

(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
2010 年 11 月 25 日(25.11.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/134607 A1

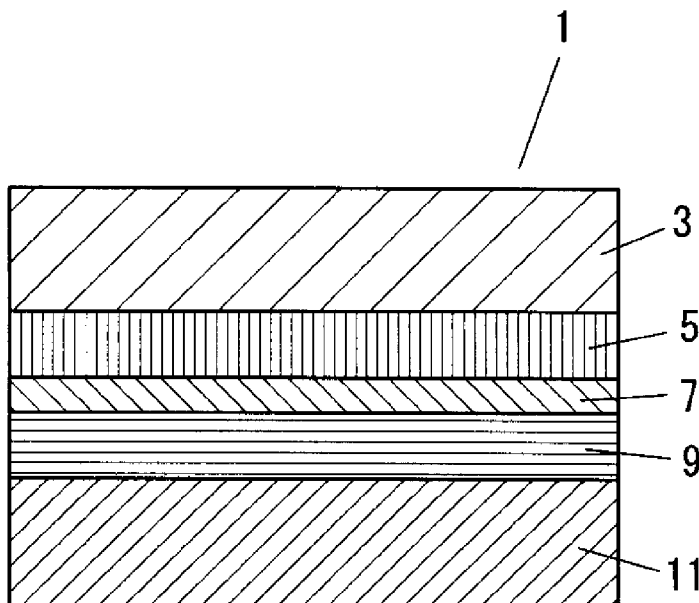
- (51) 国際特許分類:
C09B 69/00 (2006.01) C09B 57/10 (2006.01)
C09B 47/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
C09B 57/00 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/058662
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 21 日(21.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-124522 2009 年 5 月 22 日(22.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パナソニック電気株式会社 (PANASONIC ELECTRIC WORKS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 Osaka (JP). 学校法人早稲田大学 (WASEDA UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒1698050 東京都新宿区戸塚町 1 丁目 1 0 4 番地 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 神戸 智子 (KAMBE, Satoko) (発明者(死亡)の相続人) [JP/JP].
- (72) 発明者: 神戸 伸吾 (KAMBE, Shingo) (死亡).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関口 隆史 (SEKIGUCHI, Takashi) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 パナソニック電気株式会社内 Osaka (JP). 西出 宏之 (NISHIDE, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒1698555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学術院内 Tokyo (JP). 鈴鹿 理生 (SUZUKA, Michio) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 パナソニック電気株式会社内 Osaka (JP). 山木 健之 (YAMAKI, Takeyuki) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真 1 0 4 8 番地 パナソニック電気株式会社内 Osaka (JP). 小柳津 研一 (OY-AIZU, Kenichi) [JP/JP]; 〒1698555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学術院内 Tokyo (JP). 加藤 文昭 (KATO, Fumiaki) [JP/JP]; 〒1698555 東京都新宿区大久保 3-4-1 早稲田大学理工学術院内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 西川 恵清, 外 (NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田 1 丁目 1 2 番 1 7 号 梅田スクエアビル 9 階 北斗特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: LIGHT-ABSORBING MATERIAL AND PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光吸収材料及び光電変換素子

[図1]



(57) Abstract: Provided is a light-absorbing material which makes it possible to achieve highly efficient photoelectric conversion when used in a photoelectric conversion element. The light-absorbing material has a structure represented by the following formula (1). X-Y... (1) X is a light-absorbing site, and Y is a radical site that becomes a radical when in an oxidized state and/or when in a reduced state and that is capable of repeated oxidation-reduction.

(57) 要約: 本発明は、光電変換素子に適用されることで高い光電変換効率を発揮し得る光吸収材料を提供する。本発明に係る光吸収材料は、下記の式(1)で表される構造を有する。X-Y... (1) Xは光吸収部位を、Yは酸化状態または還元状態の少なくとも一方においてラジカルとなり且つ繰り返し酸化還元可能なラジカル部位を、それぞれ示す。



(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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, 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 (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 光吸収材料及び光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池などの光電変換素子に適用される光吸収材料及びこの光吸収材料を備える光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 太陽電池などの光電変換素子はクリーンなエネルギー源として非常に期待されており、すでにp n接合型のシリコン系太陽電池が実用化されている。しかしながら、シリコン系太陽電池の作製のためには高純度の原材料が必要とされ、またシリコン系太陽電池の作製時には1000℃程度の高温プロセスや真空プロセスが必要とされる。このため、光電変換素子の製造コストの低減が大きな課題であった。

[0003] このような状況下において、近年、固液界面に生じる電位勾配により電荷分離が生じる湿式太陽電池が注目を集めている。湿式太陽電池では、高純度の原材料の必要性や、高エネルギープロセスの必要性が、シリコン系太陽電池と較べると低くなる。

[0004] 特に近年、光を吸収する増感色素を担持する半導体電極を備える、いわゆる色素増感太陽電池に関する研究が盛んに行われている。色素増感太陽電池では、増感色素が、半導体電極のバンドギャップより長波長の可視光を吸収し、これにより生じた光励起電子が半導体電極に注入されることで、光電変換効率が向上する。

[0005] 従来の色素増感太陽電池では、半導体電極の表面に単層で担持された増感色素のみが半導体電極へ電子を注入する。これに対し、グレッツェルらは、特許第2664194号公報に記載されているように、半導体電極として多孔質の酸化チタン電極を使用し、この酸化チタン電極に増感色素を担持させることで、増感色素と酸化チタン電極との間の界面の面積を著しく増大させることを提案した。多孔質の酸化チタン電極はゾル・ゲル法により作製され

る。この酸化チタン電極のポロシティーは約50%ほどであり、非常に実表面積が大きいナノ多孔性構造を有する。例えば、この酸化チタン電極の厚みが8 μm であると、酸化チタン電極のラフネスファクター（投影面積に対する実表面積の割合）は約720にも達する。この酸化チタン電極による増感色素の担持量は、幾何学的な計算によると $1.2 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^2$ に達し、実に、最大吸収波長で入射光の約98%が吸収されることになる。

[0006] このグレッツェル・セルとも呼ばれる新しい色素増感太陽電池では、上述の酸化チタン電極の多孔質化によって増感色素の担持量が飛躍的に増大したこと、並びに太陽光の吸収効率が高く且つ半導体への電子注入速度が著しく速い増感色素が開発されたことが、大きな特徴である。

[0007] グレッツェルらは、色素増感太陽電池のための増感色素として、ビス（ビピリジル）Ru(II)錯体を開発した。このRu錯体は、シス-X₂ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）Ru(II)という構造を有する。XはCl-, CN-, SCN-である。これらの増感色素について蛍光吸収、可視光吸収、電気化学的挙動及び光酸化還元的挙動に関する系統的な研究が行なわれた。これらの増感色素のうち、シス-（ジイソシアネート）-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）Ru(II)は、色素増感太陽電池のための増感色素として格段に優れた性能を有することが示された。

[0008] この増感色素による可視光の吸収は、金属から配位子への電荷移動遷移による。増感色素中の配位子のカルボキシル基は、酸化チタン電極の表面のTi⁴⁺イオンに直接配位することで、増感色素と酸化チタン電極との間に密接な電子的な接触を生じさせている。この電子的な接触により、増感色素から酸化チタンの伝導帯への電子の注入は1ピコ秒以下の極めて速い速度で起こり、この酸化チタンの伝導帯へ注入された電子の増感色素による再捕獲はマイクロ秒のオーダーの速度で起こるといわれている。この速度差が、光励起電子の移動の方向性を生み出し、電荷分離が極めて高い効率で生じる理由である。そして、これがpn接合面の電位勾配によって電荷分離が生じるpn接

合型太陽電池との違いであり、グレッツェル・セルの本質的な特徴である。

[0009] 色素増感型の光電変換素子においては、増感色素として、Ru錯体やメロシアニンなどが用いられていた（特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特許第4080288号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] しかし、色素増感型の光電変換素子の性能は、従来のシリコン太陽電池に及ばず、不充分であった。その原因としては、光照射による分離した電荷の再結合が挙げられる。つまり酸化チタン電極中の光励起電子が、増感色素と反応し、或いはこの光励起電子が増感色素を還元するはずの電荷輸送層中の正孔と反応してしまい、そのために電荷が外部に取り出されなくなることが挙げられる。上記のRu錯体やメロシアニン色素には、その化学構造内に電子を渡す機能を果たすドナー部位や電子を受け取る役割を果たすアクセプター部位が存在し、これらの色素が用いられることで電荷の再結合が抑制されていたが、充分ではなかった。

[0012] 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、光電変換素子に適用されることで高い光電変換効率を発揮し得る光吸収材料及びこの光吸収材料を備える光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明に係る光吸収材料は、下記の式（1）で表される構造を有する。

[0014] $X-Y \cdots (1)$

Xは光吸収部位を、Yは酸化状態または還元状態の少なくとも一方においてラジカルとなり且つ繰り返し酸化還元可能なラジカル部位を、それぞれ示す。

[0015] 本発明において、前記式（1）におけるYが、Xに対する電子供与体であ

ってもよい。

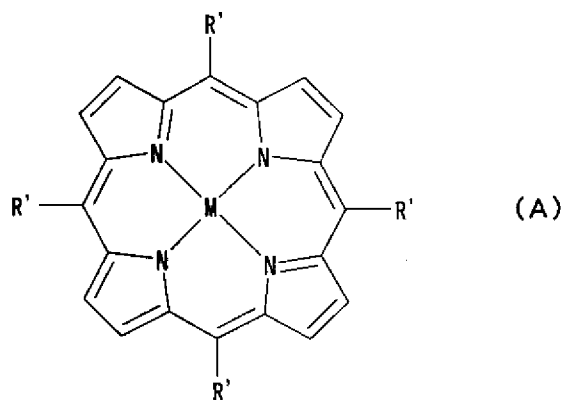
[0016] 本発明において、前記式（１）におけるＹが、ニトロキシドラジカルであってもよい。

[0017] 本発明において、前記式（１）におけるＹが、Ｘに対する電子受容体であってもよい。

[0018] 本発明において、前記式（１）におけるＹが、ビピリジニウム基、置換基を有するビピリジニウム基、ガルビノキシラジカル基、及び置換基を有するガルビノキシラジカル基のうち、いずれかを含んでもよい。

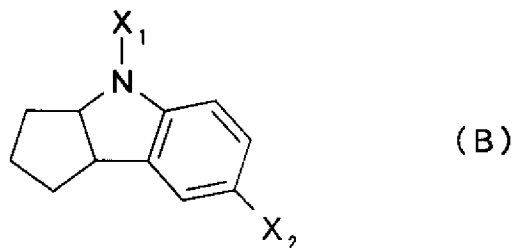
[0019] 本発明において、前記式（１）におけるＸが、下記一般式（Ａ）乃至（Ｃ）のいずれかで示される構造を有してもよい。

[0020] [化1]



[0021] R' はそれぞれ独立に水素、カルボキシ基、スルホニル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、又はピリジニウム基であり、且つ少なくとも一つの R' がＹと置換する。Mは金属原子である。

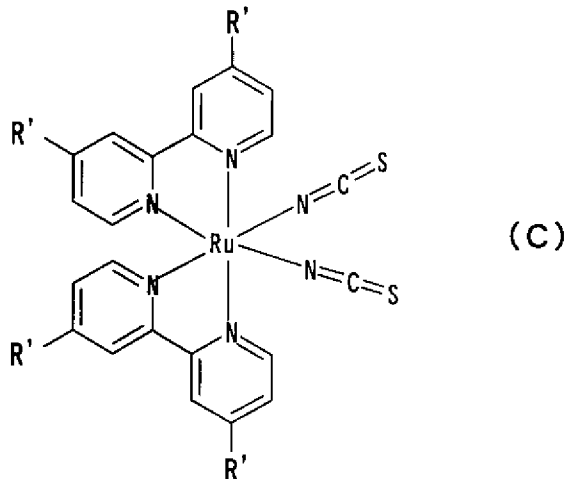
[0022] [化2]



[0023] X_1 , X_2 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、

アリール基、ヘテロ環のうちの少なくとも一種を含む基であり、それぞれ置換基を有していてもよい。 X_1 、 X_2 のいずれかにラジカル部位 Y が結合する。

[0024] [化3]



[0025] 一般式 (C) において、 R' はそれぞれ独立に水素、カルボキシ基、スルホニル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、又はピリジニウム基であり、且つ少なくとも一つの R' が Y と置換する。

[0026] 本発明に係る光電変換素子は、前記光吸収材料と、電子輸送層と、正孔輸送層とを備える。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、光電変換素子に適用されることで高い光電変換効率を発揮し得る光吸収材料及びこの光吸収材料を備える光電変換素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1] 本発明の一実施形態を示す光電変換素子の断面図である。

[図2] (a) 及び (b) は前記実施形態の動作を示す概略図である。

[図3] 従来の光電変換素子の動作を示す概略図である。

[図4] 構造式 (6) で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図5] 構造式 (6) で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図6] 構造式 (6) で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図7] 構造式（6）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図8] 構造式（6）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図9] 構造式（6）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図10] 構造式（7）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図11] 構造式（7）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図12] 構造式（7）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図13] 構造式（7）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図14] 構造式（7）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図15] 構造式（7）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図16] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図17] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図18] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図19] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図20] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図21] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図22] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

[図23] 構造式（8）で示される光吸収材料の製造工程を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0029] 本実施形態における光吸収材料は下記の式（1）の構造を有する。この光吸収材料によって、光電変換素子に優れた光電変換機能が付与される。

[0030] $X - Y \cdots (1)$

Xは光を吸収することで励起して励起電子を生じる部位（以下、光吸収部位という）を、Yは酸化状態または還元状態の少なくとも一方においてラジカルとなり且つ繰り返し酸化還元可能な部位（以下、ラジカル部位という）を、それぞれ示す。この光吸収材料は、有機色素に、光化学的又は電気化学的な酸化反応又は還元反応の少なくとも一方の過程でラジカルを生成する部位が結合したような構造を有する。

[0031] ラジカル部位Yは、光吸収部位Xに対する電子供与体であり、或いは光吸

収部位 X に対する電子受容体である。

[0032] 式 (1) に示す構造を有する光吸収材料において、ラジカル部位 Y は、光吸収材料の光電変換過程で起こる光吸収部位 X の酸化又は還元反応を促進する。光吸収部位 X が光を吸収することによって励起すると、ラジカル部位 Y と光吸収部位 X との間で電荷が移動して光吸収部 X が還元或いは酸化されると共にラジカル部位 Y が酸化或いは還元される。すなわち、ラジカル部位 Y が光吸収部位 X に対する電子供与体である場合、光吸収部位 X が光を吸収することによって励起すると、ラジカル部位 Y と光吸収部位 X との間で電荷が移動して光吸収部 X が還元されると共にラジカル部位 Y が酸化される。続いて、酸化されたラジカル部位 Y から正孔が電荷輸送層などへ移動することでラジカル部位 Y が還元されると共に、還元された光吸収部位 X から電子が電子輸送層などへ移動することで光吸収部位 X が酸化される。ラジカル部位 Y が光吸収部位 X に対する電子受容体である場合は、光吸収部位 X が光を吸収することによって励起すると、ラジカル部位 Y と光吸収部位 X との間で電荷が移動して光吸収部 X が酸化されると共にラジカル部位 Y が還元される。続いて、酸化された光吸収部位 X から正孔が電荷輸送層などへ移動することで光吸収部位 X が還元されると共に、還元されたラジカル部位 Y から電子が電子輸送層などへ移動することでラジカル部位 Y が酸化される。このようにして、光吸収材料において高速の電荷分離が生じる。この高速の酸化還元反応は、光吸収部位 X とラジカル部位 Y とが結合していること、並びにラジカル部位 Y におけるラジカル状態の電子が関与することに起因して生じる。光吸収部位 X にラジカル部位 Y が結合していない場合又は安定フリーラジカル部位 Y が存在しない場合では、光吸収部位 X の酸化還元反応は遅くなってしまう。この現象はパルスレーザを用いた分光測定などにより光吸収部位 X の酸化状態又は還元状態の吸光度の時間変化を調べることで確認することができる。

[0033] ラジカル部位 Y は、ラジカルを発生する活性部ではなく、安定なラジカルとなり得る部位である。ラジカル部位 Y がラジカルである状態での、このラ

ジカルの安定性及びラジカル量の目安に関しては、平衡状態において光吸収材料の1分子あたりのスピン濃度が1以上である状態が1秒以上継続することが好ましい。この場合、連続的に光が照射される条件下において、安定した酸化還元反応が起こる。酸化され或いは還元されたラジカル部位Yは正孔輸送層、または電子輸送層などにより元の状態にもどる。尚、光吸収材料1分子あたりのスピン濃度の上限は10000であることが好ましいが、これに限定されない。

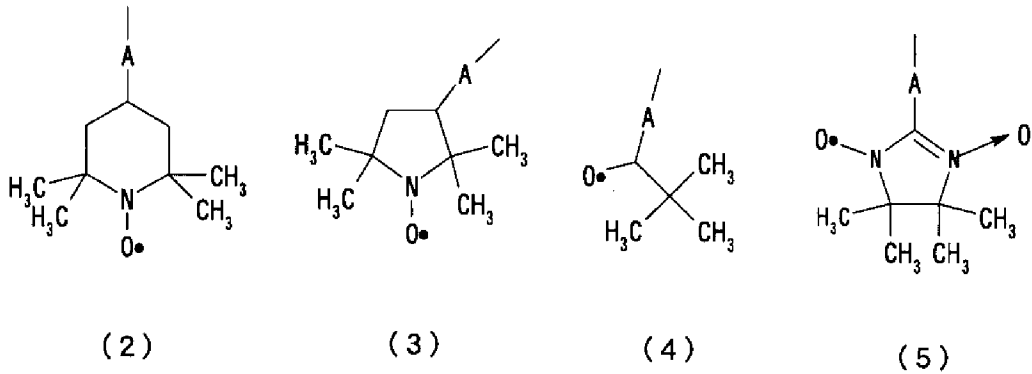
[0034] 通常、1つの光吸収部位Xが光を吸収して発生した励起電子または正孔は、1つのラジカル部位Yへ移動し、このラジカル部位Yが還元又は酸化される。但し、光吸収材料がオリゴマー構造やポリマー構造を有するなどの比較的分子量が多い材料であって、光吸収材料の1分子あたりのスピン濃度が2以上である場合は、前記過程により還元又は酸化されたラジカル部位Yから電子又は正孔が同じ分子中の別のラジカル部位Yへ自己電子交換反応により移動してもよい。これはいわゆる電荷ホッピング輸送と呼ばれる現象であり、スピン濃度が前記のような濃度であれば、効率よく電荷が移動する。この作用により、光吸収部位Xで生じる励起電子と正孔の分離が光励起直後に促進され、電荷の再結合が更に抑制され、結果的に光電変換素子の出力特性が向上する。尚、ラジカルのスピン濃度は電子スピン共鳴装置で定量される。

