により本発明の化合物等を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して１０倍以上であることが好ましく、１００倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常５０００倍程度である。一般に、半導体微粒子の層の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素等の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体微粒子層（半導体層）である感光体層の好ましい厚みは光電変換素子の用途によって異なるが、典型的には０．１～１００μｍである。色素増感太陽電池として用いる場合は１～５０μｍであることが好ましく、３～３０μｍであることがより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、焼成処理に付すことが好ましい。当該焼成条件は、例えば１００～８００℃で１０分～１０時間とすることができる。半導体微粒子層の成膜温度に特に制限はないが、例えば、導電性支持体がガラスであれば、６０～４００℃で成膜することが好ましい。

[0063] なお、半導体微粒子の支持体１ｍ^{2}当たりの塗布量は０．５～５００ｇ、さらには５～１００ｇが好ましい。

[0064] －　色素　－

本発明の光電変換素子（例えば光電変換素子１０）および色素増感太陽電池（例えば色素増感太陽電池２０）においては、色素を使用する。本発明において、色素は、光電変換素子および色素増感太陽電池における通常のものを特に限定されることなく、使用できる。

[0065] このような色素として、例えば、Ｒｕ金属錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、有機色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素が挙げられる。有機色素はシアニン色素が好ましい。

[0066] （Ｒｕ金属錯体色素）

Ｒｕ金属錯体色素は、下記式（ＤＡ）で表される色素が好ましく、また、ビピリジンまたはターピリジン骨格の配位子が配位したＲｕ金属錯体色素が好ましく、分子内にアミノ基を有するＲｕ金属錯体色素も好ましい。下記式（ＤＡ）で表される色素であって、ビピリジンまたはターピリジン骨格の配位子が配位したＲｕ金属錯体色素が好ましい。

[0067] 式（ＤＡ）

Ｒｕ（Ｌ１）ｍ１（Ｌ２）ｍ２（Ｌ３）ｍ３・ＣＩ

[0068] 式中、Ｌ１は１座の配位子を表し、Ｌ２は２座の配位子を表し、Ｌ３は３座の配位子を表す。ＣＩは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。ｍ１は０～３の整数を表し、ｍ２は０～３の整数を表し、ｍ３は０～２の整数を表す。ただし、ｍ１＋ｍ２×２＋ｍ３×３＝６である。

[0069] Ｌ１における１座の配位子は、ハロゲンイオン、シアネートアニオン、イソシアネートアニオン、チオシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、セレノシアネートアニオン、イソセレノシアネートアニオンが好ましく、イソシアネートアニオン、イソチオシアネートアニオン、イソセレノシアネートアニオンがより好ましく、イソチオシアネートアニオンが特に好ましい。

[0070] Ｌ２における２座の配位子としては、ビピリジン（特に２，２’－ビピリジン）、１，３－ジケトンが好ましく、ビピリジンがより好ましく、カルボキシ基が置換したビピリジン（特に、４，４’－ジカルボキシ－２，２’－ビピリジン）がさらに好ましい。

[0071] Ｌ３における３座の配位子は、含窒素ヘテロアリール環の環構成窒素原子に結合する環構成炭素同士が単結合で３個の含窒素ヘテロアリール環が結合した配位子が好ましい。含窒素ヘテロアリール環としては、該環を構成する

ヘテロ原子が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、また環員数としては、５員環または６員環が好ましく、該環は芳香環、脂肪族環やヘテロ環で縮環していてもよい。含窒素ヘテロアリール基を構成する５員環としては、例えば、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、トリアゾール環、フラン環、チオフェン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インドリン環、インダゾール環が挙げられる。また、６員環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キナゾリン環が挙げられる。Ｌ３はなかでもターピリジン（特に、２，２’：６’，２”－ターピリジン）が好ましい。

これらの含窒素ヘテロアリール環はカルボキシ基が置換したものが好ましく、２つ以上の含窒素ヘテロアリール環にカルボキシ基が置換したものがより好ましく、３つの含窒素ヘテロアリール環にカルボキシ基が置換したものがさらに好ましい。

なかでも、４，４’，４”－トリカルボキシ－２，２’：６’，２”－ターピリジンが好ましい。

[0072] ＣＩは、Cl^-、I^-、$CF_3SO_3^-$（ＴｆＯ$^-$）、PF_6^-、H^+、$N(C_4H_9)_4^+$（NBu_4^+）が挙げられ、Cl^-、$N(C_4H_9)_4^+$が好ましい。

[0073] このようなＲｕ金属錯体色素としては、例えば、特表平７－５００６３０号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に第５頁左下欄５行目～第７頁右上欄７行目に例１～例１９で合成された色素）、特表２００２－５１２７２９号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に第２０頁の下から３行目～第２９頁２３行目に例１～例１６で合成された色素）、特開２００１－５９０６２号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に、段落番号００８７～０１０４に記載の色素）、特開２００１－６７６０号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に、段落番号００９３～０１０２に記載の色素）、特開２００１－２５３８９４号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に、段落番号０００９～００１０に記載の色素）、特開２００３－２１２８５１号公報に記載のＲｕ金属錯体色素

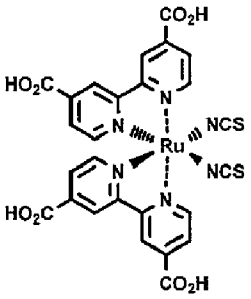
（特に、段落番号０００５に記載の色素）、国際公開第２００７／９１５２５号パンフレットに記載のＲｕ金属錯体色素（特に、［００６７］に記載の色素）、特開２００１－２９１５３４号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に、段落番号０１２０～０１４４に記載の色素）、特開２０１２－０１２５７０号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に、段落番号００９５～０１０３に記載の色素）、特開２０１３－０８４５９４号公報に記載のＲｕ金属錯体色素（特に、段落番号００７２～００８１などに記載の色素）、国際公開第２０１３／０８８８９８号パンフレットに記載のＲｕ金属錯体色素（特に、［０２８６］～［０２９３］に記載の色素）が挙げられる。

[0074] 以下に、Ｒｕ金属錯体色素の具体例を示すが、これによって、本発明が、これらに限定されるものではない。なお、下記において、「Ｂｕ」はブチル基を示す。

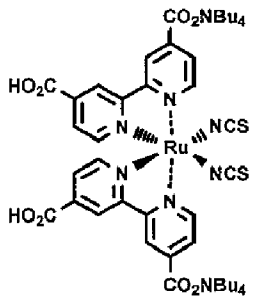
以下では、一部Ｒｕ以外のＯｓ金属錯体色素も、例示したが、Ｒｕ金属錯体色素に次いで、好ましい金属錯体色素である。

[0075]

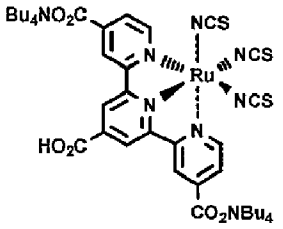
[化5]