[0035] 光吸収部位Xに対する電子供与体となるラジカル部位Yについて説明する。この場合、光吸収部位Xが光励起すると、正孔が光吸収部位Xからラジカル部位Yへと速やかに移動することで、素早い電荷分離が起こる。

[0036] 光吸収部位Xに対する電子供与体となり得るラジカル部位Yの化学構造としては、特許第3687736号公報や特開2003-100360号公報に記載されているようなラジカルの構造が挙げられる。光吸収部位Xに対する電子供与体となるラジカル部位Yは、特にニトロキシドラジカル（ $\text{-N-O}\cdot$ ）を有することが好ましい。この場合、光励起した光吸収部位Xがラジカル部位Yによって、更に高速に還元される。

[0037] ニトロキシドラジカル ($-N-O\cdot$) を有するラジカル部位 Y の構造の具体例として下記構造式 (2) ~ (5) に示す構造が挙げられる。式 (2) ~ (5) 中の A は後述のラジカル部位 Y と光吸収部位との間に介在する結合部位を示し、A は存在しなくてもよい。

[0038] [化4]

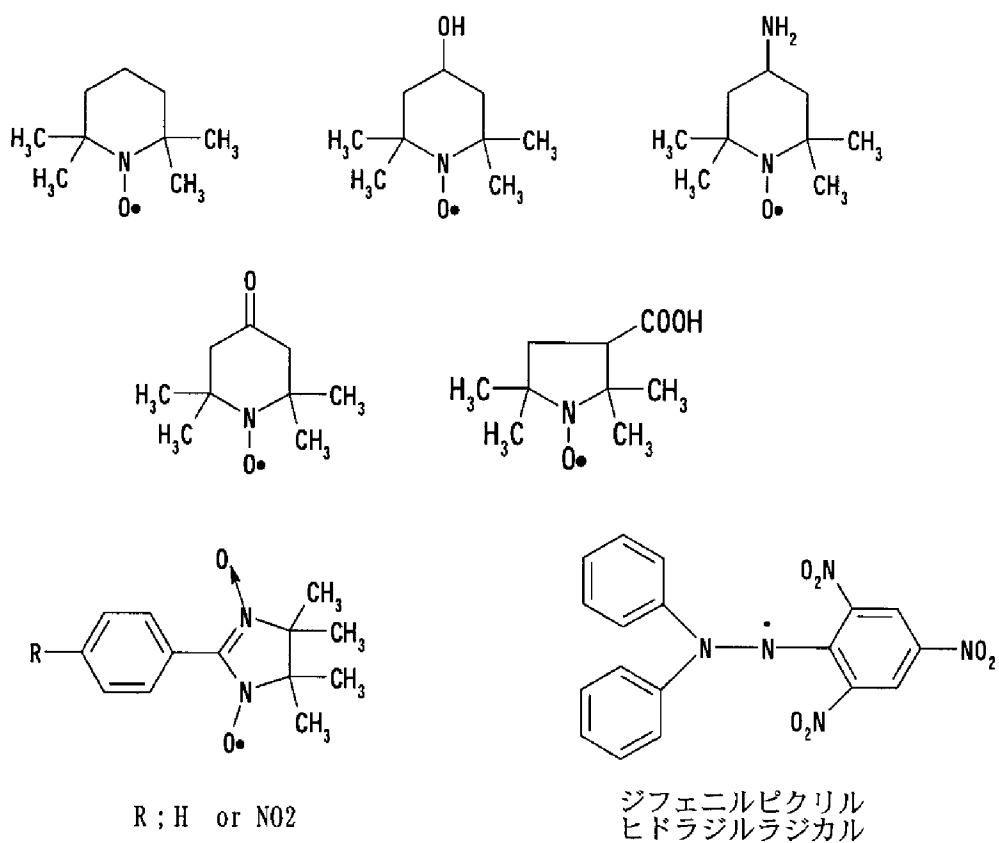


[0039] また、ラジカル部位 Y はヒドラジルラジカルを含んでいてもよい。この場合も、光励起した光吸収部位 X がラジカル部位 Y によって、更に高速に還元される。

[0040] 上記のような光吸収部位 X に対する電子供与体となり得るラジカル部位 Y は、例えば下記の [化5] [化6] に示す化合物を由来とする。

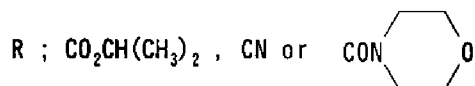
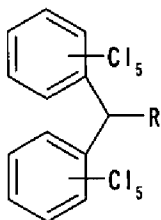
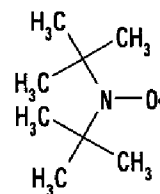
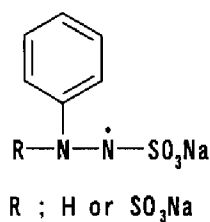
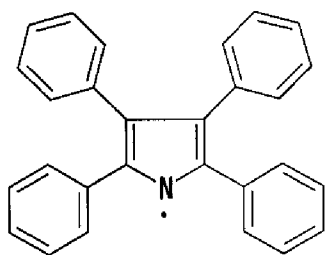
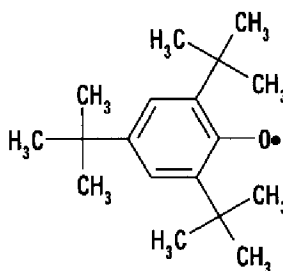
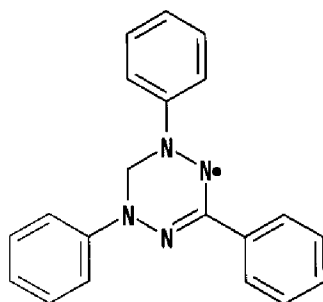
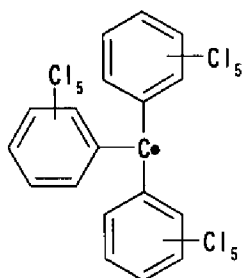
[0041]

[化5]



[0042]

[化6]



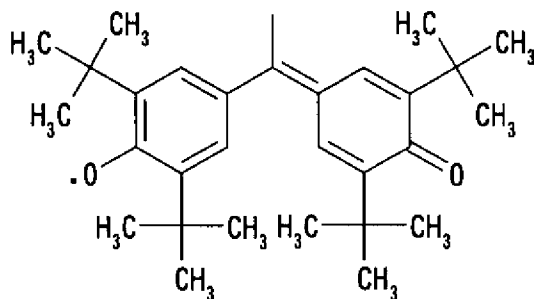
[0043] 光吸収部位Xに対する電子供与体となり得るラジカル部位Yが基底状態でラジカルである場合には、熱力学的に安定化し、或いは反応速度論的に安定化している必要がある。前者の場合は例えば共鳴効果により安定化が達成され、後者の場合は例えばテトラメチル構造などによる立体効果により安定化が達成される。

[0044] 光吸収部位Xに対する電子受容体となるラジカル部位Yについて説明する。この場合、光吸収部位Xが光励起すると、電子が光吸収部位Xからラジカル部位Yへと速やかに移動することで、素早い電荷分離が起こる。

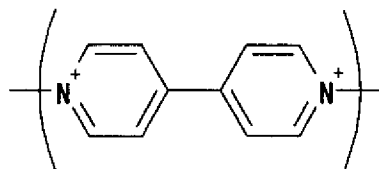
[0045] 光吸収部位Xに対する電子受容体となり得るラジカル部位Yは、ビピリジニウム基、置換基を有するビピリジニウム基、ガルビノキシルラジカル基、

及び置換基を有するガルビノキシルラジカル基のうち、いずれかを含むことが好ましい。特にこのラジカル部位Yは、その化学構造の少なくとも一部として、下記〔化7〕に示す構造、又は下記〔化8〕に示す構造を備えることが好ましい。

[0046] 〔化7〕



[0047] 〔化8〕



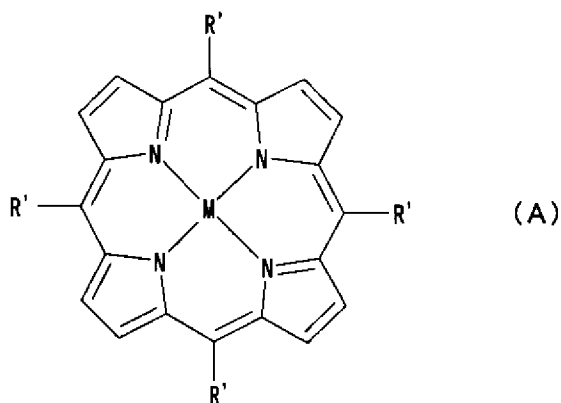
[0048] 光吸収部位Xの化学構造としては、書籍「最新太陽電池総覧」（情報技術協会）や「FPD・DSSC・光メモリーと機能性色素の最新技術と材料開発」（（株）エヌ・ティー・エス）などに記載の[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)₂-(NCS)₂]などのルテニウム金属錯体（Ru金属錯体）や、ポルフィリン金属錯体などの錯体；会合性色素であるインドリン系、クマリン系、メロシアニン系、スクアジニウム系などの有機色素；フタロシアニン系、ジオキサジン系、アゾ系（溶性アゾ系・不溶性アゾ系）、スレン系、キナドリン系など顔料；硫化カドミウム、硫化鉛、硫化銀などの硫化物半導体などの半導体超微粒子などが、挙げられる。光吸収部位Xが色素の分子構造を有する場合に、この光吸収部位Xがいわゆるドナー・アクセプター型の分子構造を有すれば、光励起時に光吸収部位X内で電荷が分離されるため、光電変換素子の開回路電圧や短絡電流の向上に有

効である。

[0049] 光吸収部位Xが会合性色素の化学構造を有する場合、従来のルテニウム錯体が用いられる場合よりも5倍程度も特性（発光効率）に優れる光電変換素子が得られる。また、例えば光吸収部位Xが、特許第4080288号公報に開示されているような色素の構造を備える場合には、光吸収材料を備える光電変換素子において、光照射時にラジカル副反応が抑制される効果（光安定化効果）が期待される。

[0050] 光吸収部位Xは、特に下記一般式（A）乃至（C）のいずれかで示される構造を有することが好ましい。光吸収部位Xがこれらの構造を備える場合、光吸収部位Xが効率よく光を吸収し光励起することにより、光吸収部位Xとラジカル部Yとの酸化還元反応が速やかに進行する。

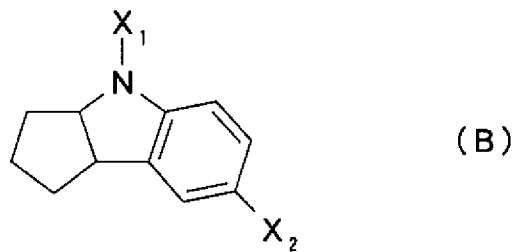
[0051] [化9]



[0052] 一般式（A）において、R' は水素、カルボキシ基、スルホニル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、又はピリジニウム基であり、且つ少なくとも一つのR' がYと置換する。Mは金属原子を示す。構造式（A）に示す構造の安定化のためには、MはZnなどの遷移金属原子であることが好ましい。

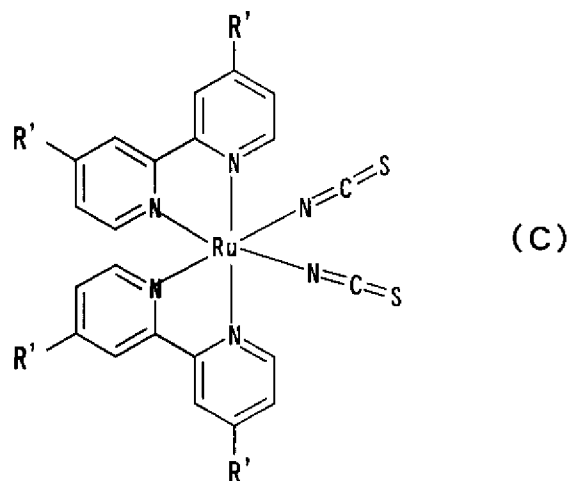
[0053]

[化10]



[0054] X_1 , X_2 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環のうちの少なくとも一種を含む基であり、それぞれ置換基を有していてもよい。 X_1 , X_2 のいずれかにラジカル部位Yが結合する。

[0055] [化11]

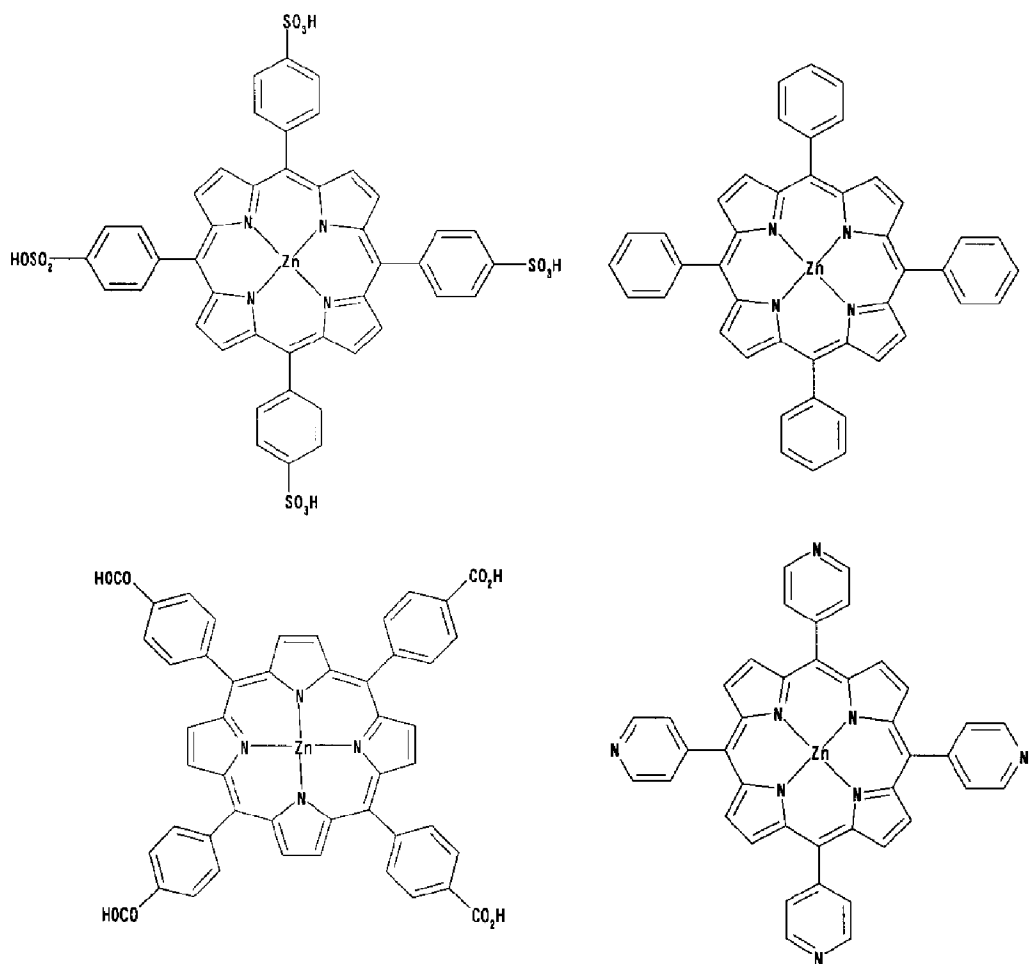


[0056] 一般式 (C) において、 R' は水素、カルボキシル基、スルホニル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、又はピリジニウム基であり、且つ少なくとも一つの R' がYと置換する。

[0057] 一般式 (A) に示すような構造を有する光吸収部位Xは、例えば下記 [化12] に示す化合物を由来とする。

[0058]

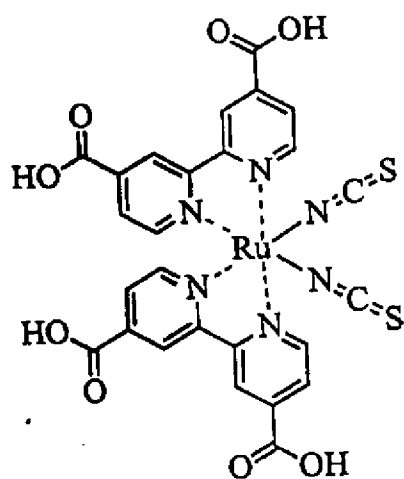
[化12]



[0059] 一般式（C）に示すような構造を有する光吸収部位Xは、例えば下記〔化13〕に示す化合物を由来とする。

[0060]

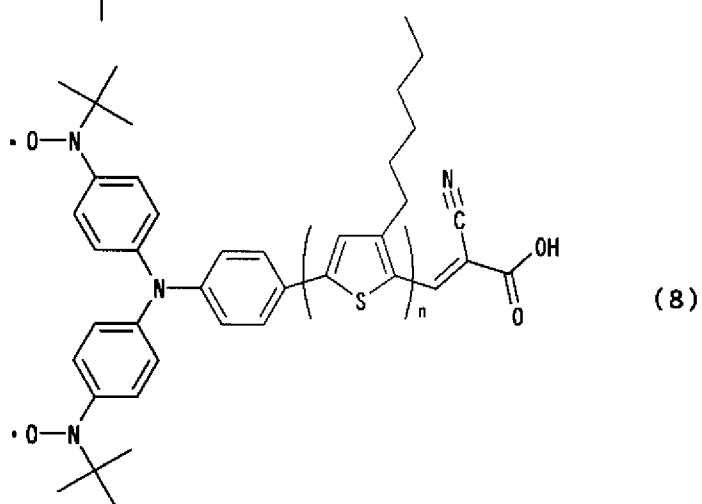
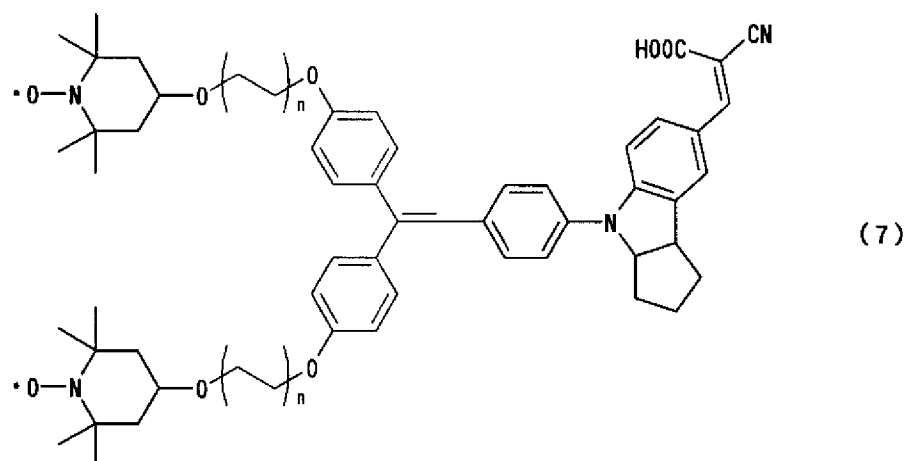
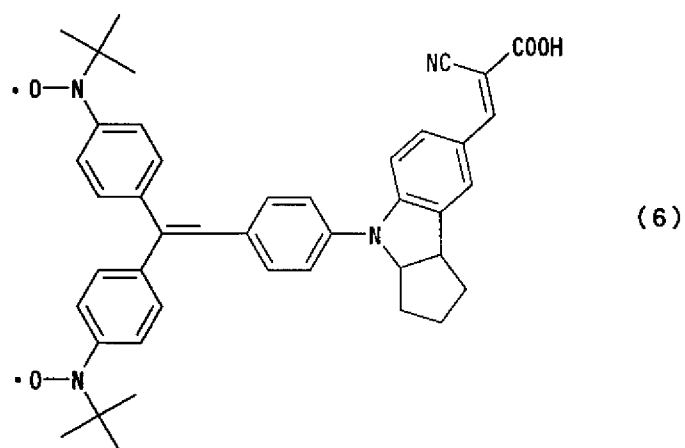
[化13]

 $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{NCS}$

[0061] 光吸収部位Xに対する電子供与体となるラジカル部位Yを備える光吸収材料の構造の例を、下記構造式(6)～(13)に示す

[0062]

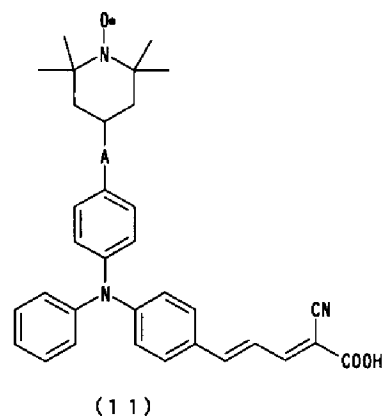
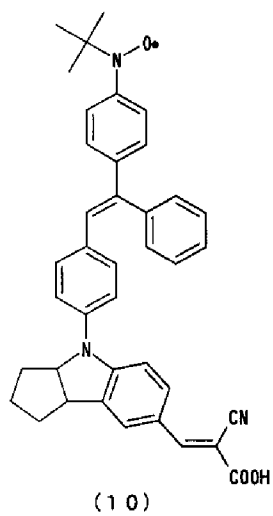
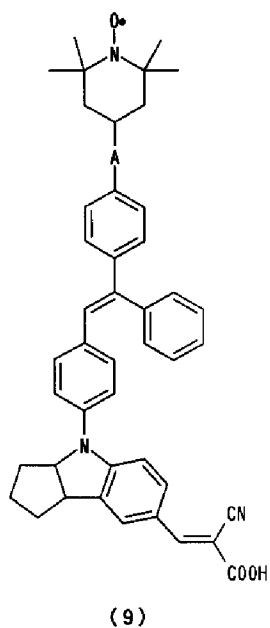
[化14]



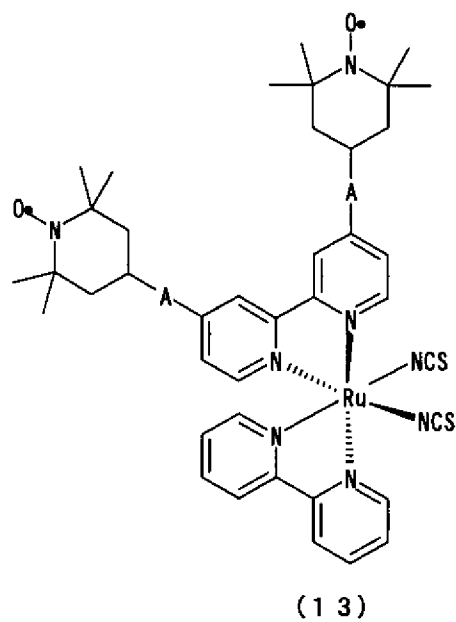
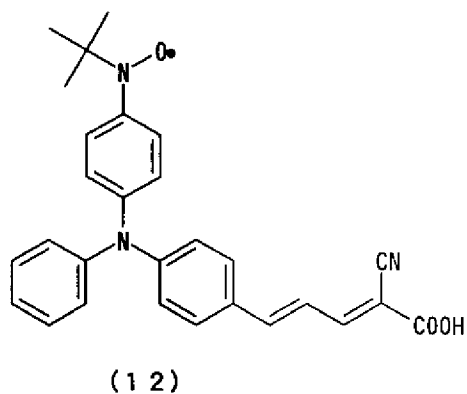
[0063] 式(7)において n は0～10の整数である。式(8)において n は1～20の整数である。

[0064]

[化15]



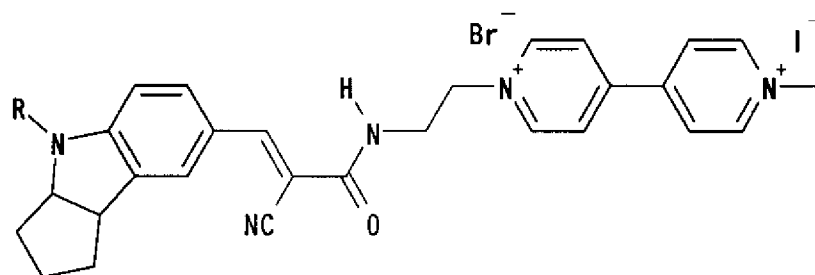
[0065] [化16]



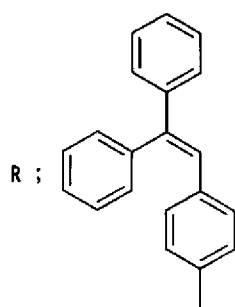
[0066] 光吸収部位Xに対する電子受容体となるラジカル部位Yを備える光吸収材料の構造の例を、下記構造式(14)～(18)に示す。

[0067]

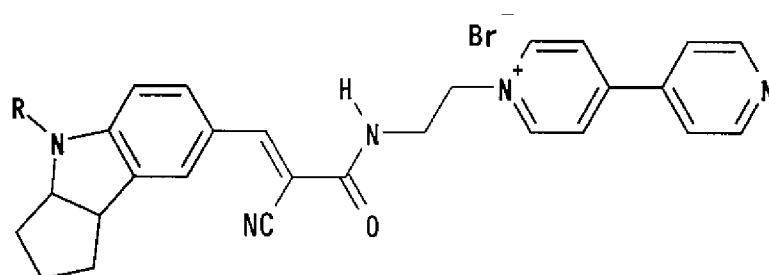
[化17]



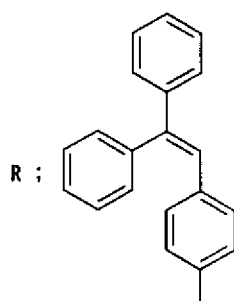
(1 4)



[0068] [化18]

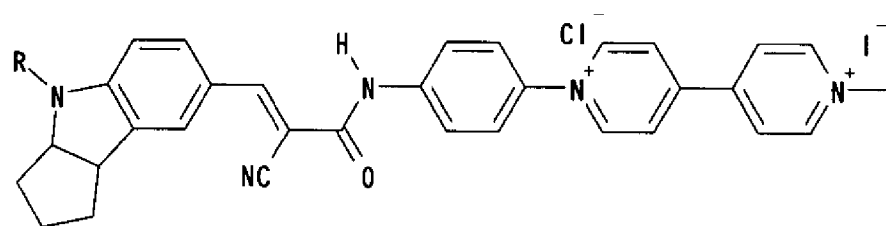


(1 5)

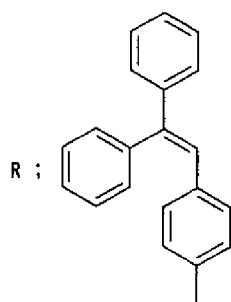


[0069]

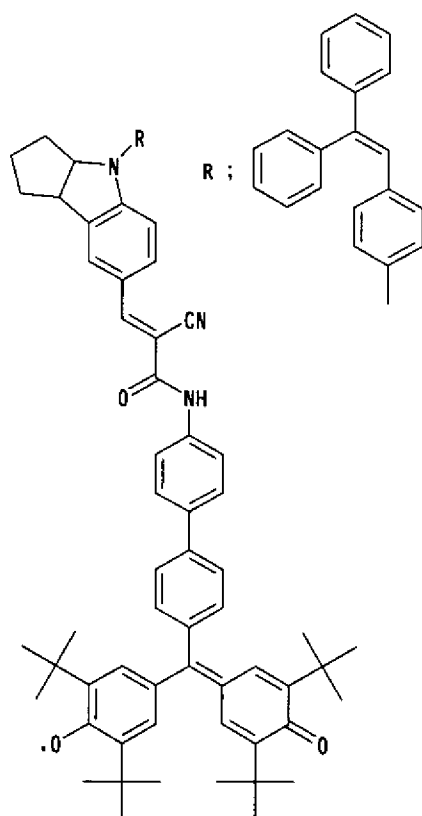
[化19]



(1 6)



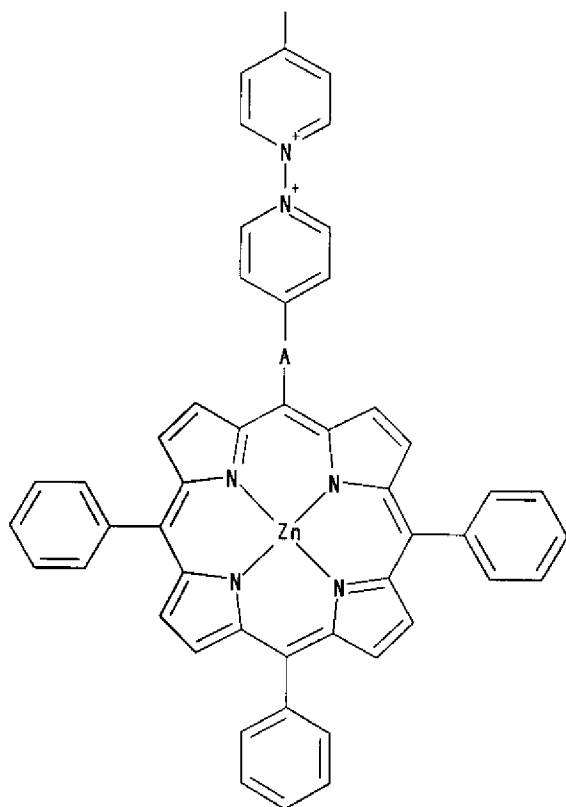
[0070] [化20]



(1 7)

[0071]

[化21]



(1 8)

[0072] 光吸収材料では、光吸収部位Xにおける π 電子共役構造がラジカル部位Yの不對電子にまで広がる場合は、吸収波長の範囲が広がるために、光吸収材料の光吸収効率が向上し、光電変換素子の短絡電流が更に向上する。

[0073] 光吸収材料は、ラジカル部位Yと光吸収部位Xとの間に介在する結合部位Aを有してもよい。結合部位Aは必須でなく、光吸収部位Xとラジカル部位Yとが直接結合していてもよい。

[0074] 結合部位Aとしては各種の2価の基が挙げられ、例えばメチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジエニル、エチリデン、プロパン-2, 2-ジイル、アルカンジイル、ベンジリデン、プロピレン、i-プロピレン、ブチレン、t-ブチレン、オクチレン、2-エチルヘキシレン、2-メトキシエチレン、ベンジレン、トリフルオロメチレン、シアノメチレン、エトキシカルボニルメチレン、プロポキシエチレン、3-(1-オクチルピリジニウム-4-イル)プロピレン、3-(1-ブチル-3-メチルピリジニウム-4-イル)プロピレンなどの置換していても直鎖状でも分枝鎖状でもよい二価の飽

和炭化水素類の基；ビニリデン、プロペン-1, 3-ジイル、ブト-1-エン-1, 4-ジイルなどの二価の不飽和炭化水素類の基；シクロヘキサンジイル、シクロヘキセンジイル、シクロヘキサジエンジイル、フェニレン、ナフタレン、ビフェニレンなど二価の環状炭化水素類の基；オキサリル、マロニル、サクシニル、グルタニル、アジポイル、アルカンジオイル、セバコイル、フマロイル、マレオイル、フタロイル、イソフタロイル、テレフタロイルなどケト基、二価アシル基、オキシ、オキシメチレノキシ、オキシカルボニルなどのエーテル基；エステル類；サルファンジイル、サルファニル、サルホニルなど硫黄を含む基；イミノ、ニトリロ、ヒドラゾ、アゾ、アジノ、ジアゾアミノ、ウリレン、アミドなど窒素を含む基；シランジイル、ジシラン-1, 2-ジイルなど珪素を含む基；前記のような基の末端が置換した基；前記のような基が複合した基などを含むことが望ましい。

[0075] 光吸収部位Xが有機材料である場合に、光吸収材料が、光吸収部位Xとラジカル部位Yとが π 共役するような構造を有すれば、光吸収材料の光吸収領域が長波長側に移動する観点から好ましい。

[0076] 光電変換素子が電子輸送層または正孔輸送層を備える場合において、光吸収材料は電子輸送層と正孔輸送層とのうち少なくとも一方と結合していると、電荷の移動効率が更に向上する。光吸収材料と電子輸送層又は正孔輸送層との結合様式は特に制限されないが、酸化物半導体から形成された電子輸送層と光吸収材料とが結合する場合、電子輸送層との結合力を強くする観点から、例えばカルボキシ基、スルホ基、ホスホン基などの基を有する光吸収材料が用いられる。これらの基が電子輸送層と結合することで、光吸収材料と電子輸送層とが強固に結合する。有機半導体から形成された電子輸送層と光吸収剤とが結合する場合、例えば有機半導体に対する吸着性の高い官能基や、有機半導体と化学結合を生じる官能基などを有する光吸収材料が用いられる。

[0077] 光吸収部位Xに対する電子供与体となるラジカル部Yを備える光吸収材料は、例えば次に示すようにして製造される。尚、図4～22において、「○

「n.」は「one night」（一晩）を意味し、「r. t.」は「room temperature」（室温）を意味する。

[0078] 上記構造式（６）で示される光吸収材料は、[化２２]、[化２３]及び図４～９で示される工程により製造される。

[0079] まず、図４に示されるように、構造式（６）－１で示される化合物とジエチルエーテル（ether）とが－７８℃で攪拌混合され、これにターシャリーブチルリチウムが加えられた後、－７８℃で２時間攪拌混合され、続いて室温で１時間攪拌混合される。これにより得られた混合物に２－メチルー２－ニトロソプロパンが加えられた後、－７８℃で２時間攪拌混合され、続いて室温で１０時間攪拌混合されることで、構造式（６）－２で示される化合物が得られる（収率４０～５０％）。

[0080] 次に、図５に示されるように、構造式（６）－２で示される化合物と、*N*，*N*－ジメチルホルムアミド（DMF）とイミダゾールとターシャルブチルジメチルシリルクロリドとが、室温で１０時間攪拌混合されることで、構造式（６）－３で示される化合物が得られる（収率８０～９０％）。

[0081] 次に、図６に示されるように、構造式（６）－３で示される化合物とテトラヒドロフランとが－７８℃で攪拌混合された後、構造式（６）－aで示される化合物が加えられ、－７８℃で２時間攪拌混合され、続いて室温で１０時間攪拌混合される。これにより得られる混合物に、モノクロルアミンの飽和溶液、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフラン、並びに１０％塩酸水溶液が順次加えられ、室温で１０分間攪拌混合されることで、構造式（６）－４で示される化合物が得られる（収率５０～６０％）。