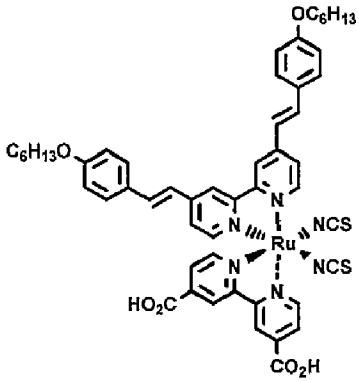
N3

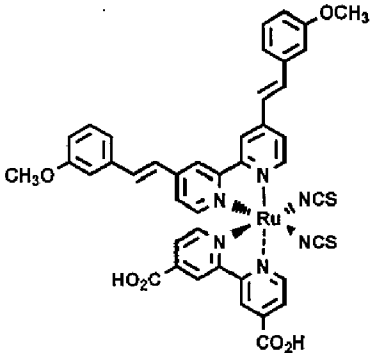


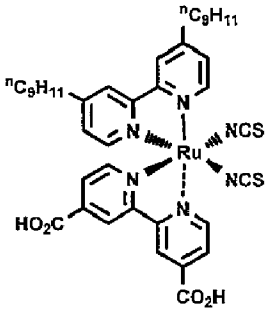
N719

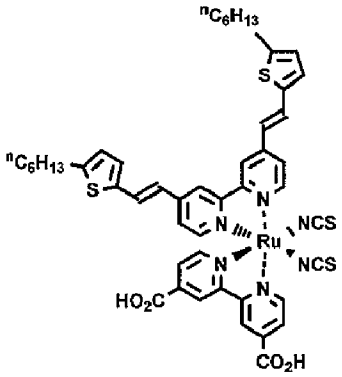


Black Dye
N749

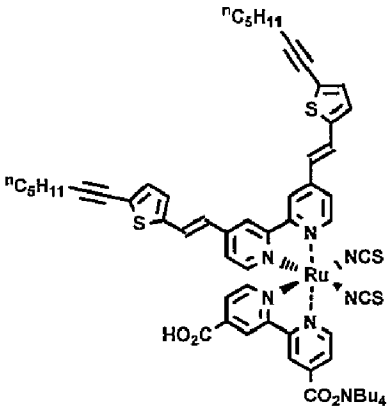


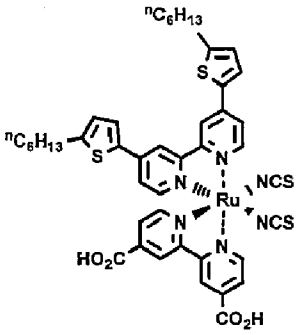






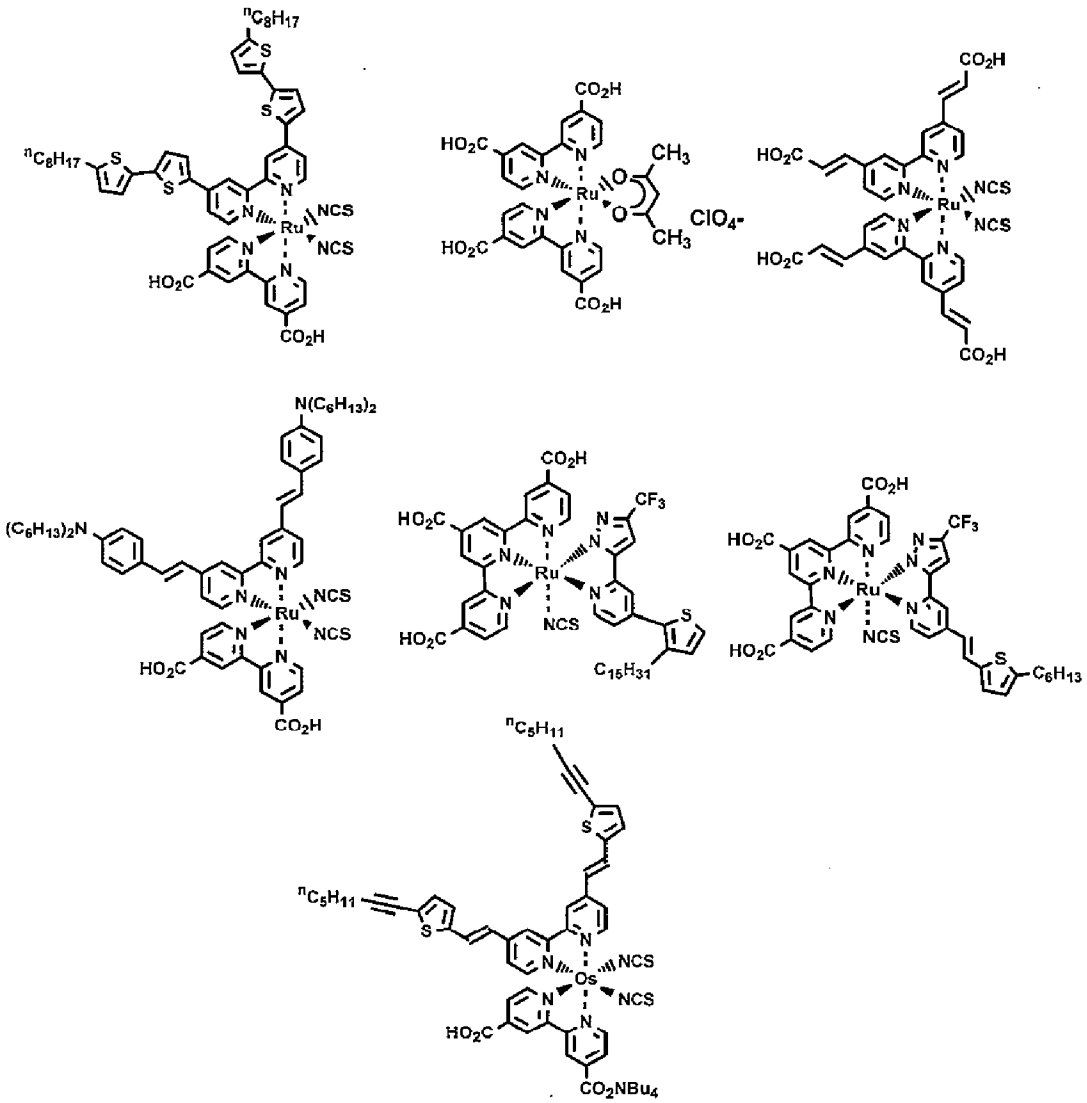
J2





[0076]

[化6]



[0077] スクアリリウムシアニン色素としては、例えば、特開平１１－２１４７３０号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００３６～００４７に記載の色素）、特開２０１２－１４４６８８号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００３９～００４６および段落番号００５４～００６０に記載の色素）、特開２０１２－８４５０３号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００６６～００７６などに記載の色素）が挙げられる。

[0078] 有機色素としては、例えば、特開２００４－０６３２７４号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００１７～００２１に記載の色素）、特開２００

５－１２３０３３号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００２１～００２８に記載の色素）、特開２００７－２８７６９４号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００９１～００９６に記載の色素）、特開２００８－７１６４８号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００３０～００３４に記載の色素）、国際公開第２００７／１１９５２５号パンフレットに記載の有機色素（特に、[００２４]に記載の色素）が挙げられる。

[0079] ポルフィリン色素としては、例えば、Ａｎｇｅｗ．　Ｃｈｅｍ．　Ｉｎｔ．　Ｅｄ．，　４９，１～５（２０１０）などに記載のポルフィリン色素が挙げられる。

[0080] フタロシアニン色素としては、例えば、Ａｎｇｅｗ．Ｃｈｅｍ．　Ｉｎｔ．　Ｅｄ．，　４６，８３５８（２００７）などに記載のフタロシアニン色素が挙げられる。

[0081] 本発明においては、複数の色素を併用してもよい。併用する色素としては、上記のＲｕ金属錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、または有機色素が挙げられる。

[0082] 色素の使用量は、全体で、支持体１ｍ^{2}当たり０．０１～１００ミリモルが好ましく、より好ましくは０．１～５０ミリモル、特に好ましくは０．１～１０ミリモルである。本発明で用いる色素は単独で色素増感太陽電池の増感色素として機能するものが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子１ｇに対して０．００１～１ミリモルが好ましく、より好ましくは０．１～０．５ミリモルである。このような色素量とすることによって、半導体微粒子における増感効果が十分に得られる。

色素が塩である場合、対イオンは特に限定されず、上記ＣｌのほかにＣｌ、例えばアルカリ金属イオン又は４級アンモニウムイオン等が挙げられる。

[0083] 本発明において、半導体微粒子への色素の吸着は、後述するように、色素を含有する色素溶液を用いて行うことが好ましい。例えば、支持体上に半導体微粒子層（感光体層）を形成させた半導体電極を、色素を溶解してなる色素溶液に浸漬するなどして行うことができる。