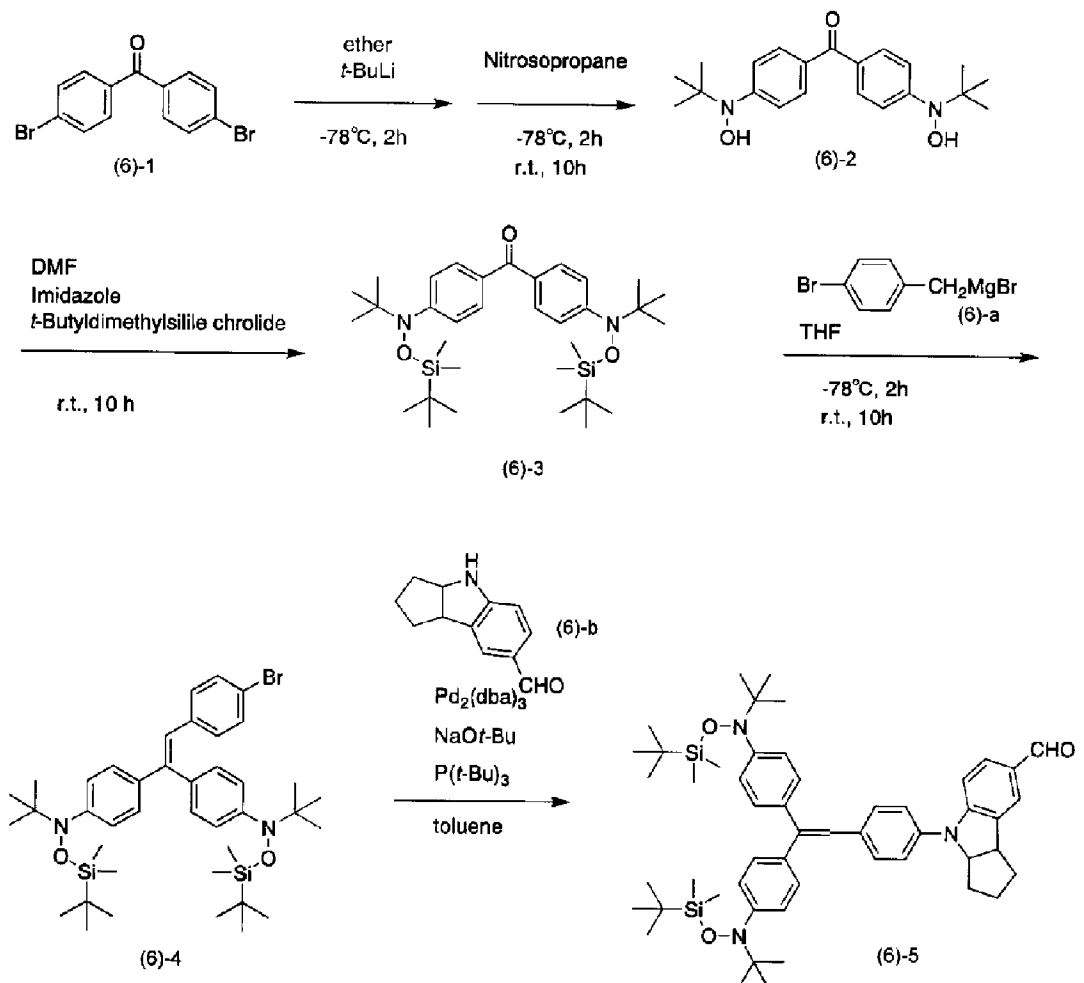
[0082] 次に、図７に示されるように、構造式（６）－４で示される化合物と、構造式（６）－bで示される化合物と、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）と、ナトリウムターシャリーブトキシドと、トリターシャリーブチルホスフィンとトルエンとが混合され、一晩還流されることで、構造式（６）－５に示される化合物が得られる（収率５０～６０％）。

[0083] 次に、図８に示されるように、構造式（６）－５で示される化合物と、構

造式(6)-cで示される化合物と、酢酸アンモニウムと、酢酸とが混合され、3時間還流されることで、構造式(6)-6で示される化合物が得られる(収率80~90%)。

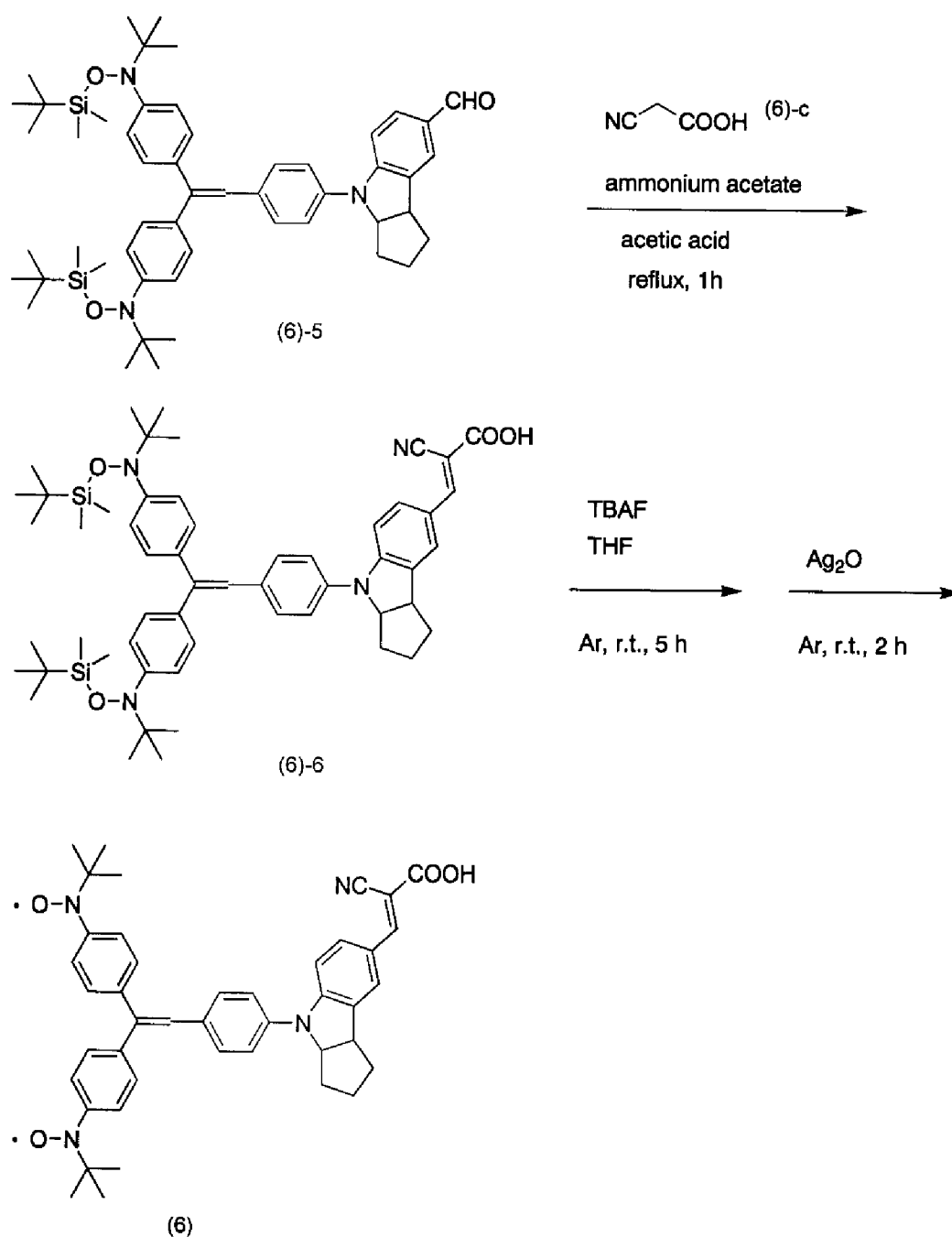
[0084] 次に、図9に示されるように、構造式(6)-6で示される化合物と、フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム(TBAF)と、テトラヒドロフランとが、アルゴン雰囲気下で室温で5時間攪拌混合された後、酸化銀が加えられ、更にアルゴン雰囲気下で室温で2時間攪拌混合される。これにより、構造式(6)で示される化合物が得られる(収率95~100%)。

[0085] [化22]



[0086]

[化23]



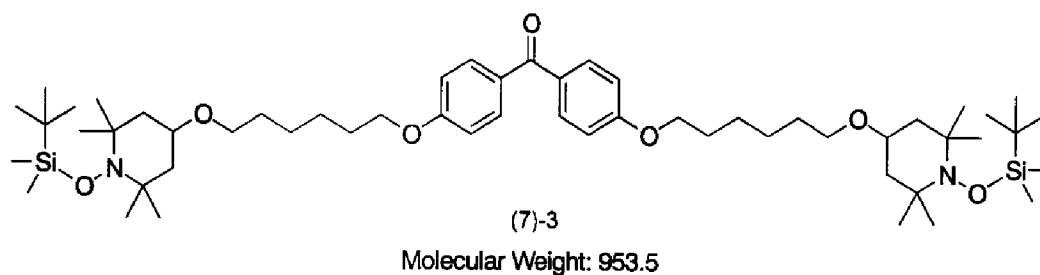
[0087] 上記構造式(7)で示される光吸収材料は、[化28]、[化29]及び図10～15で示される工程で製造される。

[0088] まず、図10に示されるように、構造式(7)-1で示される化合物と、構造式(7)-aで示される化合物と、炭酸カリウムと、アセトンとが混合され、一晚還流されることで、構造式(7)-2で示される化合物が得られ

る（収率 95～100％）。

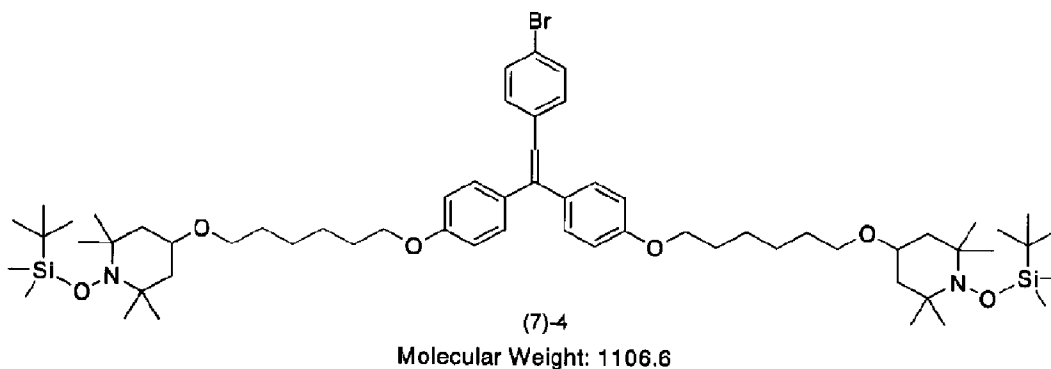
[0089] 次に、図 11 に示されるように、構造式（7）－2 で示される化合物と、構造式（7）－b で示される化合物と、水酸化ナトリウムと、アセトンとが混合され、一晚還流されることで、下記構造式（7）－3 で示される化合物が得られる（収率 95～100％）。

[0090] [化24]



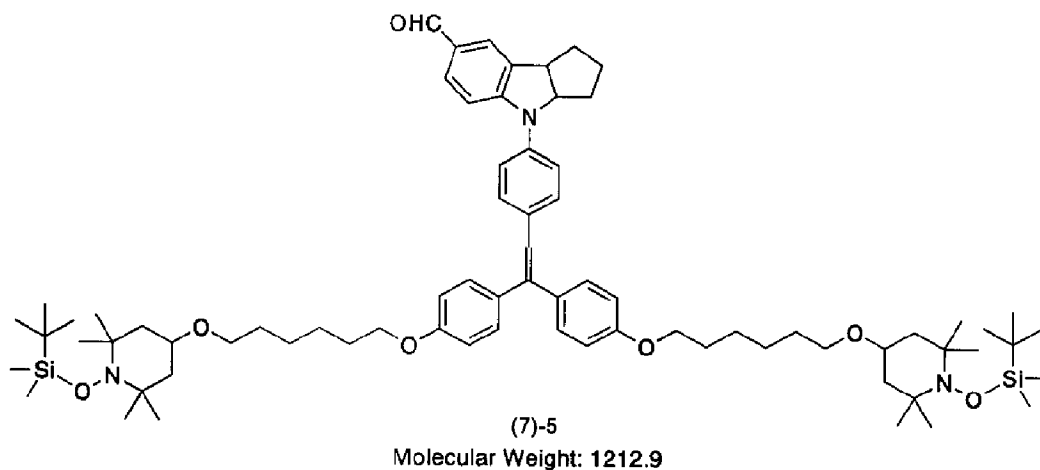
[0091] 次に、図 12 に示されるように、構造式（7）－3 に示される化合物と、テトラヒドロフランとが、－78℃で攪拌混合される。これにより得られた混合物に構造式（7）－c に示される化合物が加えられ、－78℃で 2 時間混合され、続いて室温で 10 時間攪拌混合される。この混合物にさらにモノクロルアミンの飽和溶液と、ジエチルエーテル及びテトラヒドロフランと、10％塩酸水溶液とが順次加えられ、室温で 10 分間攪拌混合されることで、下記構造式（7）－4 で示される化合物が得られる（収率 50～60％）。

[0092] [化25]



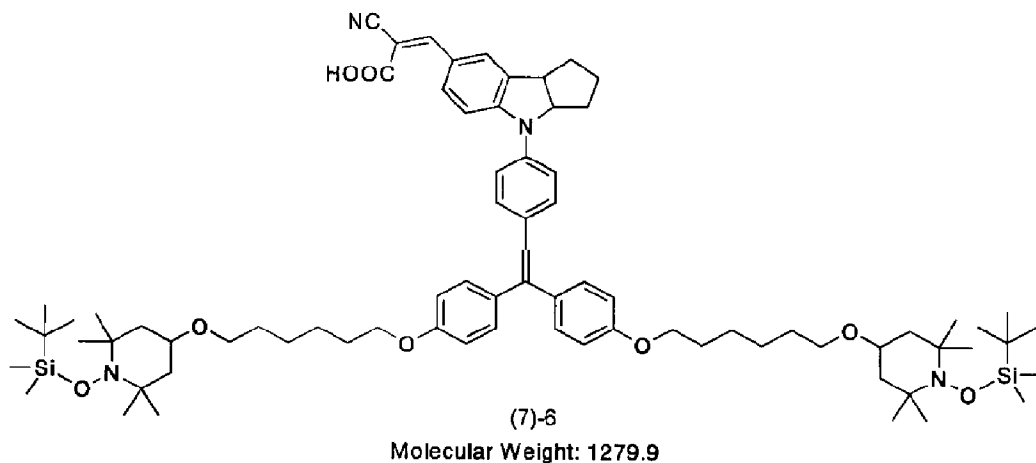
[0093] 次に、図 1 3 に示されるように、構造式 (7) - 4 で示される化合物と、構造式 (7) - d で示される化合物と、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0)と、ナトリウムターシャリブトキシドと、トリターシャリブチルホスフィンと、トルエンとが混合され、一晚還流されることで、下記構造式 (7) - 5 で示される化合物が得られる(収率 50 - 60%)。

[0094] [化26]

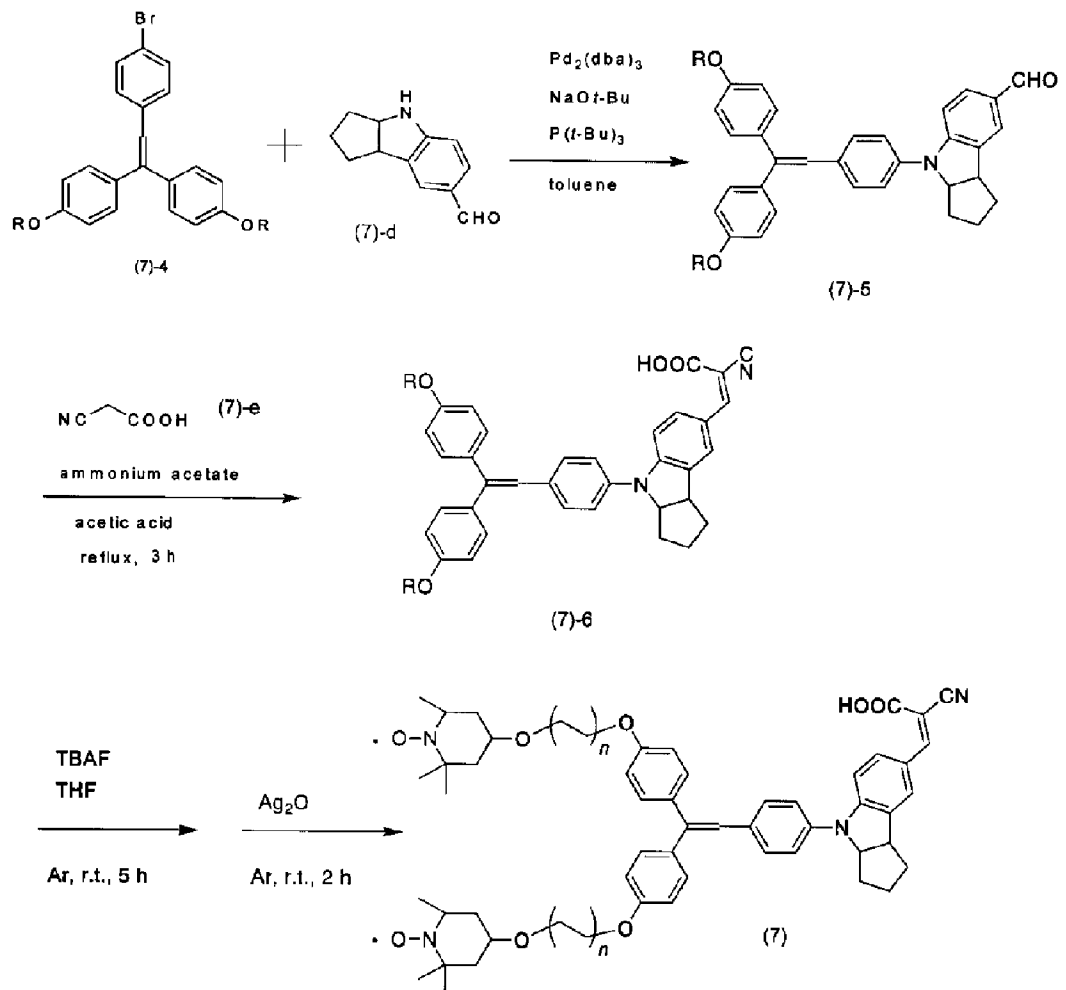


[0095] 次に、図 1 4 に示されるように、構造式 (7) - 5 で示される化合物と、構造式 (7) - e に示される化合物と、酢酸アンモニウムと、酢酸とが混合され、3 時間還流されることで、下記構造式 (7) - 6 で示される化合物が得られる。

[0096] [化27]



[化29]



[0100] 構造式（８）で示される光吸収材料は、[化３０]～[化３３]及び図１６～２３で示される工程で製造される。

[0101] まず、図１６に示されるように、構造式（８）－１で示される化合物と、ジエチルエーテル（e t h e r）とが、－７８℃で攪拌混合される。これにより得られた混合物に、ターシャリーブチルリチウムが加えられ、－７８℃で２時間攪拌混合され、続いて室温で１時間攪拌混合される。次に、この混合物に２－メチルー２－ニトロソプロパンが加えられ、－７８℃で２時間攪拌混合され、続いて室温で１時間攪拌混合されることで、構造式（８）－２で示される化合物が得られる（収率４０～５０％）。

[0102] 次に、図１７に示されるように、構造式（８）－２で示される化合物と、

N, N-ジメチルホルムアミドと、イミダゾールと、ターシャルブチルジメチルシリルクロリドとが、室温で10時間攪拌混合されることで、構造式(8)-3で示される化合物が得られる(収率80~90%)。

[0103] 次に、図18に示されるように、構造式(8)-3で示される化合物と、トルエンと、ナトリウムターシャリブトキシドと、ヨウ化銅と、ピペリジンとが攪拌混合され、更にアルゴン雰囲気下で5時間還流されることで、構造式(8)-Aで示される化合物が得られる(収率50~60%)。

[0104] 図19に示されるように、構造式(8)-4で示される化合物と、四塩化炭素と、N-ブロモサクシンイミドとが、室温で5時間攪拌混合されることで、構造式(8)-5で示される化合物が得られる(収率50~60%)。

[0105] 次に、図20に示されるように、構造式(8)-5で示される化合物と、ジメチルエーテルとが、-78℃で攪拌混合される。これにより得られた混合物に、ターシャリーブチルリチウムが加えられた後、-78℃で2時間攪拌混合され、続いて室温で1時間攪拌混合される。次に、この混合物にホウ酸トリイソプロピルが加えられ、-78℃で2時間攪拌混合され、続いて室温で10時間攪拌混合されることで、構造式(8)-Bで示される化合物が得られる(収率40~50%)。

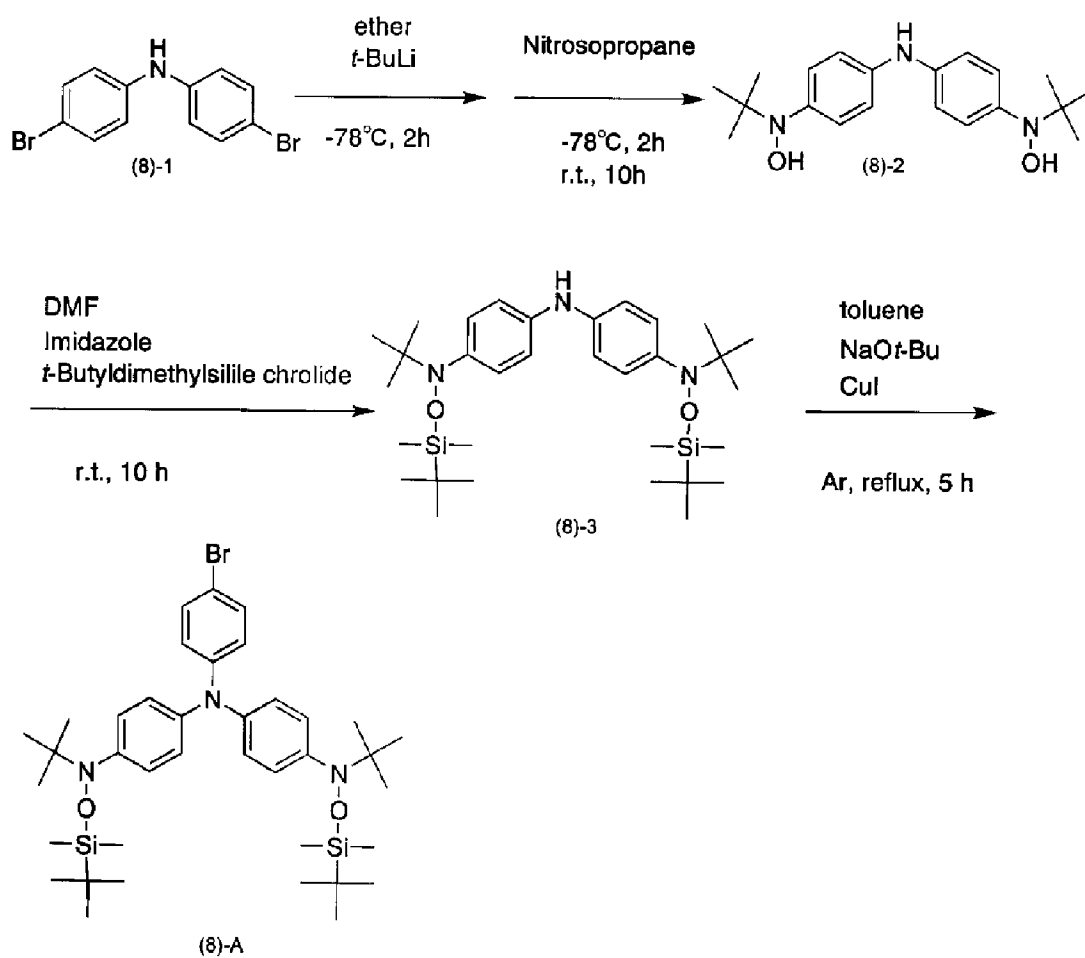
[0106] [化32] 及び図21に示されるように、構造式(8)-Aで示される化合物と、構造式(8)-Bで示される化合物と、トルエンと、ナトリウムターシャリブトキシドと、テトラ(トリフェニルホスフィナト)パラジウムとが混合され、アルゴン雰囲気下で一晩還流されることで、構造式(8)-Cで示される化合物が得られる。

[0107] 次に、図22に示されるように、構造式(8)-Cで示される化合物と、2-シアノ酢酸と、アセトニトリル(AN)と、ピペリジンと、テトラ(トリフェニルホスフィナト)パラジウムとが混合され、アルゴン雰囲気下で5時間還流されることで、構造式(8)-Dで示される化合物が得られる(収率80~90%)。

[0108] 次に、図23に示されるように、構造式(8)-Dで示される化合物と、

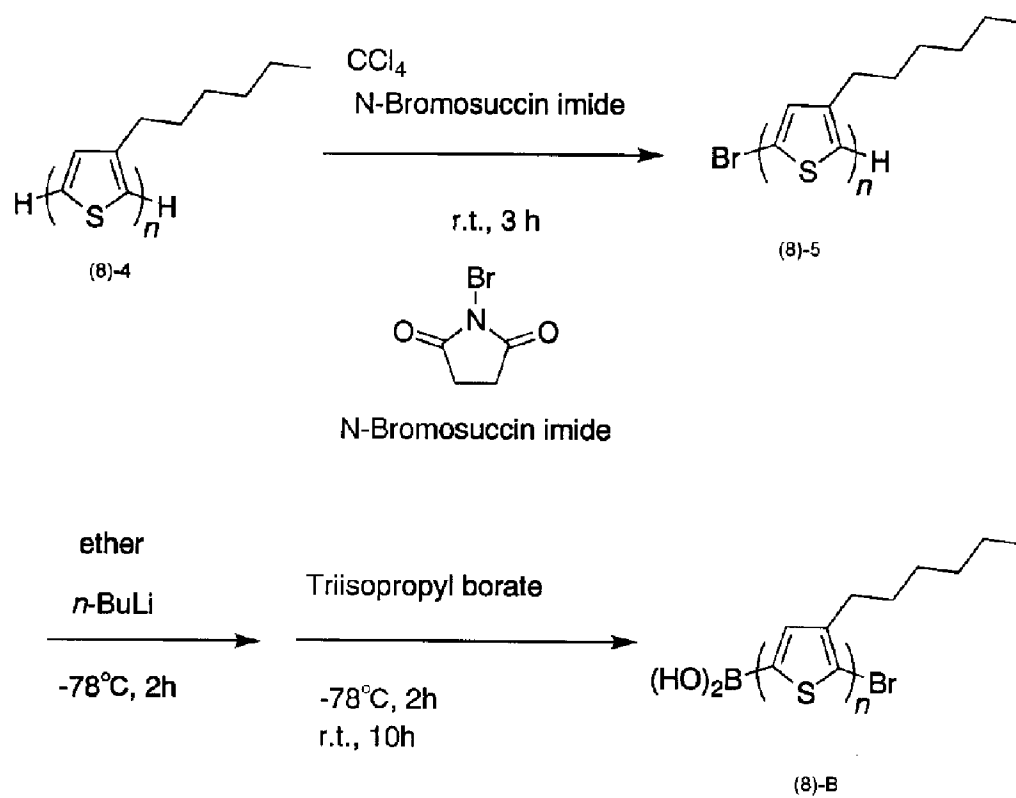
フッ化テトラ-*n*-ブチルアンモニウムと、テトラヒドロフランとが、アルゴン雰囲気下で室温で5時間攪拌混合される。これにより得られる混合物に、酸化銀が加えられ、アルゴン雰囲気下で室温で2時間攪拌混合される。これにより、構造式(8)で示される化合物が得られる(収率95~100%)。

[0109] [化30]



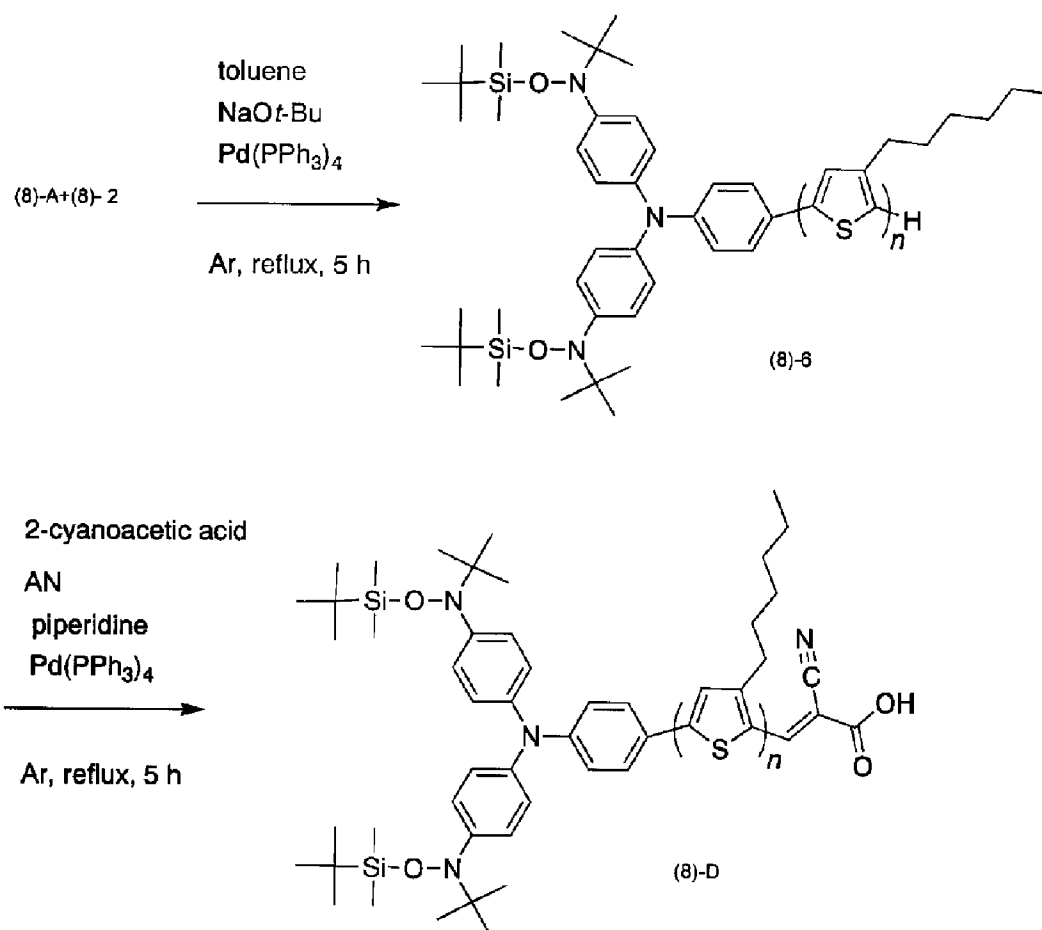
[0110]

[化31]



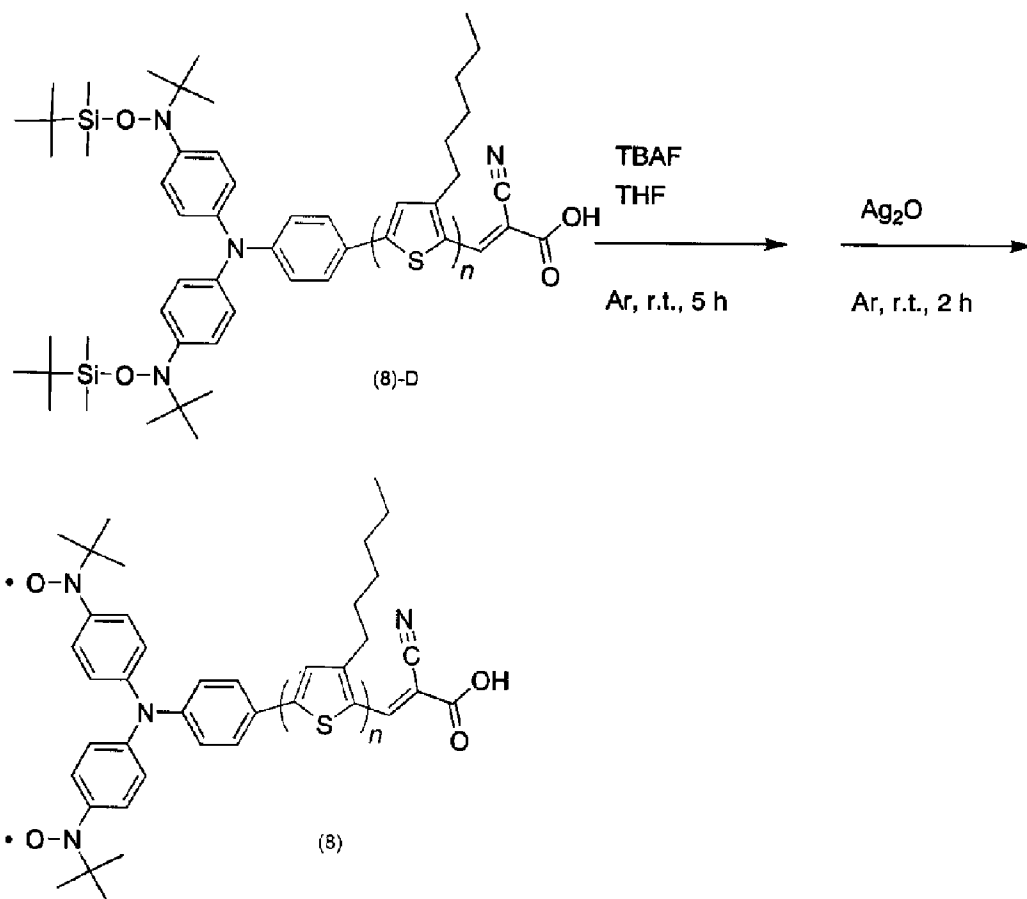
[0111]

[化32]



[0112]

[化33]



[0113] 構造式(11)で示される化合物は、例えば「Chemistry Letters」2007年、36巻、6号、712頁に記載されているような方法で作製される量子ドットと呼ばれる微粒子を、「Journal of Molecular Catalysis A: Chemical」1995年、101巻、P45頁に記載されているような方法で安定フリーラジカルに結合することで製造される。

[0114] 光吸収部位Xに対する電子受容体となるラジカル部Yを備える光吸収材料は、例えば次に示すようにして製造される。

[0115] 構造式(14)で示される光吸収材料は、例えば下記[化34]で示される化学反応により製造される。

[0116] この反応においては、まず4,4-ビピリジルがエタノールに加えられ、

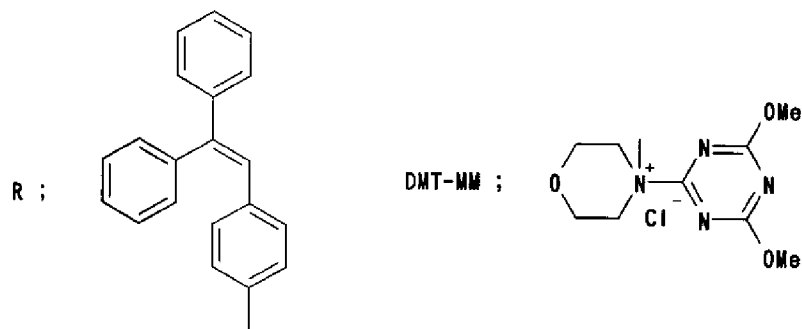
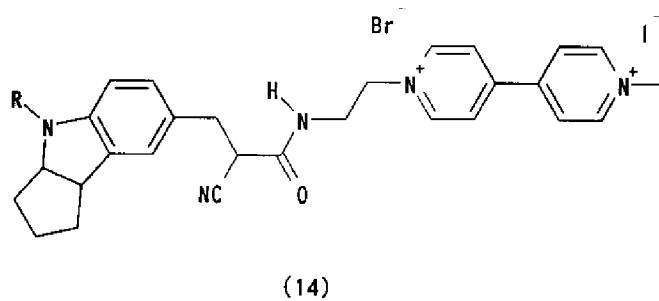
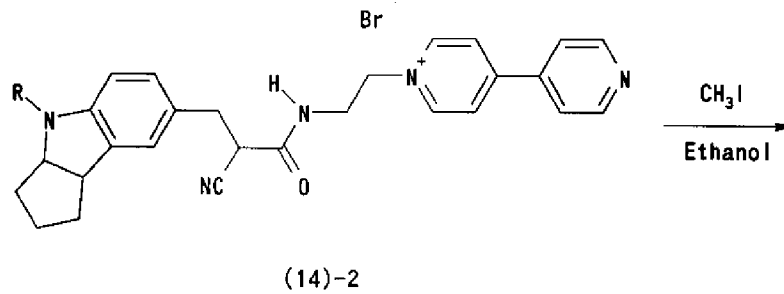
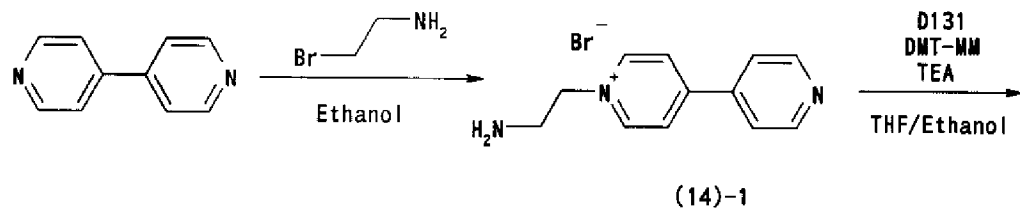
更に2-ブロモエチルアミンが加えられ、これにより得られた溶液が70℃で終夜攪拌混合されることで、構造式(14)-1で示される化合物の黄色固体が得られる(収率59%)。