[0084] －　本発明の化合物　－

本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池においては、本発明の化合物を使用し、電解質に含有させるか、または、色素とともに半導体微粒子の表面に吸着させるのが好ましい。すなわち、本発明の化合物は、感光体層中、感光体層の表面、電荷移動体層中および電荷移動体層の表面の少なくともいずれか一つに含まれるのが好ましい。本発明においては、本発明の化合物を複数併用してもよい。本発明の化合物は、式（１）で表される化合物として上述した通りである。

[0085] 半導体微粒子に本発明の化合物を吸着させる場合には、半導体微粒子に色素を吸着させた後に、本発明の化合物を含む後述する表面処理液を用いて半導体微粒子の表面を処理するのが好ましい。この処理により、半導体微粒子の表面に本発明の化合物を吸着させることができる。表面処理液および半導体微粒子の表面処理方法については後述する。

[0086] －　共吸着剤　－

本発明の光電変換素子においては、共吸着剤を使用し、色素とともに半導体微粒子の表面に吸着させるのが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシ基もしくはその塩の基）を１つ以上有する共吸着剤が好ましく、脂肪酸やステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。脂肪酸は、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよく、例えばブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ヘキサデカン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

ステロイド骨格を有する化合物として、コール酸、グリココール酸、ケノデオキシコール酸、ヒオコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、ウルソデオキシコール酸等が挙げられる。好ましくはコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸であり、さらに好ましくはケノデオキシコール酸である。

共吸着剤としては、特開２０１２－０１２５７０号公報の段落番号０１０７に記載の化合物が好ましく、該特開２０１２－０１２５７０号公報の段落

番号０１０７の記載が、そのまま本願明細書に好ましく取り込まれる。

[0087] 共吸着剤は、半導体微粒子に吸着させることにより、色素の非効率な会合を抑制する効果および半導体微粒子表面から電解質中のレドックス系への逆電子移動を防止する効果がある。共吸着剤の使用量は特に限定されないが、色素１モルに対して、好ましくは１～２００モル、さらに好ましくは１０～１５０モル、特に好ましくは２０～５０モルであることが上記の作用を効果的に発現させられる観点から好ましい。

[0088] ＜ 電荷移動体層 ＞

本発明の光電変換素子に用いられる電荷移動体層は、受光電極と対極との間に設けられる。この電荷移動体層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層である。

[0089] － 電解質 －

電荷移動体層は電解質を有する。本実施形態において電荷移動体層は電解質からなる。

電解質の例としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体電解質、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩などが挙げられる。効率を高めるためには液体電解質が好ましい。

[0090] 酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムが好ましい）との組み合わせ、アルキルビオローゲン（例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート）とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン類（例えばハイドロキノン、ナフトハイドロキノン等）とその酸化体との組み合わせ、２価と３価の鉄錯体の組み合せ（例えば赤血塩と黄血塩の組み合せ）、２価と３価のコバルト錯体の組み合わせ等が挙げられる。これらのうちヨウ素とヨウ化物との組み合わせ、２価と３価のコバルト錯体の組み合

わせが好ましく、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせが特に好ましい。

[0091] 上記コバルト錯体は、特開２０１３－０７７４４９号公報の段落番号００６０～００６３に記載の式（Ａ）で表される錯体が好ましく、該特開２０１３－０７７４４９号公報の段落番号００６０～００７７の記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。

[0092] 電解質として、ヨウ素とヨウ化物との組み合せを用いる場合、５員環または６員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩をさらに併用するのが好ましい。

[0093] 電解質は、酸化還元対に加えて、好ましくは本発明の化合物を有する。本発明の化合物は上述した通りである。

[0094] 電解質への添加物としては、本発明の化合物のほか、本発明の化合物以外のピリジン化合物、ベンズイミダゾール化合物、イミダゾール化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン化合物および窒素を含まない複素環を加えることができる。

[0095] 酸化還元対、好適に含有される本発明の化合物、および、場合により含有される上記添加物を溶かす有機溶媒としては、特に限定されないが、非プロトン性の極性溶媒（例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、１，３－ジメチルイミダゾリノン、３－メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。

特に、液体電解質の有機溶媒は、ニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が用いられ、ニトリル化合物が好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0096] ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマー（ポリマーマトリクス）としては、例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド等が挙げられる。

溶融塩としては、例えばヨウ化リチウムと他の少なくとも１種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温における流動性を付与したもの等が挙げられる

。この場合のポリマーの添加量は１～５０質量％である。また、γ－ブチロラクトンを電解液に含んでいてもよく、これによりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり光電変換効率が向上する。

[0097] また、光電変換効率を向上するために、電解液の水分を制御する方法をとってもよい。水分を制御する好ましい方法としては、濃度を制御する方法や脱水剤を共存させる方法を挙げることができる。ヨウ素の毒性軽減のために、ヨウ素とシクロデキストリンの包摂化合物の使用をしてもよく、逆に水分を常時補給する方法を用いてもよい。また環状アミジンを用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0098] 電解質として溶融塩を用いてもよく、好ましい溶融塩としては、イミダゾリウムまたはトリアゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、オキサゾリウム系、ピリジニウム系、グアニジウム系およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらカチオン系に対して特定のアニオンと組み合わせてもよい。これらの溶融塩に対しては添加物を加えてもよい。液晶性の置換基を持っていてもよい。また、四級アンモニウム塩系の溶融塩を用いてもよい。

[0099] これら以外の溶融塩としては、例えば、ヨウ化リチウムと他の少なくとも１種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温における流動性を付与したもの等が挙げられる。

[0100] 電解質と溶媒からなる電解液にゲル化剤を添加してゲル化させることにより、電解質を擬固体化してもよい（擬固体化された電解質を、以下、「擬固体電解質」ともいう）。ゲル化剤としては、分子量１０００以下の有機化合物、分子量５００～５０００の範囲のＳｉ含有化合物、特定の酸性化合物と塩基性化合物からできる有機塩、ソルビトール誘導体、ポリビニルピリジンが挙げられる。

[0101] また、マトリックス高分子、架橋型高分子化合物またはモノマー、架橋剤、電解質および溶媒を高分子中に閉じ込める方法を用いてもよい。

マトリックス高分子として好ましくは、含窒素複素環を主鎖あるいは側鎖

の繰り返し単位中に持つ高分子およびこれらを求電子性化合物と反応させた架橋体、トリアジン構造を持つ高分子、ウレイド構造をもつ高分子、液晶性化合物を含むもの、エーテル結合を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン系、メタクリレート・アクリレート系、熱硬化性樹脂、架橋ポリシロキサン、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）、ポリアルキレングリコールとデキストリンなどの包摂化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子などが挙げられる。これらにアルカリ膨潤型高分子、一つの高分子内にカチオン部位とヨウ素との電荷移動錯体を形成できる化合物を持った高分子などを添加してもよい。

[0102] マトリックスポリマーとして２官能以上のイソシアネートと、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシ基などの官能基とを反応させた架橋ポリマーを含む系を用いても良い。また、ヒドロシリル基と二重結合性化合物による架橋高分子、ポリスルホン酸またはポリカルボン酸などを２価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法などを用いても良い。

[0103] 上記擬固体電解質との組み合わせで好ましく用いることができる溶媒としては、特定のリン酸エステル、エチレンカーボネートを含む混合溶媒、特定の比誘電率を持つ溶媒などが挙げられる。固体電解質膜あるいは細孔に液体電解質溶液を保持させても良く、その方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタなどの布状固体が挙げられる。