[0117] 次に、テトラヒドロフラン(THF)/エタノール混合溶媒中に構造式(14)-1で示される化合物とD131色素とが加えられ、更にエステル縮合剤(4-(4,6-ジメトキシ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-4-メチルモルホリニウムクロリド; DMT-MM)、及び塩基(トリエチルアミン; TEA)が加えられる。これにより得られた溶液が室温で一時間放置されると、構造式(14)-2で示される化合物が生成する(収率70%)。

[0118] 次に、エタノール中に構造式(14)-2で示される化合物が加えられ、更にヨードメタンが過剰量加えられる。これにより得られた溶液が60℃で終夜放置された後、水で洗浄され、更に生成物がジエチルエーテル中で再沈殿される。これにより、構造式(14)で示される光吸収材料の赤褐色固体が得られる(収率65%)。この構造式(14)で示される光吸収材料はクロロホルム、アセトニトリル、メタノールに可溶であり、水に不溶である。構造式(14)で示される光吸収材料は、¹H-NMRおよびFAB-Massより同定される。

[0119]

[化34]

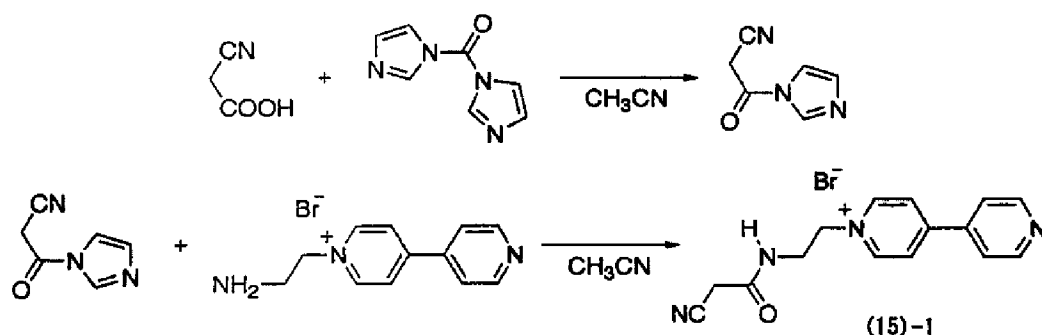


[0120] 構造式（１５）で示される光吸収材料は、下記〔化３５〕で示される化学反応により製造される。

[0121] この反応においては、シアノ酢酸がアセトニトリルに溶解され、更に１－カルボニルジイミダゾールが加えられることでカルボキシル基が活性化する。これに、更に〔化３０〕に示される反応により合成された構造式（１４）

－ 1 に示されるビオロゲン誘導体を加えられて、アミド結合が構築され、構造式（１５）－ 1 で示される化合物が得られる。構造式（１５）－ 1 で示される化合物の生成は、F A B－M a s s により確認される。この構造式（１５）－ 1 で示される化合物が、エタノール中に加えられ、更に塩基と D 1 3 1 色素とが加えられることで、構造式（１５）－ 1 で示される化合物と D 1 3 1 色素とが縮合し、構造式（１５）で示される光吸収材料が得られる。

[0122] [化35]

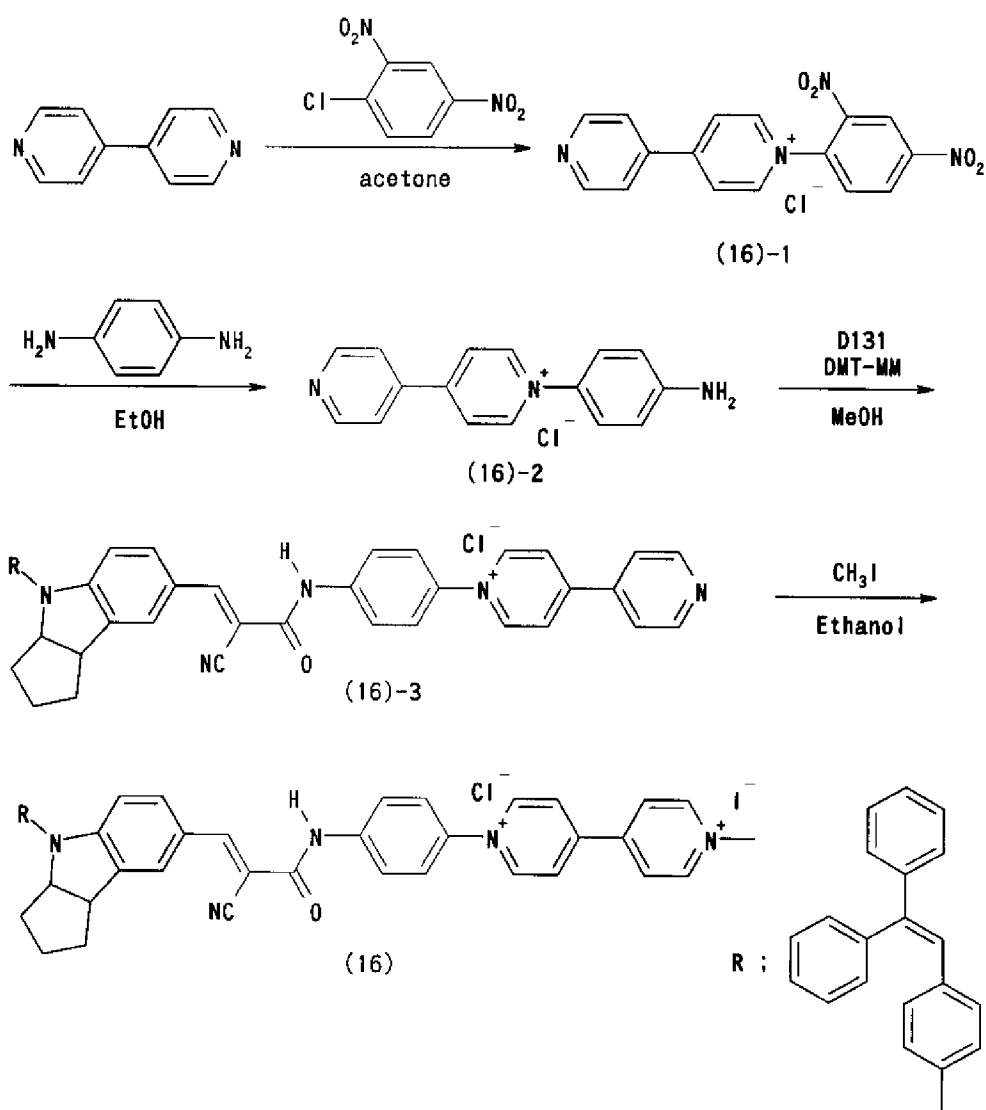


[0123] 構造式（１６）で示される光吸収材料は、下記〔化３６〕で示される化学反応により製造される。

[0124] まずアセトン中に４，４－ビピリジルと１－クロロ－２，４－ジニトロベンゼンが加えられ、これにより得られた溶液が１２時間沸点還流されることで、沈殿物が得られる。この沈殿物がヘキサンにより洗浄され、更に真空乾燥されることで、構造式（１６）－ 1 で示される化合物の灰色粉末が得られる（収率７９％）。この構造式（１６）－ 1 で示される化合物と１，４－フェニレンジアミンとがエタノール中に加えられ、これにより得られる溶液が窒素雰囲気下で１２時間沸点還流される。次に、この溶液から溶媒が除去され、これにより得られる残渣がアセトンにより洗浄され、続いて真空乾燥されることにより、構造式（１６）－ 2 で示される化合物の褐色粉末が得られる（収率９２％）。この構造式（１６）－ 2 で示される化合物がメタノール中に加えられ、これにより得られる溶液に更に縮合剤（DMT－MM）、及び塩基（トリエチルアミン（TEA））が加えられる。この溶液が室温で－

時間放置されると、構造式（１６）－３に示される化合物が得られる（収率 ９２％）。構造式（１６）－３に示される化合物がエタノールに加えられ、これにより得られる溶液に更に過剰量のヨードメタンが加えられる。この溶液が終夜 60℃ に加熱された後、水で洗浄され、更に生成物がジエチルエーテル中で再沈殿される。これにより、構造式（１６）で示される光吸収材料の赤褐色固体が得られる（収率 65％）。

[0125] [化36]



[0126] 構造式（１７）で示される光吸収材料は、下記〔化３７〕で示される化学反応により製造される。

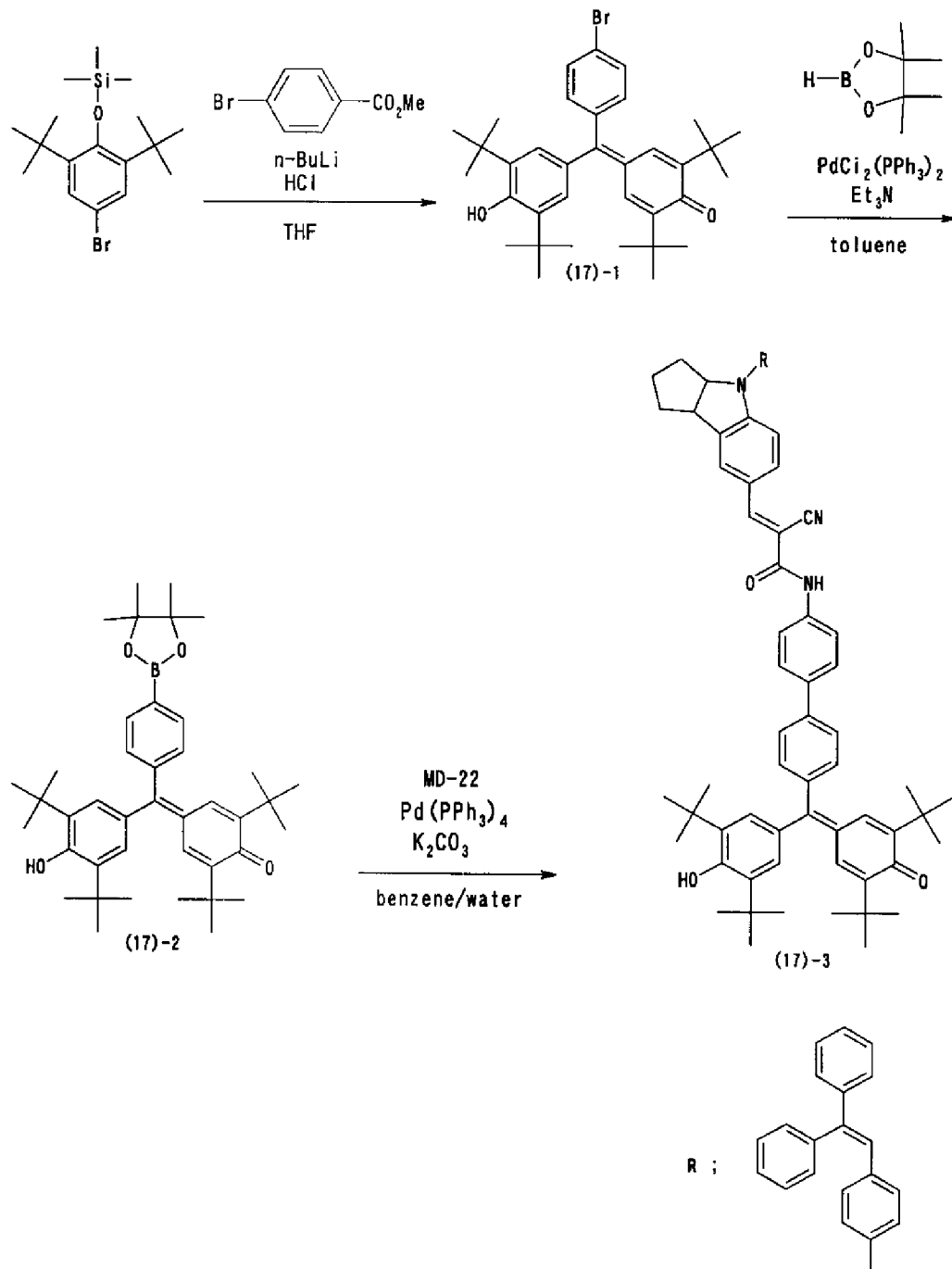
[0127] ４－（メトキシカルボニル）フェニルボロン酸のリチオ化によるカップリン

グ反応により、構造式(17)-1で示される化合物が生成する。続いて構造式(17)-1で示される化合物に $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、トリエチルアミン、4, 4, 5, 5-テトラメチル、及び1, 3, 2-ジオキサボロランが加えられ、これにより得られた混合物が不活性雰囲気下、トルエン中で80°Cで5時間攪拌される。次に、この混合物の分液及びHPLC精製によって、構造式(17)-2で示される化合物の橙色粉末が得られる。この構造式(17)-2で示される化合物とMD-22とがベンゼン/水混合溶媒中に加えられ、これにより得られた溶解に更に $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 及び K_2CO_3 が加えられ、この溶液が50°Cで12時間放置されると、反応が進行する(鈴木カップリング)。次に、この溶液の分液及びHPLC精製によって、構造式(17)-3で示される化合物の赤橙色粉末が得られる。

[0128] この構造式(17)-3で示される化合物3. 15mgが、不活性雰囲気下でジクロロメタン(3ml、関東化学株式会社製)に加えられ、これにより得られた溶液に水酸化ナトリウム飽和水溶液(NaOH 含有量14.4mg、関東化学株式会社製)が滴下される。この溶液が室温下で30分間攪拌されると、この溶液の色が橙色から濃青色に変化する。続いてこの溶液にフェリシアン化カリウム24mg(関東化学株式会社製)が添加された後、さらに30分間攪拌されると、この溶液の色が褐色となる。この後、この溶液がジクロロメタン/水により分液抽出されることで、構造式(17)で示される光吸収材料が得られる。

[0129]

[化37]



[0130] 光吸収材料は、例えば、発光素子や太陽電池などの色素増感型等の光電変換素子に適用される。光電変換素子は、例えば、正孔や電子などを輸送するための電荷輸送材料や導電基板などから構成される。

[0131] 図1は、光電変換素子のうちの、色素増感型太陽電池1の一例を示す断面

図である。この色素増感型太陽電池 1 では、互いに対向するように配置された第一の基板電極 3 と第二の基板電極 11 との間に、電子輸送材料 5 から形成される層（電子輸送層）と、光吸収材料 7 から形成される層と、電荷輸送材料 9 から形成される層（正孔輸送層）とが積層している。

[0132] 第一の基板電極 3 と第二の基板電極 11 とのうち、少なくとも一方は透光性を有する。第一の基板電極 3 と第二の基板電極 11 は、電荷を外部に取り出すための導電性を有している。透光性を有する基板電極は、透明であっても不透明であってもよいが、特に透明であることが好ましい。第二の基板電極 11 が金属箔から形成される場合、第一の基板電極 3 は透光性のある材料から形成されることが好ましい。

[0133] 第一の基板電極 3 は、例えばガラスやフィルムなどから形成される基材を備えてもよい。この場合、第一の基板電極 3 は、例えば基材に積層された導電層を備える。導電層は基材の、電子輸送材料 5 に対向する面上に積層される。導電層は、例えばインジウム等の金属；炭素；インジウム－錫複合酸化物、アンチモンがドーピングされた酸化錫、フッ素がドーピングされた酸化錫等の導電性の金属酸化物；前記化合物が複合化した複合物などから形成される。また第一の基板電極 3 は前記のような化合物から形成される層と、この層をコートする酸化シリコン、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどから形成される層とを備えてもよい。第一の基板電極 3 は、蒸着法、スパッタ法などのドライプロセスや、浸漬法、スプレー熱分解法、CVD 法などのウェットプロセスなどで形成される。

[0134] 第二の基板電極 11 を通じて光電変換素子内に光が入射する場合、第一の基板電極 3 は、チタン、ニッケル、亜鉛、ステンレスなどの金属箔から形成されるフィルムを備えていてもよい。

[0135] 第二の基板電極 11 は、光電変換素子の負極として機能する。第二の基板電極 11 は、例えば金属のみから形成される。第二の基板電極 11 は、フィルムと、このフィルムに積層された導電層とを備えてもよい。この導電層が、電荷輸送材料 9 から形成される層に接する。

- [0136] 第二の基板電極 11 における導電層は、例えば第一の基板電極 3 における導電層と同じ材料から形成される。第二の基板電極 11 における導電層は、例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等の金属；グラファイト、カーボンナノチューブ、白金を担持したカーボンなど炭素材料；インジウム－錫複合酸化物、アンチモンをドーピングした酸化錫、フッ素がドーピングされた酸化錫等の導電性の金属酸化物；ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなど導電性高分子などから、形成される。特に、電荷輸送材料 9 が電解質溶液である場合には、第二の基板電極 11 が白金、グラファイト、ポリエチレンジオキシチオフェンなどから形成されることが好ましい。
- [0137] 第一の基板電極 3 及び第二の基板電極 11 の表面抵抗は、低い程よい。第一の基板電極 3 及び第二の基板電極 11 の表面抵抗は、 $200\ \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $50\ \Omega/\square$ 以下であればより好ましい。第一の基板電極 3 及び第二の基板電極 11 の表面抵抗の範囲の下限に特に制限はないが、通常 $0.1\ \Omega/\square$ である。
- [0138] 第一の基板電極 3 及び第二の基板電極 11 のうち少なくとも一方は、光透過率が高い程よい。光透過率の高い基板電極の光透過率は、 50% 以上であることが好ましく、 80% 以上であればより好ましい。
- [0139] 第一の基板電極 3 及び第二の基板電極 11 における導電層の厚みは $0.1 \sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。この範囲内であれば、均一な厚みの導電層が容易に形成され、更に導電層の高い光透過性が維持される。
- [0140] 電子輸送材料 5 は電子をキャリアとする材料であれば特に制限されることはない。電子輸送材料 5 として使用される半導体材料として、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Cr などの金属元素の酸化物； SrTiO_3 、 CaTiO_3 などのペロブスカイト構造を有する金属酸化物； CdS 、 ZnS 、 In_2S_3 、 PbS 、 Mo_2S 、 WS_2 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 ZnCdS_2 、 Cu_2S などの硫化物； CdSe 、 In_2Se_3 、 WSe_2 、 HgS

、 PbSe 、 CdTe などの金属カルコゲナイド； GaAs 、 Si 、 Se 、 Cd_2P_3 、 Zn_2P_3 、 InP 、 AgBr 、 PbI_2 、 HgI_2 、 BiI_3 などが挙げられる。

[0141] 電子輸送材料5は、前記のような半導体材料から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合物であってもよい。このような複合物としては、例えば、 CdS/TiO_2 、 CdS/AgI 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ 、 CdS/ZnO 、 CdS/HgS 、 CdS/PbS 、 ZnO/ZnS 、 ZnO/ZnSe 、 CdS/HgS 、 CdS/CdSe 、 CdS/Te 、 CdSe/Te 、 ZnS/CdSe 、 ZnSe/CdSe 、 CdS/ZnS 、 $\text{TiO}_2/\text{Cd}_3\text{P}_2$ 、 $\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{CdZnS}$ 、 $\text{CdS}/\text{HgS}/\text{CdS}$ などが挙げられる。

[0142] 電子輸送材料5は、ドーピングによってn型半導体となり得る、ポリチオフェンやポリアニリンなどの導電性高分子や酸化還元する側鎖を有した酸化還元ポリマや C_{60} などであってもよい。

[0143] 電子輸送材料5は、特開2008-280400号公報に開示されているような、n型半導体であり且つ安定した酸化還元挙動を示すポリラジカル化合物であってもよい。

[0144] 例えば、電子輸送材料5が半導体材料である場合、光電変換素子の投影面積に対する光吸収材料7の分子の密度は、出力特性の観点からは、光吸収材料7の光吸収効率にもよるが、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ の範囲内が好ましい。光吸収材料7の密度が前記範囲より大きい場合は、入射光に対する光吸収材料7の量が多すぎるため、作用しない光吸収材料7の量が多くなる。逆に光吸収材料7の密度が前記範囲より小さい場合は、十分な量の光が光吸収材料7によって吸収されなくなる。ただし、光電変換素子全体が透光性を有する、いわゆるシースルータイプの素子である場合には、光電変換素子に望まれる光透過率に応じて、光吸収材料7の密度や絶対量が低減されてもよい。また、電子輸送材料5から形成される層が多孔質であって、その投影面積に対する実効面積の割合が1以上であると、光電変換素子の光電変換効率が特に向上する。電子輸送材料5から形成される層の、投影面積に対

する実効面積の割合の上限は特に制限されないが、100万以下であることが好ましい。

[0145] 電荷輸送材料（正孔輸送材料）9としては、酸化還元対を生成する物質が挙げられる。このような電荷輸送材料9として、ヨウ素（ I^-/I_3^- ）が一般的に用いられることが多いが、これに限られない。

[0146] 例えば電荷輸送材料9が、特開2003-100360号公報に記載されているような、安定に酸化還元されるラジカル化合物であってもよい。この場合、特に光吸収材料7におけるラジカル部位Yが電子供与体であると、酸化されたラジカル部位Yの還元反応が促進されてこの酸化されたラジカル部位Yが速やかに還元されるため、好ましい。

[0147] 電荷輸送材料9は、電解質溶液であってもよい。電荷輸送材料9において、電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解し得る、イオン伝導性に優れた化合物であることが好ましい。溶媒は、水性溶媒、有機溶媒のいずれでもよいが、電解質溶液中で酸化還元系構成物質がより安定化するためには、有機溶媒が好ましい。有機溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル化合物；ジエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2-メチルーテトラヒドロフラン等のエーテル化合物；3-メチルー2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物；アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物；スルフォラン、ジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらの溶媒は一種のみが用いられ、或いは二種以上が併用される。有機溶媒として、特にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物； γ -ブチロラクトン、3-メチルー2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物；アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピ

オニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、吉草酸ニトリル等のニトリル化合物；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレンなどのポリオール化合物などが用いられることが好ましい。電荷輸送材料9は、オイルゲル系、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物等の高分子マトリックス、液晶ゲル、アミノ酸誘導体などの低分子、シリカ粒子など無機粒子などを含有することで、ゲル化していてもよい。

[0148] 電荷輸送材料9が揮発性の成分を含む場合には、電荷輸送材料9が封止されることも有効である。また、ドーピングによりp型半導体となり得るならば、電荷輸送材料9はポリチオフェンやポリアニリンなどの導電性高分子や、容易に酸化還元可能な側鎖を有するポリマなどであってもよい。この場合、電荷輸送材料9で形成される層が固体またはゲル状態になるため液漏れが抑制され、このため光電変換素子の光電変換効率が長期間に亘って高く維持される。

[0149] ラジカル部位Yの酸化還元電位と、正孔輸送材料又は電子輸送材料の酸化還元電位とは、電荷分離がスムーズに進行するように調整されることが好ましい。例えば光吸収材料7におけるラジカル部位Yが電子供与体である場合において、ラジカル部位Yの酸化還元電位よりも、正孔輸送材料9の酸化還元電位が低い場合には、光吸収材料7における電荷分離が更にスムーズに進行する。このような電位の調整は、例えばラジカル部位Yの構造が本明細書中に例示されているような構造である場合に、これらのラジカル部位Yに官能基が導入されるなどしてラジカル部位Yの分子構造が変化することで、比較的容易に達成される。

[0150] このように構成される光電変換素子では、光吸収部位Xが光を吸収することにより生じる光電変換過程において、ラジカル部位Yによって光吸収部位Xの酸化又は還元反応が促進されて、高速の電荷分離が生じると共に、電荷の再結合が抑制される。このため光電変換素子の光電変換が高くなる。

[0151] すなわち、ラジカル部位Yが光吸収部位Xに対する電子供与体である場合には、図2(a)に示されるとおり、光吸収部位Xが光を吸収することによ

り生じる光電変換過程において、励起した光吸収部位 X からラジカル部位 Y へ正孔が移動することにより光吸収部位 X の還元反応が促進される。正孔がラジカル部位 Y へ移動することによりこのラジカル部位 Y が酸化される。続いてラジカル部位 Y が還元されると共に正孔がラジカル部位 Y から正孔輸送層へ移動する。一方、還元された光吸収部位 X から電子が電子輸送層へ移動することで、光吸収部位 X が酸化される。これにより、電荷分離が促進されると共に電荷の再結合が抑制される。ラジカル部位 Y が光吸収部位 X に対する電子受容体である場合には、図 2 (b) に示されるとおり、光吸収部位 X が光を吸収することにより生じる光電変換過程において、励起した光吸収部位 X からラジカル部位 Y へ電子が移動することにより光吸収部位 X の酸化反応が促進される。電子がラジカル部位 Y へ移動することによりこのラジカル部位 Y が還元される。続いてラジカル部位 Y が酸化されると共に電子がラジカル部位 Y から電子輸送層へ移動する。一方、酸化された光吸収部位 X から正孔が正孔輸送層へ移動することで、光吸収部位 X が還元される。これにより、電荷分離が促進されると共に電荷の再結合が抑制される。尚、図 3 は従来例を示す。

- [0152] また、光電変換素子内で、光又は熱の作用により悪性ラジカル ($-C\cdot$, $-O\cdot$ など) が発生した場合、光吸収材料が HALS (光安定剤) と同様の作用を発揮し得る。この場合、悪性ラジカルが消滅し、光吸収材料の劣化が抑制される。このため光電変換素子の耐久性が向上し、長期に亘って光電変換素子の高い特性が維持される。

実施例

- [0153] 以下本発明を実施例によって具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されるものではない。

- [0154] (実施例 1 ~ 3)

<光吸収材料の合成>

((6) で示す光吸収材料の製造)

図 4 に示すように、構造式 (6) - 1 で示される化合物 (30 mmol (

10.2 g) 1 eq) とジエチルエーテル (ether) (0.2 M (150 ml)) とを -78°C で攪拌混合し、得られた溶液にターシャリーブチルリチウム (0.27 mol (170 ml, $d=1.6\text{ M}$) 9 eq) を加えて -78°C で2時間及び室温で1時間攪拌混合し、次にこの溶液に2-メチル-2-ニトロソプロパン (90 mmol (7.84 g) 3 eq) を加えて -78°C で2時間及び室温で10時間攪拌混合することで、構造式 (6) - 2 に示される化合物を得た (収率 40 ~ 50%)。

[0155] 次に、図5に示すように、構造式 (6) - 2 で示される化合物 (10 mmol (3.56 g) 1 eq) と DMF (0.7 M (14.3 ml)) とイミダゾール (30 mmol (2.10 g) 3 eq) とターシャルブチルジメチルシリルクロリド (12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq) とを室温で10時間攪拌混合することで、構造式 (6) - 3 に示される化合物を得た (収率 80 ~ 90%)。

[0156] 次に、図6に示すように、構造式 (6) - 3 に示される化合物 (5 mmol (2.92 g) 1 eq) とテトラヒドロフラン (0.3 M (16.7 ml)) とを -78°C で攪拌混合し、得られた溶液に構造式 (6) - a に示される化合物 (15 mol (4.11 g) 1.5 eq) を加えて -78°C で2時間及び室温で10時間攪拌混合し、次にこの溶液にさらに飽和したモノクロルアミン (2 ml) 及びジエチルエーテル (50 ml)、テトラヒドロフラン (50 ml)、10%塩酸水溶液 (20 ml) を加えて室温で10分間攪拌混合することで、構造式 (6) - 4 で示される化合物を得た (収率 50 ~ 60%)。

[0157] 次に、図7に示すように、構造式 (6) - 4 で示される化合物 (2 mmol (1.48 g) 1 eq) と構造式 (6) - b で示される化合物 (3 mol (562 mg) 1.5 eq) とトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム (0) (0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq) とナトリウムターシャリーブトキシド (3 mol (288 mg) 1.5 eq) とトリターシャリーブチルホスフィン (0.06 mol (12 mg) 0.03 eq) とトルエ

ン（0.3M（6.7ml））とを混合し、得られた溶液を一晩還流することで、構造式（6）－5で示される化合物を得た（収率50－60％）。

[0158] 次に、図8に示すように、構造式（6）－5で示される化合物（1mmol（844mg）1eq）と構造式（6）－cで示される化合物（1.1mol（93.5mg）1.1eq）と酢酸アンモニウム（0.33mol（25.7mg）0.33eq）と酢酸（0.1M（10ml））とを混合し、得られた溶液を1時間還流することで、構造式（6）－6で示される化合物を得た（収率80～90％）。

[0159] 次に、図9に示すように、構造式（6）－6で示される化合物（1mmol（911mg）1eq）とTBAF（20mmol（5.23g）20eq）とTHF（50mM（20ml））をアルゴン雰囲気下で室温で5時間攪拌混合し、得られた溶液に酸化銀（10mol（2.31g）10eq）を加えてアルゴン雰囲気下で室温で2時間攪拌混合した。これにより、構造式（6）に示される化合物を得た（収率95～100％）。

[0160] （（7）で示す光吸収材料の製造）

図10に示すように、構造式（7）－1で示される化合物（0.1mol（28.8g）1eq）と構造式（7）－aで示される化合物（0.125mol（36.4g）1.25eq）と炭酸カリウム（0.15mol（20.7g）1.5eq）とアセトン（0.7M（142ml））を混合し、得られた溶液を一晩還流することで、構造式（7）－2に示される化合物を得た（収率95～100％）。

[0161] 次に、図11に示すように、構造式（7）－2で示される化合物（0.1mol（45.1g）1eq）と構造式（7）－bで示される化合物（0.04mol（8.59g）0.4eq）と水酸化ナトリウム（0.3mol（41.4g）3eq）とアセトン（0.7M（142ml））を混合し、得られた溶液を一晩還流することで、構造式（7）－3で示される化合物を得た（収率95～100％）。

[0162] 次に、図12に示すように、構造式（7）－3で示される化合物（5mm

ol (4.77 g) 1 eq) とテトラヒドロフラン (0.3 M (16.7 ml)) を -78°C で攪拌混合し、得られた溶液に更に構造式 (7) - c で示される化合物 (15 mol (4.11 g) 1.5 eq) を加えて -78°C で 2 時間混合し、続いてこの溶液を室温で 10 時間攪拌混合し、更にこの溶液にモノクロルアミンの飽和溶液 (2 ml) 及びジエチルエーテル (50 ml)、テトラヒドロフラン (50 ml)、10% 塩酸水溶液 (20 ml) を加えて室温で 10 分間攪拌混合することで、構造式 (7) - 4 で示される化合物を得た (収率 50 ~ 60%)。

[0163] 次に、図 13 に示すように、構造式 (7) - 4 で示される化合物 (2 mmol (2.21 g) 1 eq) と構造式 (7) - d で示される化合物 (3 mol (562 mg) 1.5 eq) とトリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム(0) (0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq) とナトリウムターシャリブトキシド (3 mol (288 mg) 1.5 eq) とトリターシャリブチルホスフィン (0.06 mol (12 mg) 0.03 eq) とトルエン (0.3 M (6.7 ml)) とを混合し、得られた溶液を一晩還流することで、構造式 (7) - 5 で示される化合物を得た (収率 50 - 60%)。

[0164] 次に、図 14 に示すように、構造式 (7) - 5 で示される化合物 (1 mmol (1.21 g) 1 eq) と構造式 (7) - e で示される化合物 (1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq) と酢酸アンモニウム (0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq) と酢酸 (0.1 M (10 ml)) とを混合し、得られた溶液を 3 時間還流することで、構造式 (7) - 6 で示される化合物を得た。

[0165] 次に、図 15 に示すように、構造式 (7) - 6 で示される化合物 (1 mmol (1.28 g) 1 eq) と TBAF (20 mmol (5.23 g) 20 eq) と THF (50 mM (20 ml)) とをアルゴン雰囲気下で室温で 5 時間攪拌混合した後、酸化銀 (10 mol (2.31 g) 10 eq) を加えてアルゴン雰囲気下で室温で 2 時間攪拌混合した。これにより、構造式 (7) で示される化合物を得た (収率 95 ~ 100%)。

[0166] ((8) で示す光吸収材料の製造)

図16に示すように、構造式(8)-1で示される化合物(30mmol (9.81g) 1eq)とジエチルエーテル(ether)とを-78℃で攪拌混合し、得られた溶液に更にターシャリーブチルリチウム(0.27mol (170ml, d=1.6M) 9eq)を加えて-78℃で2時間及び室温で1時間攪拌混合し、次にこの溶液に2-メチル-2-ニトロソプロパン(90mmol (7.84g) 3eq)を加えて-78℃で2時間攪拌混合し、続いてこの溶液を室温で1時間攪拌混合することで、構造式(8)-2で示される化合物を得た(収率40~50%)。

[0167] 次に、図17に示すように、構造式(8)-2で示される化合物(10mmol (5.72g) 1eq)とDMF(0.7M (14.3ml))とイミダゾール(30mmol (2.10g) 3eq)とターシャルブチルジメチルシリルクロリド(12.5mol (1.88g) 1.25eq)とを室温で10時間攪拌混合することで、構造式(8)-3で示される化合物を得た(収率80~90%)。

[0168] 次に、図18に示すように、構造式(8)-3で示される化合物(10mmol (5.72g) 1eq)とトルエン(0.7M (14.3ml))とナトリウムターシャリーブトキシド(12.5mol (1.20g) 1.25eq)とヨウ化銅(1mmol (0.19g) 0.1eq)とピペリジン(1.0mol (85mg) 0.01eq)とを攪拌混合し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で5時間還流させることで、構造式(8)-Aで示される化合物を得た(収率50~60%)。

[0169] また、図19に示すように、構造式(8)-4で示される化合物(0.1mol (16.8g) 1eq)と四塩化炭素(1M (100ml))とN-ブromoサクシンイミド(0.1mol (17.8g) 1eq)とを室温で3時間攪拌混合することで、構造式(8)-5で示される化合物を得た(収率50~60%)。

[0170] 次に、図20に示すように、構造式(8)-5で示される化合物(50m

mol (12.3 g) 1 eq) とジメチルエーテル (0.4 M (125 ml)) とを -78°C で攪拌混合し、得られた溶液にターシャリーブチルリチウム (125 mmol (80 ml, $d=1.6\text{ M}$) 2.5 eq) を加えて -78°C で2時間攪拌混合し、続いてこの溶液を室温で1時間攪拌混合し、次に、この溶液にホウ酸トリイソプロピル (75 mmol (14.1 g) 1.5 eq) を加えて -78°C で2時間攪拌混合し、続いてこの溶液を室温で10時間攪拌混合することで、構造式 (8) -B で示される化合物を得た (収率 40~50%)。

[0171] 次に、[化32] 及び図21に示すように、構造式 (8) -A で示される化合物 (2 mmol (1.45 g) 1 eq) と構造式 (8) -B で示される化合物 (3 mmol (0.873 g) 1.5 eq) とトルエン (0.3 M (6.7 ml)) とナトリウムターシャリーブトキシド (3 mmol (288 mg) 1.5 eq) とテトラ (トリフェニルホスフィナト) パラジウムを混合し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で一晩還流させることで、構造式 (8) -C で示される化合物を得た。

[0172] 次に、図22に示すように、構造式 (8) -C で示される化合物 (1 mmol (0.814 g) 1 eq) と2-シアノ酢酸 (1.2 mmol (0.102 g) 1.2 eq) とAN (0.3 M (6.7 ml)) とピペリジン (0.03 mmol (2.5 mg) 0.03 eq) とテトラ (トリフェニルホスフィナト) パラジウム (0.01 mmol (12.6 mg) 0.01 eq) を混合し、得られた溶液をアルゴン雰囲気下で5時間還流させることで、構造式 (8) -D で示される化合物を得た (収率 80~90%)。

[0173] 次に、図23に示すように、構造式 (8) -D で示される化合物 (1 mmol (909 mg) 1 eq) とTBAF (20 mmol (5.23 g) 20 eq) とTHF (50 mM (20 ml)) とをアルゴン雰囲気下で室温で5時間攪拌混合し、得られた溶液に酸化銀 (10 mmol (2.31 g) 10 eq) を加えてアルゴン雰囲気下で室温で2時間攪拌混合した。これにより、構造式 (8) で示される化合物を得た (収率 95~100%)。