[0104] 以上の液体電解質および擬固体電解質の代わりに、ｐ型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送層、例えば、ＣｕＩ、ＣｕＮＣＳなどを用いることができる。また、Ｎａｔｕｒｅ，　ｖｏｌ．４８６，ｐ．４８７，２０１２等に記載の電解質を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いても良い。有機ホール輸送材料として好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリシランなどの導電性高分子および２個の環がＣ、Ｓｉなど四面体構造をとる中心元素を共有するスピロ化合物、トリアリールアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリフェニレン誘導体、含窒素複素環誘導体、液晶性シアノ誘導体が挙げられる。

[0105] 酸化還元対は、電子のキャリアになるので、ある程度の濃度を含有するのが好ましい。好ましい濃度としては合計で０．０１モル／Ｌ以上であり、より好ましくは０．１モル／Ｌ以上であり、特に好ましくは０．３モル／Ｌ以上である。この場合の上限には特に制限はないが、通常５モル／Ｌ程度である。

また、本発明の化合物は、その機能を発揮するため、ある程度の濃度で含有するのが好ましい。好ましい濃度としては、０．０１モル／Ｌ以上であり、より好ましくは０．１モル／Ｌ以上であり、特に好ましくは０．２５モル／Ｌ以上である。この場合の上限には特に制限はないが、通常５モル／Ｌ程度である。

[0106] ＜ 対極 ＞

対極は、色素増感太陽電池（光電気化学電池）の正極として働くものであることが好ましい。対極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の色素増感太陽電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。色素増感太陽電池の対極としては、金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、白金を蒸着したガラスが特に好ましい。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

[0107] 本発明は、特許第４２６０４９４号公報、特開２００４－１４６４２５号公報、特開２０００－３４０２６９号公報、特開２００２－２８９２７４号公報、特開２００４－１５２６１３号公報、特開平９－２７３５２号公報に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。また、特開２００４－１５２６１３号公報、特開２０００－９０９８９号公報、特開

２００３－２１７６８８号公報、特開２００２－３６７６８６号公報、特開２００３－３２３８１８号公報、特開２００１－４３９０７号公報、特開２０００－３４０２６９号公報、特開２００５－８５５００号公報、特開２００４－２７３２７２号公報、特開２０００－３２３１９０号公報、特開２０００－２２８２３４号公報、特開２００１－２６６９６３号公報、特開２００１－１８５２４４号公報、特表２００１－５２５１０８号公報、特開２００１－２０３３７７号公報、特開２０００－１００４８３号公報、特開２００１－２１０３９０号公報、特開２００２－２８０５８７号公報、特開２００１－２７３９３７号公報、特開２０００－２８５９７７号公報、特開２００１－３２００６８号公報等に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。

[0108] ＜＜光電変換素子用電子移動促進剤＞＞

本発明の光電変換素子用電子移動促進剤は、式（１）で表される化合物であり、好ましくは光電変換素子に用いられると、上述のように電圧低下を防止する効果と色素の電子移動を促進する効果を発揮する。

本発明の光電変換素子用電子移動促進剤は、光電変換素子用の電解質組成物、または、光電変換素子の半導体微粒子もしくは感光体層の表面処理液に添加されて、例えば光電変換素子を製造するのに使用される。

[0109] ＜＜電解質組成物および表面処理液＞＞

本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池は、電解質組成物、および、半導体微粒子または感光体層の表面処理液の少なくとも一方を用いて、製造されるのが好ましい。電解質組成物および表面処理液は、本発明の化合物を添加剤として含有することが好ましく、より好ましくは光電変換素子用電子移動促進剤として含有する。なお、本発明の化合物は上述した通りである。

[0110] 電解質組成物は、光電変換素子の電解質となる材料である。この電解質組成物は、電解質として、上記の液体電解質、ゲル電解質および溶融塩のいずれを含有してもよいが、液体電解質が好ましい。これらの電解質が有する成

分および有機溶媒ならびに含有量は上述した通りである。

光電変換素子や色素増感太陽電池における電解質組成物の水分含有量の調整は、本発明の効果を効果的に奏するうえで好ましく、例えば、この電解質組成物の水分含有量（含有率）を０～０．１質量％に調整することがより好ましい。

この電解質組成物は、光電変換素子の製造において、感光体層と対極の間に設けられる。例えば、液体電解質であれば感光体層と対極の間に注入または流入させることができる。

[0111] 表面処理液は、本発明の化合物を含有していればよく、通常、溶媒を含有する組成物である。溶媒としては、特に限定されないが、上記電解質で例示したものと同じものを挙げることができる。

表面処理液が含有してもよいその他の成分として、上記添加物および共吸着剤等が挙げられる。

表面処理液中の、本発明の化合物の濃度は、特に限定されないが、例えば、０．０１～１．０モル／Ｌが好ましく、０．０５～０．５モル／Ｌがより好ましい。

この表面処理液は、光電変換素子の製造において、半導体微粒子または感光体層に塗布、又は浸漬液として使用される。具体的には、色素を吸着させた半導体微粒子を有する基板を、本発明の化合物を０．０５モル／Ｌの濃度で含有するアセトニトリル溶液に３０分間浸す等の方法が挙げられる。

[0112] ＜＜色素増感太陽電池の製造方法＞＞

本発明においては、本発明の化合物を含有する電解質組成物を用いて、電荷移動体層を設けるのが好ましい。該電解質組成物を用いて電荷移動体層を設ける方法は、特に限定されず、液体電解質の場合は上記方法が挙げられる。

また、本発明においては、本発明の化合物を含有する表面処理液を用いて、半導体微粒子または感光体層を表面処理するのが好ましい。該表面処理液を用いて半導体微粒子または感光体層を表面処理する方法は上述した通りで

ある。

[0113] 本発明においては、色素を含有する色素溶液を使用して色素吸着電極を製造することが好ましい。このような色素溶液には、上記色素が溶媒に溶解されてなり、必要により共吸着剤や他の成分を含んでもよい。

使用する溶媒としては、特開２００１－２９１５３４号公報に記載の溶媒が挙げられるが、特に限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール類、アミド類、ニトリル類、炭化水素類、および、これらの２種以上の混合溶媒が好ましい。混合溶媒としては、アルコール類と、アミド類、ニトリル類または炭化水素類から選択される溶媒との混合溶媒が好ましい。さらに好ましくはアルコール類とアミド類、アルコール類と炭化水素類の混合溶媒、特に好ましくはアルコール類とアミド類の混合溶媒である。

具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0114] 色素溶液は共吸着剤を含有することが好ましい。

ここで、色素溶液は、光電変換素子や色素増感太陽電池を作成する際に、この溶液をこのまま使用できるように、色素や共吸着剤の濃度が調整されているものが好ましい。本発明においては、色素を０．００１～０．１質量％含有することが好ましい。

[0115] 色素溶液は、水分含有量を調整することが特に好ましく、従って、本発明においては水の含有量（含有率）を０～０．１質量％に調整することが特に好ましい。

本発明においては、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に色素を担持させてなる色素増感太陽電池用半導体電極が好ましい。

また、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に色素を担持させることにより色素増感太陽電池を製造することが好ましい。

実施例

[0116] 以下に実施例に基づき、本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれに限定して解釈されるものではない。

[0117] 実施例１

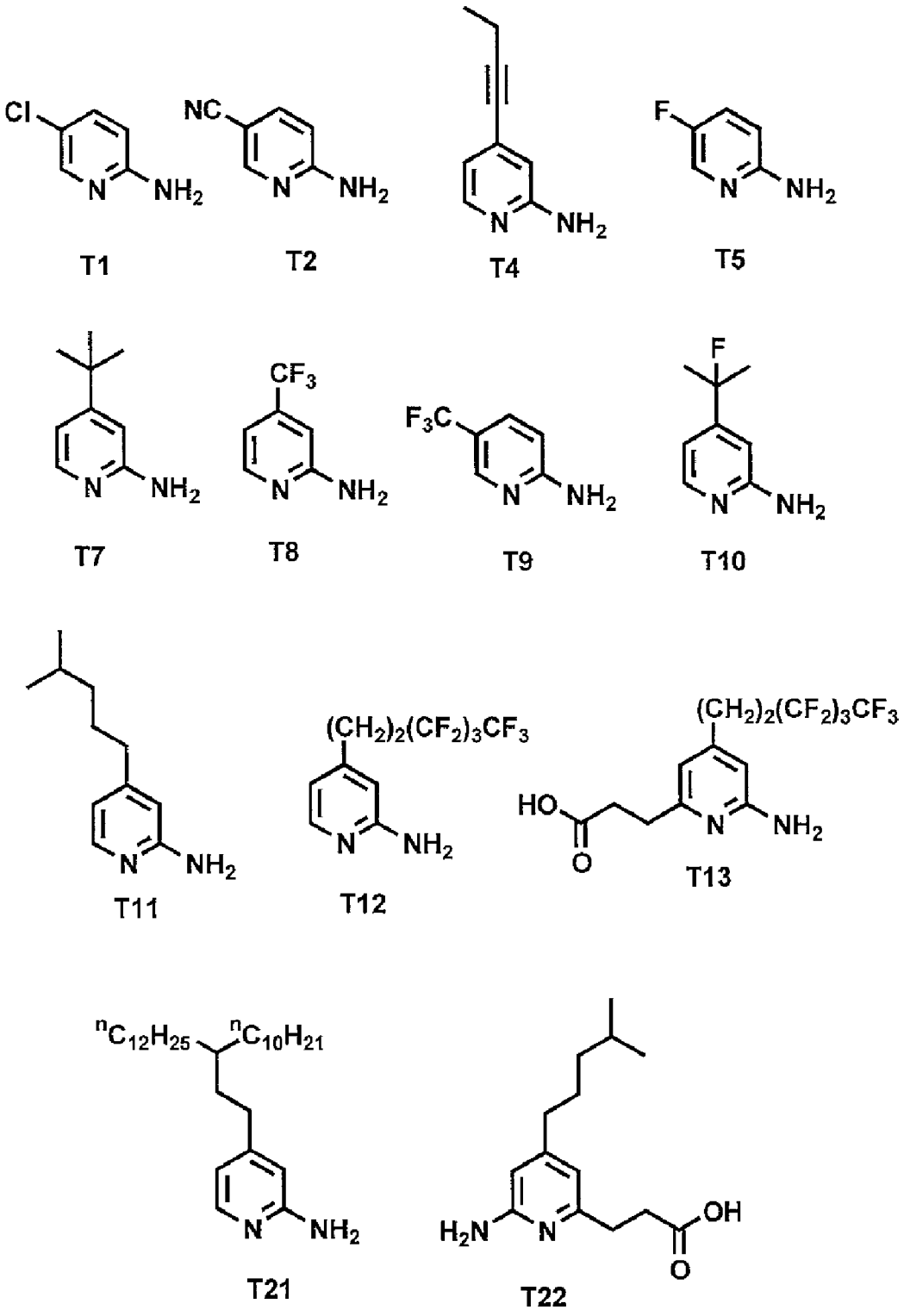
＜ 色素増感太陽電池の作製 ＞

下記のようにして、色素増感太陽電池を作製し、光電変換効率の測定を行った。

[0118] 下記化合物Ｔ１～Ｔ５、Ｔ７～Ｔ１３、Ｔ２１およびＴ２２を用いた。これら化合物のうち市販されていないものは、化合物Ｔ１１及び２２の下記合成方法に準じて、合成した。

[0119]

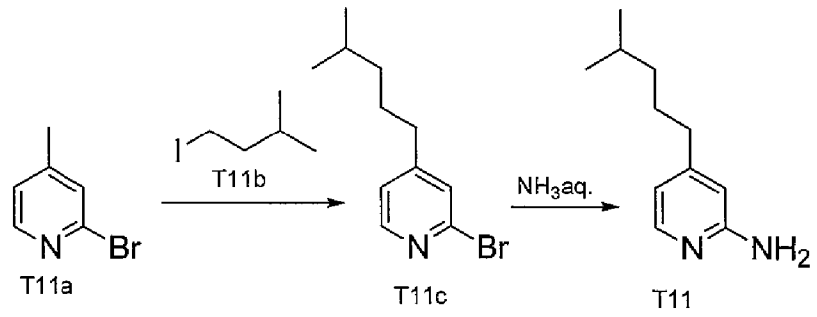
[化7]



[0120] （化合物Ｔ１１の合成）

下記スキームに従って化合物Ｔ１１を合成した。

[0121] [化8]



[0122] 化合物１１ｃの合成

ＤＩＰＡ（ジイソプロピルアミン）（９ｇ）とＴＨＦ（５０ｍＬ）を混合し、－５０℃に冷却した後、１．６Ｍのｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液、１３．１ｍＬ）を滴下し、３０分間攪拌した。続けて、Ｔ１１ａ（３．０ｇ）を添加し、１時間攪拌した後、化合物Ｔ１１ｂ（３．５ｇ）を滴下し、２時間攪拌した。反応後の溶液を室温まで放冷し、さらに１時間攪拌した。攪拌後、そこへ水と酢酸エチルを加え、分液した。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物Ｔ１１ｃ（３．１ｇ）を得た。

[0123] 化合物Ｔ１１の合成

化合物Ｔ１１ｃ（２．０ｇ）、Cu_2O（６０ｍｇ）、２８％アンモニア水（６ｍＬ）、炭酸カリウム（２２０ｍｇ）およびジメチルエチレンジアミン（２ｍＬ）をエチレングリコール（２０ｍＬ）中で混合し、６０℃で１０時間攪拌した。攪拌した混合物を冷却した後、そこへ酢酸エチルと水を加え、分液した。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、Ｔ１１（１．１ｇ）を得た。

化合物Ｔ１１の構造はＭＳ測定およびＮＭＲにより確認した。

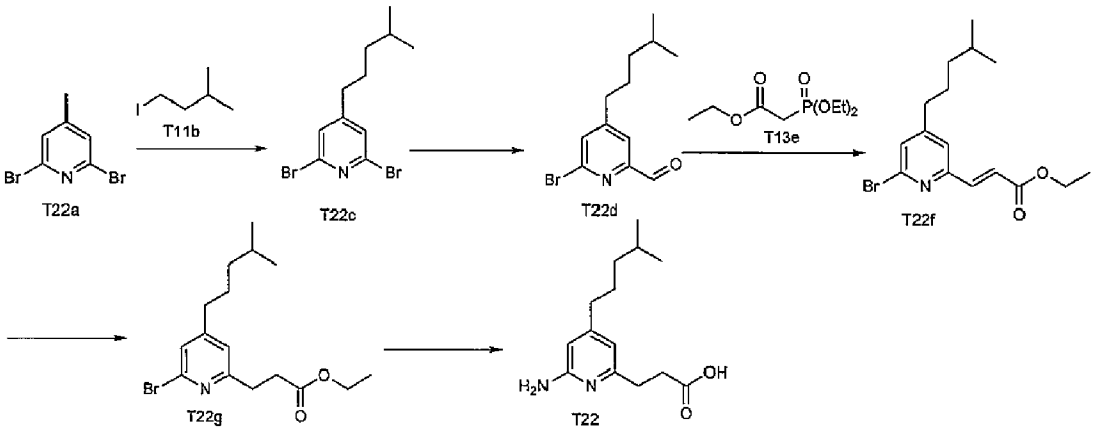
ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝　１７９．２　$(M+H)^+$

[0124] （化合物Ｔ２２の合成）

下記のスキームに従って化合物Ｔ２２を合成した。

[0125]

[化9]



[0126] （化合物Ｔ２２ｃの合成）

ＤＩＰＡ（ジイソプロピルアミン）（９ｇ）とＴＨＦ（５０ｍＬ）を混合し、－５０℃に冷却した後、１．６Ｍのｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液、１２．０ｍＬ）を滴下して３０分間撹拌した。続けて化合物Ｔ２２ａ（４．４ｇ）を添加し、１時間撹拌した後、化合物Ｔ１１ｂ（３．５ｇ）を滴下し、２時間撹拌した。反応後の溶液を室温まで放冷し、さらに１時間撹拌した。撹拌後、そこへ水と酢酸エチルを加え、分液した。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物Ｔ２２ｃ（３．６ｇ）を得た。

[0127] 化合物Ｔ２２ｄの合成

化合物Ｔ２２ｃ（３．５ｇ）をＴＨＦ（５０ｍＬ）に溶解して－７８℃に冷却した。続けて、撹拌しながら１．６Ｍのｎ－ＢｕＬｉ（ヘキサン溶液、６．８ｍＬ）を滴下し２時間撹拌した。次いで、ＤＭＦ（５ｍＬ）を滴下し１時間撹拌した後、水を加え室温までゆっくりと放冷した。その後、酢酸エチルを加え、分液した。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物Ｔ２２ｄ（２．０ｇ）を得た。

[0128] 化合物Ｔ２２ｆの合成

化合物Ｔ２２ｄ（１．９ｇ）、炭酸カリウム（９．７ｇ）、化合物Ｔ１３ｅ（１．９ｇ）をＴＨＦ（２００ｍＬ）中、加熱還流させながら３時間撹拌した。撹拌後の溶液を放冷した後、そこへ水と酢酸エチルを加え、分液した

。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物Ｔ２２ｆ（２．１ｇ）を得た。

[0129] 化合物Ｔ２２ｇの合成

化合物Ｔ２２ｆ（２．０ｇ）、ＣｕＣｌ（０．６４ｇ）をメタノール中で攪拌し、０℃に冷却した。続けて、$NaBH_4$（０．４６ｇ）を添加し、２時間攪拌した。攪拌後の溶液に水と酢酸エチルを加え、分液した。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物Ｔ２２ｇ（１．５ｇ）を得た。

[0130] 化合物Ｔ２２の合成

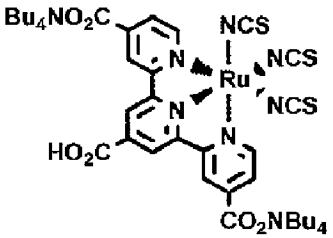
化合物Ｔ２２ｇ（１．４ｇ）、Cu_2O（５０ｍｇ）、２８％アンモニア水（６ｍＬ）、炭酸カリウム（２００ｍｇ）およびジメチルエチレンジアミン（１．５ｍＬ）をエチレングリコール（２０ｍＬ）中で混合し、６０℃で１０時間攪拌した。攪拌した混合物を冷却した後、そこへ酢酸エチルと水を加え、分液した。有機相を濃縮し、カラムクロマトグラフィーで精製して、化合物Ｔ２２（０．８ｇ）を得た。

化合物Ｔ２２の構造はＭＳ測定およびＮＭＲにより確認した。

ＭＳ－ＥＳＩ　ｍ／ｚ＝　２５０．３　$(M+H)^+$

[0131] 色素として下記Ｎ７４９（Ｂｌａｃｋ　Ｄｙｅ）を用いた。

[0132] [化10]



Black Dye
N749

[0133] 以下に示す手順により、特開２００２－２８９２７４号公報に記載の図５に示されている光電極１２と同様の構成を有する光電極を作製し、さらに、同公報の図３における光電極に代えてこの光電極を用いた以外は図３の色素

増感太陽電池２０と同様の構成を有する１０×１０ｍｍのスケールの色素増感太陽電池２０を作製した。具体的な構成は図２に示した。

図２では、４１が透明電極、４２が半導体電極、４３が透明導電膜、４４が基板、４５が半導体層、４６が光散乱層、４０が光電極、２０が色素増感太陽電池、ＣＥが対極、Ｅが電解質、Ｓがスペーサーである。

[0134] （ペーストの調製）

（ペーストＡ）球形のTiO_2粒子（アナターゼ、平均粒径；２５ｎｍ、以下、球形TiO_2粒子Ａという）を硝酸溶液に入れて撹拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストＡを調製した。

（ペースト１）球形TiO_2粒子Ａと、球形のTiO_2粒子（アナターゼ、平均粒径；２００ｎｍ、以下、球形TiO_2粒子Ｂという）とを硝酸溶液に入れて撹拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペースト１（TiO_2粒子Ａの質量：TiO_2粒子Ｂの質量＝３０：７０）を調製した。

（ペースト２）ペーストＡに、棒状TiO_2粒子（アナターゼ、直径；１００ｎｍ、アスペクト比；５、以下、棒状TiO_2粒子Ｃという）を混合し、棒状TiO_2粒子Ｃの質量：ペーストＡの質量＝３０：７０のペースト２を調製した。

[0135] （光電極の作製）

ガラス基板４４（基板４４）上にフッ素ドープされたSnO_2導電膜４３（透明導電膜４３、膜厚；５００ｎｍ）を形成した透明電極４１（導電性支持体）を準備した。そして、このSnO_2導電膜上に、上述のペースト１をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空気中、４５０℃の条件のもとで焼成した。更に、ペースト２を用いてこのスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、SnO_2導電膜上に、図２に示す半導体電極４２と同様の構成の半導体電極（受光面の面積；１０ｍｍ×１０ｍｍ、層厚；１５μｍ、半導体層の層厚；１０μｍ、光散乱層の層厚；５μｍ、光散乱層に含有される

棒状TiO_2粒子Cの含有率；３０質量%）（感光体層）を形成し、色素を含有していない光電極を作製した。

[0136]（色素吸着）

次に、上記のようにして作製した光電極に上記色素（Ｎ７４９）を以下のようにして吸着させた。

先ず、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド／ｔ－ＢｕＯＨ＝１／１を溶媒として、これに色素を、その濃度が3×10^{-4}ｍｏｌ／Ｌとなるように溶解し、さらに共吸着剤として、ケノデオキシコール酸とコール酸の等モル混合物を色素１モルに対して２０モル加え、色素溶液を調製した。この色素溶液の水分量をカール・フィッシャー滴定により測定したところ、０．０１質量%未満であった。次に、この溶液に、上記で作製した半導体電極を浸漬し、これにより、半導体電極４２に色素が約1.5×10^{-7}ｍｏｌ／cm^2吸着した光電極４０を完成させた。

[0137] 次に、対極ＣＥとして上記の光電極４０と同様の形状と大きさを有する白金電極（Ｐｔ薄膜の厚さ；１００ｎｍ）、電解質Ｅとして、１，２－ジメチル－３－プロピルイミダゾリウムヨージド（０．６Ｍ）、ヨウ素（０．１Ｍ）およびヨウ化リチウム（０．１Ｍ）を含む溶液と、上記本発明の化合物または比較化合物（濃度０．３０モル／Ｌ）とをアセトニトリルに溶解して電解質組成物（液体電解質）を調製した。この電解質組成物の水分量をカール・フィッシャー滴定により測定したところ、０．０１質量%未満であった。更に、半導体電極４２の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスペーサーＳ（商品名：「サーリン」）を準備し、特開２００２－２８９２７４号公報に記載の図３に示されているように、光電極４０と対極ＣＥとスペーサーＳを介して対向させ、内部に上記電解質組成物を充填して電解質Ｅとし、光電極４０を使用した色素増感太陽電池を完成させた。

[0138]＜ 短絡電流J_{SC}および開放電圧V_{OC}の測定ならびに光電変換効率の評価＞

電池特性試験は、ソーラーシミュレーター（ＷＡＣＯＭ製、ＷＸＳ－８５

Ｈ）を用い、キセノンランプからＡＭ１．５フィルタを通した１０００Ｗ／ｍ^{2}の擬似太陽光を照射することにより行った。Ｉ－Ｖテスターを用いて電流－電圧特性を測定し、光電変換効率を求めた。測定された短絡電流Ｊ$_{SC}$および開放電圧Ｖ$_{OC}$、ならびに、求められた光電変換効率を、下記の比較化合物ＴＡに対し、以下の基準で評価した。

[0139] （短絡電流Ｊ$_{SC}$）

ＡＡ：１．１７倍以上

Ａ：１．１３倍以上１．１７倍未満

Ｂ：１．１０倍以上１．１３倍未満

Ｃ：１．０７倍以上１．１０倍未満

Ｄ：１．０３倍以上１．０７倍未満

Ｅ：０．９８倍以上１．０３倍未満

[0140] （開放電圧Ｖ$_{OC}$）

ＡＡ：１．１５倍以上

Ａ：１．１３倍以上１．１５倍未満

Ｂ：１．１１倍以上１．１３倍未満

Ｃ：１．０８倍以上１．１１倍未満

Ｄ：０．９８倍以上１．０８倍未満

[0141] （光電変換効率）

ＡＡ：１．１９倍以上

Ａ：１．１６倍以上１．１９倍未満

Ｂ$^+$：１．１３倍以上１．１６倍未満

Ｂ：１．１１倍以上１．１３倍未満

Ｃ$^+$：１．０８倍以上１．１１倍未満

Ｃ：１．０５倍以上１．０８倍未満

Ｄ：１．０３倍以上１．０５倍未満

Ｅ：０．９８倍以上１．０３倍未満

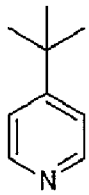
[0142]

[表1]

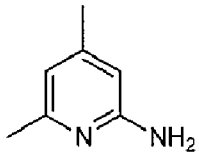
表 1

試料No.	化合物	短絡電流 J_{sc}	開放電圧 V_{oc}	光電変換効率
c1	TA	1.0	1.0	1.0
c2	TB	E	C	D
1	T1	D	C	C
2	T2	D	C	C
3	T4	D	C	C
4	T5	C	C	C^+
5	T7	C	B	B
6	T8	B	C	B
7	T9	B	C	B
8	T10	B	B	B^+
9	T11	B	A	A
10	T21	B	A	A
11	T12	A	B	A
12	T13	AA	A	AA
13	T22	A	AA	AA

[0143] [化11]



比較化合物TA



比較化合物TB

[0144] 比較化合物ＴＡは、従来用いられているｔ－ブチルピリジン（ＴＢＰ、特許文献２に記載の比較例２）であり、比較化合物ＴＢは、特許文献１に記載の化合物Ｎｏ．１８である。

[0145] 上記表１から明らかなように、本発明の化合物を含む本発明の色素増感太陽電池（試料Ｎｏ．１～１３）は、短絡電流J_{SC}が増大しており、光電変換効率に優れていることがわかった。

特に、アミノ基NR^1R^2と共に特定置換基Ｒとしてフッ素原子、および、ハロゲン原子で置換されたアルキル基を有する化合物を含む色素増感太陽電池は、短絡電流J_{SC}がさらに増大して、より優れた光電変換効率を発揮する

ことがわかった。

また、アミノ基NR^1R^2と共に特定置換基Ｒとして分岐アルキル基を有する化合物を含む色素増感太陽電池は、短絡電流J_{SC}に加えて開放電圧V_{OC}も増大して、さらに優れた光電変換効率を発揮することがわかった。

しかも、特定置換基Ｒが炭素数６以上の基であると、短絡電流J_{SC}に加えて開放電圧V_{OC}も大きく増大して、光電変換効率の大幅な向上が見られた。

また、特定置換基Ｒおよびアミノ基NR^1R^2に加えて、酸性基Ａｃを有する化合物を含む色素増感太陽電池は、短絡電流J_{SC}および開放電圧V_{OC}が大幅に増大して、特に優れた光電変換効率を発揮することがわかった。

[0146] これに対して、ｔ－ブチルのみを有する比較化合物ＴＡを含む比較例の色素増感太陽電池（試料Ｎｏ．ｃ１）、および、アミノ基と２つのメチル基を有する比較化合物ＴＢを含む比較例の色素増感太陽電池（試料Ｎｏ．ｃ２）は、短絡電流J_{SC}および開放電圧V_{OC}が小さく、光電変換効率も小さかった。

このように、ピリジン環に導入する置換基がｔ－ブチルのみである場合、および、ピリジン環に導入する置換基がアミノ基とメチル基である場合、特に短絡電流J_{SC}が小さく、優れた光電変換効率が得られないことが確認された。比較化合物ＴＡ、および比較化合物ＴＢは、半導体微粒子に対する吸着力が十分ではなく、また再配列エネルギーを低下させることができず、電子移動効率を改善できないことに起因すると考えられる。

符号の説明

[0147] １　導電性支持体

２　感光体層

２１　色素

２２　半導体微粒子

３　電荷移動体層

４　対極

５　受光電極

６　回路

１０　光電変換素子

１００　色素増感太陽電池を利用したシステム

Ｍ　電動モーター

[0148] ２０　色素増感太陽電池

４０　光電極

４１　透明電極

４２　半導体電極

４３　透明導電膜

４４　基板

４５　半導体層

４６　光散乱層

ＣＥ　対極

Ｅ　電解質

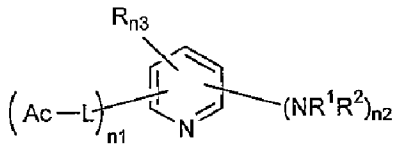
Ｓ　スペーサー

請求の範囲

[請求項1] 導電性支持体上に、色素が担持された半導体微粒子を有する感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とをこの順で有する光電変換素子であって、前記導電性支持体および前記対極の間に下記式（１）で表される化合物を含む光電変換素子。

[化1]

式(1)



式中、Ａｃは酸性基を表す。Ｌは単結合または連結基を表す。Ｒは、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基、ハロゲン原子で置換されたアルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表す。R^1およびR^2は各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎ１は０以上３以下の整数を表し、ｎ２およびｎ３は各々独立に１以上４以下の整数を表す。

[請求項2] 前記Ｒが、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基である請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記Ｒが、分岐アルキル基である請求項１または２に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記Ｒが、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基である請求項１または２に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐

アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分岐アルキニル基またはハロゲン原子で置換されたアルキニル基の炭素数が６～３０である請求項１～４のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項6] 前記ハロゲン原子で置換された、アルキル基、アルケニル基もしくはアルキニル基の該ハロゲン原子、または、前記Ｒの前記ハロゲン原子が、フッ素原子である請求項１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記式（１）で表される化合物が、少なくとも１つの酸性基を有する請求項１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記ｎ１が１以上３以下の整数であるか、または、前記R^1およびR^2の少なくとも一方が酸性基を有する置換基である請求項７に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記酸性基が、カルボキシ基である請求項１～８のいずれか１項に記載の光電変換素子。

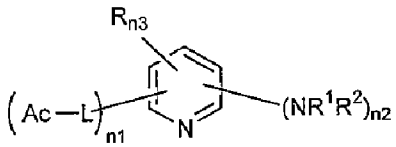
[請求項10] 前記式（１）で表される化合物が、前記電解質中、および、前記半導体微粒子の表面の少なくとも一方に含まれる請求項１～９のいずれか１項に記載の光電変換素子。

[請求項11] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。

[請求項12] 下記式（１）で表される光電変換素子用電子移動促進剤。

[化2]

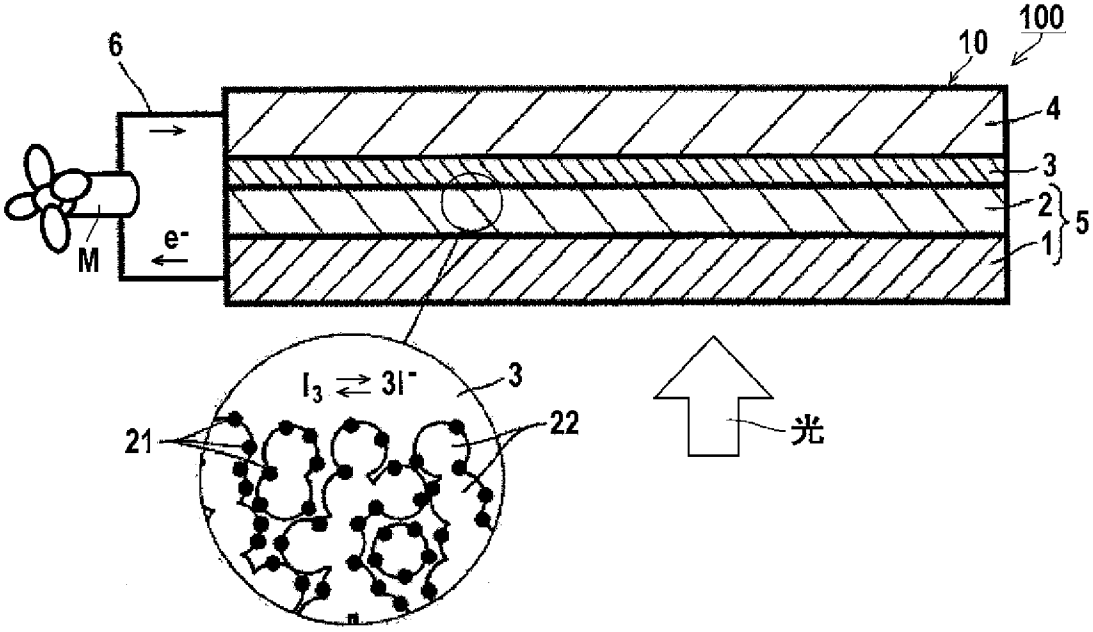
式(1)



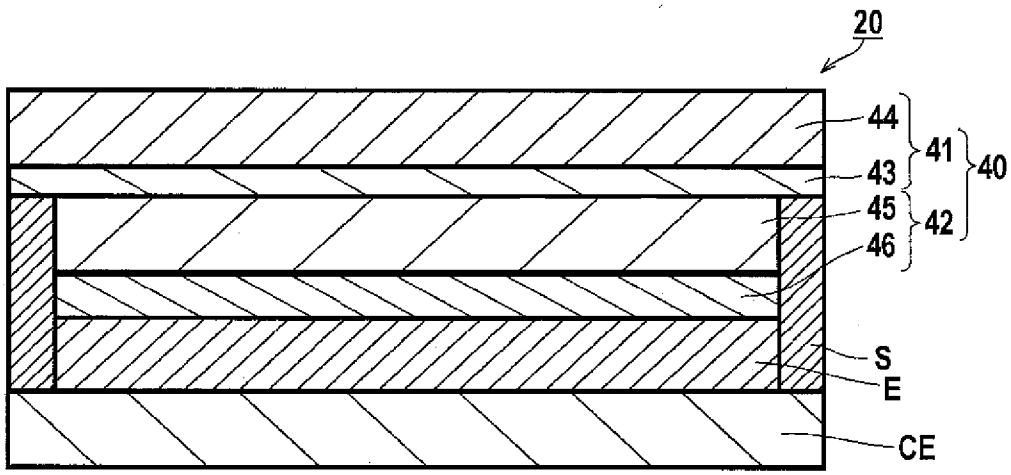
式中、Ａｃは酸性基を表す。Ｌは単結合または連結基を表す。Ｒは、分岐アルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、分岐アルケニル基、ハロゲン原子で置換されたアルケニル基、直鎖もしくは分

岐アルキニル基、ハロゲン原子で置換されたアルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基またはニトロ基を表す。R^1およびR^2は各々独立に水素原子または置換基を表す。ｎ１は０以上３以下の整数を表し、ｎ２およびｎ３は各々独立に１以上４以下の整数を表す。

[図1]


100
10
6
4
3
2
5
1
M
e⁻
$I_3 \rightleftarrows 3I^-$
3
21
22
光

[図2]


20
44
41
40
43
45
42
46
S
E
CE

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071356

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/20(2006.01)i

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)
H01G9/20, H01M14/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
A	JP 2011-108628 A (Zaidan Hojin Industrial Technology Research Institute), 02 June 2011 (02.06.2011), claims 1 to 19 & US 2011/0114167 A1 & TW 201117454 A	1-12
A	JP 2004-47229 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 February 2004 (12.02.2004), claims 1 to 9; paragraphs [0015] to [0017] (Family: none)	1-12
A	JP 2012-243436 A (Sony Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims 1 to 20 (Family: none)	1-12

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 08 September, 2014 (08.09.14)	Date of mailing of the international search report 22 September, 2014 (22.09.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071356

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-15994 A (Fujifilm Corp.), 21 January 2010 (21.01.2010), entire text & US 6376765 B1 & EP 1075005 A2 & DE 60027512 D & AT 324662 T	1-12
A	JP 2005-516365 A (Konarka Technologies, Inc.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims 1 to 219; paragraph [0109]; fig. 14B & US 2003/0140959 A1 & EP 1470562 A & WO 2003/065394 A2 & DE 60331523 D & CA 2473225 A & CN 1643629 A & AT 459969 T & AU 2003207682 A & ES 2342270 T & KR 10-2005-0116151 A	1-12
A	WO 2009/113677 A1 (Stella Chemifa Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0035] to [0039] & JP 2009-242765 A	1-12
A	WO 2013/035630 A1 (Fujifilm Corp.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text & JP 2013-67773 A & CN 103764768 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０７１３５６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/20(2006.01)i

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.　H01G9/20,　H01M14/00,　H01L 31/04

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４年

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	関連する請求項の番号
A	JP 2011-108628 A（財団法人工業技術研究院）2011.06.02,　【請求項１】－【請求項１９】　& US 2011/0114167 A1 & TW 201117454 A	1-12
A	JP 2004-47229 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2004.02.12,　【請求項１】－【請求項９】、【００１５】－【００１７】（ファミリーなし）	1-12
A	JP 2012-243436 A（ソニー株式会社）2012.12.10,　【請求項１】－【請求項２０】（ファミリーなし）	1-12

☑　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	国際調査報告の発送日
０８．０９．２０１４	２２．０９．２０１４

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）　４Ｘ　３５５９
瀧　恭子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　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	関連する請求項の番号
A	JP 2010-15994 A (富士フイルム株式会社) 2010.01.21, 全文 & US 6376765 B1 & EP 1075005 A2 & DE 60027512 D & AT 324662 T	1-12
A	JP 2005-516365 A (コナルカ　テクノロジーズ　インコーポレイテッド) 2005.06.02, 【請求項１】－【請求項２１９】、【０１０９】、図１４Ｂ & US 2003/0140959 A1 & EP 1470562 A & WO 2003/065394 A2 & DE 60331523 D & CA 2473225 A & CN 1643629 A & AT 459969 T & AU 2003207682 A & ES 2342270 T & KR 10-2005-0116151 A	1-12
A	WO 2009/113677 A1 (ステラケミファ株式会社) 2009.09.17, 【００３５】－【００３９】 & JP 2009-242765 A	1-12
A	WO 2013/035630 A1 (富士フイルム株式会社) 2013.03.14, 全文 & JP 2013-67773 A & CN 103764768 A	1-12