[0174] <光電変換素子（色素増感型太陽電池）の作製>

平均1次粒子径が20nmの高純度酸化チタン粉末をエチルセルロース中に分散させることで、スクリーン印刷用のペーストを得た。

[0175] 厚さ1mmの導電性ガラス基板（フッ素ドーピング酸化スズ、表面抵抗100Ω/□）上に、スパッタリングにより厚み10nmの酸化チタン膜を形成することで、第一の基板電極を作製した。この第一の基板電極上に前記スクリーン印刷用のペーストを塗布した後、乾燥することで、乾燥皮膜を形成した。この乾燥皮膜を空气中500℃で30分間焼成した。これにより、第一の基板電極上に、厚み1.5μmの多孔質の酸化チタン膜を形成した。

[0176] この多孔質の酸化チタン膜上に、濃度0.04mol/dm³の四塩化チタン水溶液を塗布した後、多孔質の酸化チタン膜を70℃で30分間加熱し、次にこの多孔質の酸化チタン膜を蒸留水ですすいだ後、風乾した。これにより、第一の基板電極上に電子輸送層を形成した。

[0177] 構造式（6）で示される光吸収材料を含有するジメチルホルムアミド溶液、構造式（7）で示される光吸収材料を含有するジメチルホルムアミド溶液、及び構造式（8）で示される光吸収材料を含有するジメチルホルムアミド溶液を、それぞれ調製した。各溶液中の光吸収材料を濃度は0.2mMとした。

[0178] 電子輸送層を第一の基板電極と共に、上記光吸収材料を含有するジメチルホルムアミド溶液に浸漬し、この状態で電子輸送層を第一の基板電極と共に室温で24時間暗所下に静置した。続いて、この電子輸送層を溶媒で洗浄した。

[0179] 導電性ガラス基板（日本板硝子製、フッ素ドーピングSnO₂、表面抵抗：100Ω/□）の表面上に白金膜を、塩化白金酸の熱還元によって形成することで、第二の基板電極を得た。

[0180] 第一の基板電極と第二の基板電極とを、両者の間に電子輸送層が配置されるように対向させた。この第一の基板電極と第二の基板電極との間には、封止材（熱溶融性接着剤、三井・デュポンポリケミカル株式会社製の商品名バ

イネル)を、電子輸送層を一辺を除いて取り囲むように配置した。この状態で第一の基板電極と第二の基板電極とを加熱しながら加圧することで、封止材を介して両者を貼り合わせた。

[0181] アセトニトリルに、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを 0.01 mol/dm^3 の濃度、過塩素酸リチウムを 0.1 mol/dm^3 の濃度、N-メチルベンズイミダゾールを 0.025 mol/dm^3 の濃度で溶解させることで、電解質溶液を調製した。第一の基板電極と第二の基板電極との間に、封止材で塞がれていない隙間から、前記電解質電解液を注入した。続いて、封止材で塞がれていない隙間を紫外線硬化樹脂により塞いだ。これにより、受光面積が 1 cm^2 の光電変換素子を得た。

[0182] (比較例1)

構造式(6)～(8)で示される光吸収材料を用いず、それに代えて三菱製紙株式会社製のD131色素を用いた。それ以外は実施例1の場合と同じ方法及び条件で、光電変換素子を作製した。

[0183] (評価)

各実施例及び比較例で得られた光電変換素子に照度 200 Lx の光を照射した場合の、光電変換素子の電流-電位特性を測定し、最大出力 P_{max} (W/cm^2)を導出した。その結果を、比較例1の最大出力 P_{max} を100として規格化し、下記表1に示す。

[0184] [表1]

	光吸収材料	規格化特性
実施例1	構造式(6)	115
実施例2	構造式(7)	110
実施例3	構造式(8)	120
比較例	D131	100

[0185] (実施例4)

厚み 1 mm の導電性ガラス基板(旭硝子株式会社製、表面抵抗 $10 \Omega/\square$)の上に、フッ素ドーパ SnO_2 の層を形成することで、第一の基板電極を得

た。

[0186] 5 ml の N, N-ジメチルホルムアミド中に構造式 (14) で示される光吸収材料を 10 mg 加えて溶解させ、得られた溶液を第一の基板電極上にドロップキャスト法により塗布することで、厚み 50 nm の光吸収材料の膜を形成した。この第一の基板電極上の光吸収材料の膜を、その外縁部分のみ削り取った。第一の基板電極上の、光吸収材料の膜が部分的に削り取られた箇所に、封止材（熱溶融性接着剤、三井・デュポンポリケミカル株式会社製の商品名バイネル）を、光吸収材料の膜の残存部分を囲むように配置した。更に、ダイヤモンドドリルにより、第一の基板電極と光吸収材料の膜の中央部分を貫通する注入用の孔をあけた。

[0187] 第二の基板電極として白金板を用意した。この第二の基板電極と第一の基板電極とを、両者の間に光吸収材料の膜が配置されるように対向させ、両者の間の空間が封止材で取り囲まれるようにした。続いて、第一の基板電極と第二の基板電極とを加熱しながら加圧することで、封止材を介して両者を貼り合わせた。

[0188] 1 ml のアセトニトリルに、0.1 モルの 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル (TEMPO) と、1.6 モルの N-メチルベンズイミダゾールとをそれぞれ加えて溶解させることで、電解質溶液を調製した。この電解質溶液を、注入用の孔から第二の基板電極と光吸収材料の膜との間の空間に注入した後、注入用の孔を紫外線硬化性樹脂で塞いだ。これより、光電変換素子を得た。

[0189] この光電変換素子の光照射下での開放電圧は 480 mV であり、光を遮断すると出力電圧は次第に 0 mV へと収束した。さらに再び光照射すると開回路電圧は 480 mV へと収束した。この光応答挙動は繰り返して安定して発現した。

[0190] (実施例 5 ~ 7)

構造式 (14) で示される光吸収材料に代えて、実施例 5 では構造式 (15) で示される光吸収材料、実施例 6 では構造式 (16) で示される光吸収

材料、実施例 7 では構造式 (17) で示される光吸収材料を、それぞれ使用した。それ以外は実施例 4 と同じ方法及び条件で、光電変換素子を作製した。

[0191] この光電変換素子の開放電圧を実施例 4 と同様に測定したところ、実施例 5 では 430 mV、実施例 6 では 410 mV、実施例 7 では 380 mV であり、それぞれ実施例 4 と同様に繰り返し安定した光応答挙動が発現した。

[0192] (比較例 2)

5 ml の N, N-ジメチルホルムアミド中に、三菱製紙株式会社製の D131 色素を 5 mg、及びビオロゲンを 5 mg 加えて溶解させ、得られた溶液を第一の基板電極上にドロップキャスト法により塗布することで、厚み 50 nm の膜を形成した。実施例 4 におけるような光吸収材料の膜は形成しなかった。それ以外は実施例 4 と同じ方法及び条件で、光電変換素子を作製した。

[0193] この光電変換素子の光照射下での開放電圧は 90 mV であり、光を遮断すると出力電圧は次第に 0 mV へと収束した。さらに再び光照射すると開放電圧は 90 mV へと収束した。この光応答挙動は繰り返して安定して発現した。

[0194] (比較例 3)

5 ml の N, N-ジメチルホルムアミド中に、三菱製紙株式会社製の D131 色素を 5 mg、及びガルビノキシルを 5 mg 加えて溶解させ、得られた溶液を第一の基板電極上にドロップキャスト法により塗布することで、厚み 50 nm の膜を形成した。実施例 4 におけるような光吸収材料の膜は形成しなかった。それ以外は実施例 4 と同じ方法及び条件で、光電変換素子を作製した。

[0195] この光電変換素子の光照射下での開放電圧は 40 mV であり、光を遮断すると出力電圧は次第に 0 mV へと収束した。さらに再び光照射すると出力電圧は 40 mV へと収束した。この光応答挙動は繰り返して安定して発現した。

請求の範囲

[請求項1] 下記の式（１）で表される構造を有する光吸収材料。



Xは光吸収部位を、Yは酸化状態または還元状態の少なくとも一方においてラジカルとなり且つ繰り返し酸化還元可能なラジカル部位を、それぞれ示す。

[請求項2] 前記式（１）におけるYが、Xに対する電子供与体である請求項１に記載の光吸収材料。

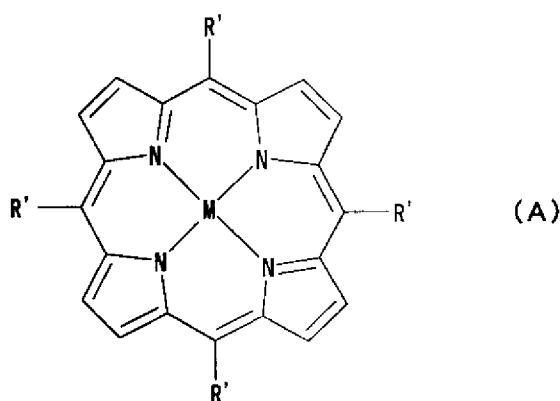
[請求項3] 前記式（１）におけるYが、ニトロキシドラジカルである請求項２に記載の光吸収材料。

[請求項4] 前記式（１）におけるYが、Xに対する電子受容体である請求項１に記載の光吸収材料。

[請求項5] 前記式（１）におけるYが、ビピリジニウム基、置換基を有するビピリジニウム基、ガルビノキシルラジカル基、及び置換基を有するガルビノキシルラジカル基のうち、いずれかを含む請求項４に記載の光吸収材料。

[請求項6] 前記式（１）におけるXが、下記一般式（A）乃至（C）のいずれかで示される構造を有する請求項４に記載の光吸収材料。

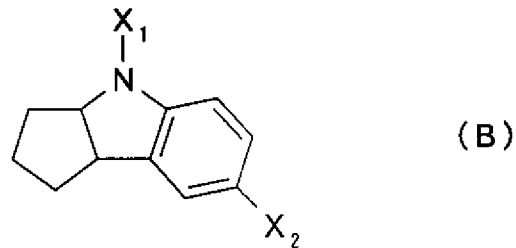
[化1]



一般式（A）において、R'はそれぞれ独立に水素、カルボキシ基、スルホニル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェ

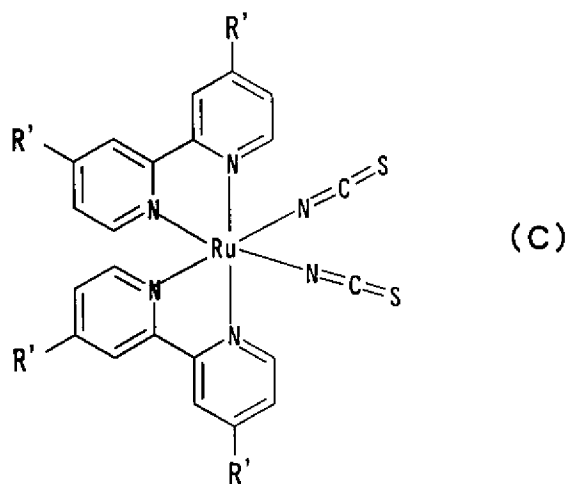
ニル基、又はピリジニウム基であり、且つ少なくとも一つのR' がYと置換する。Mは金属原子である。

[化2]



一般式 (B) において、 X_1 、 X_2 はそれぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アリール基、ヘテロ環のうちの少なくとも一種を含む基であり、それぞれ置換基を有していてもよい。 X_1 、 X_2 のいずれかにラジカル部位 Y が結合する。

[化3]

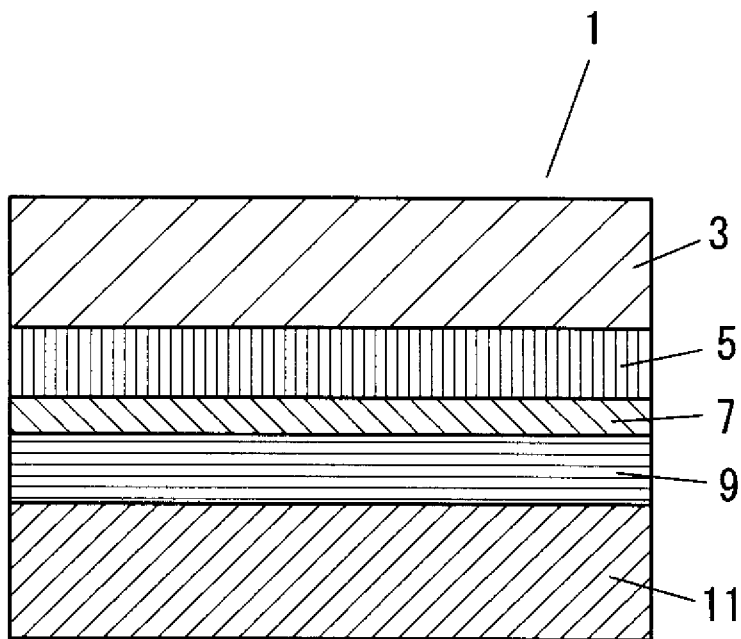


一般式 (C) において、 R' はそれぞれ独立に水素、カルボキシル基、スルホニル基、フェニル基、カルボキシフェニル基、スルホフェニル基、又はピリジニウム基であり、且つ少なくとも一つの R' がYと置換する。

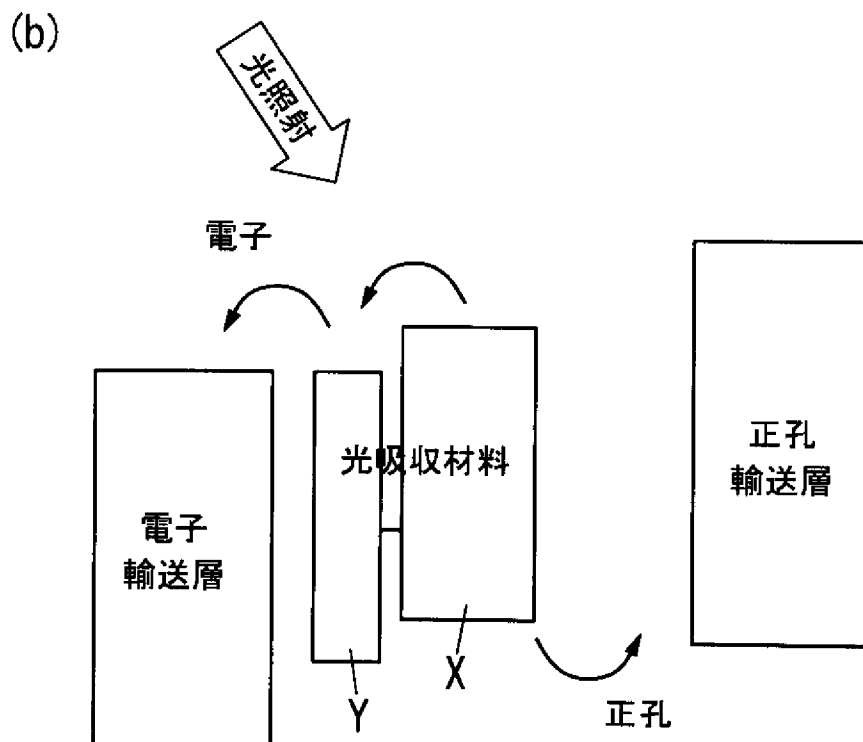
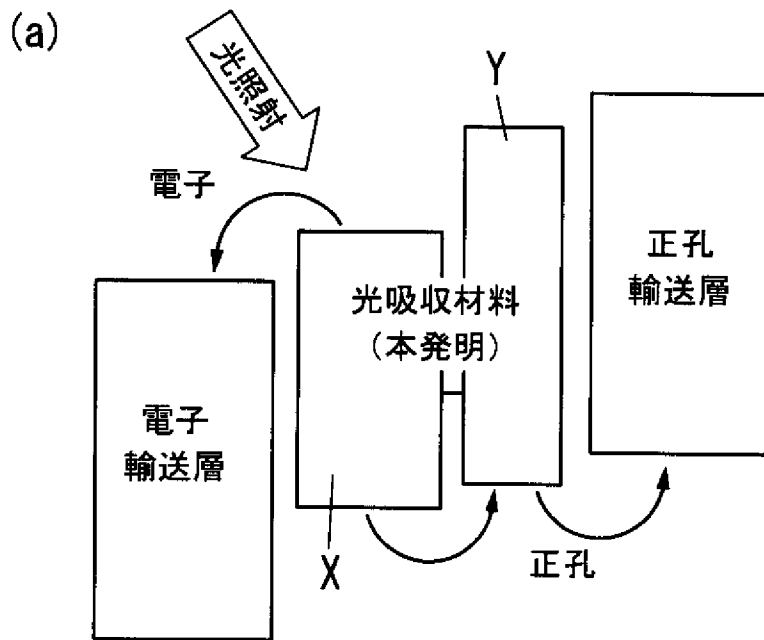
[請求項7]

請求項1に記載の光吸収材料と、電子輸送層と、正孔輸送層とを備える光電変換素子。

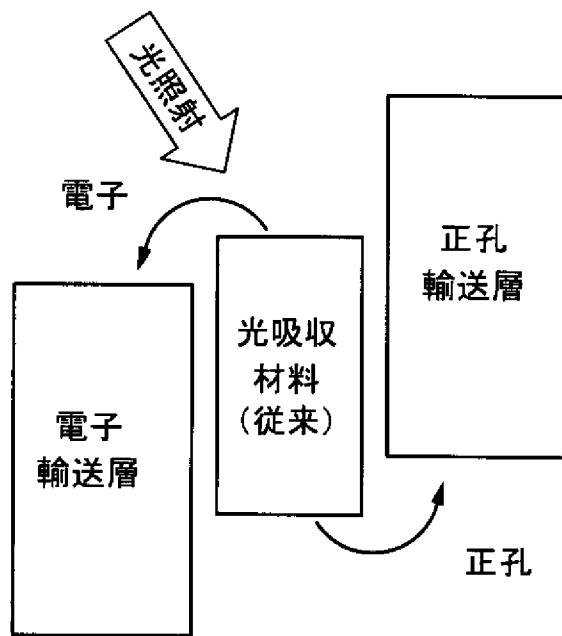
[図1]



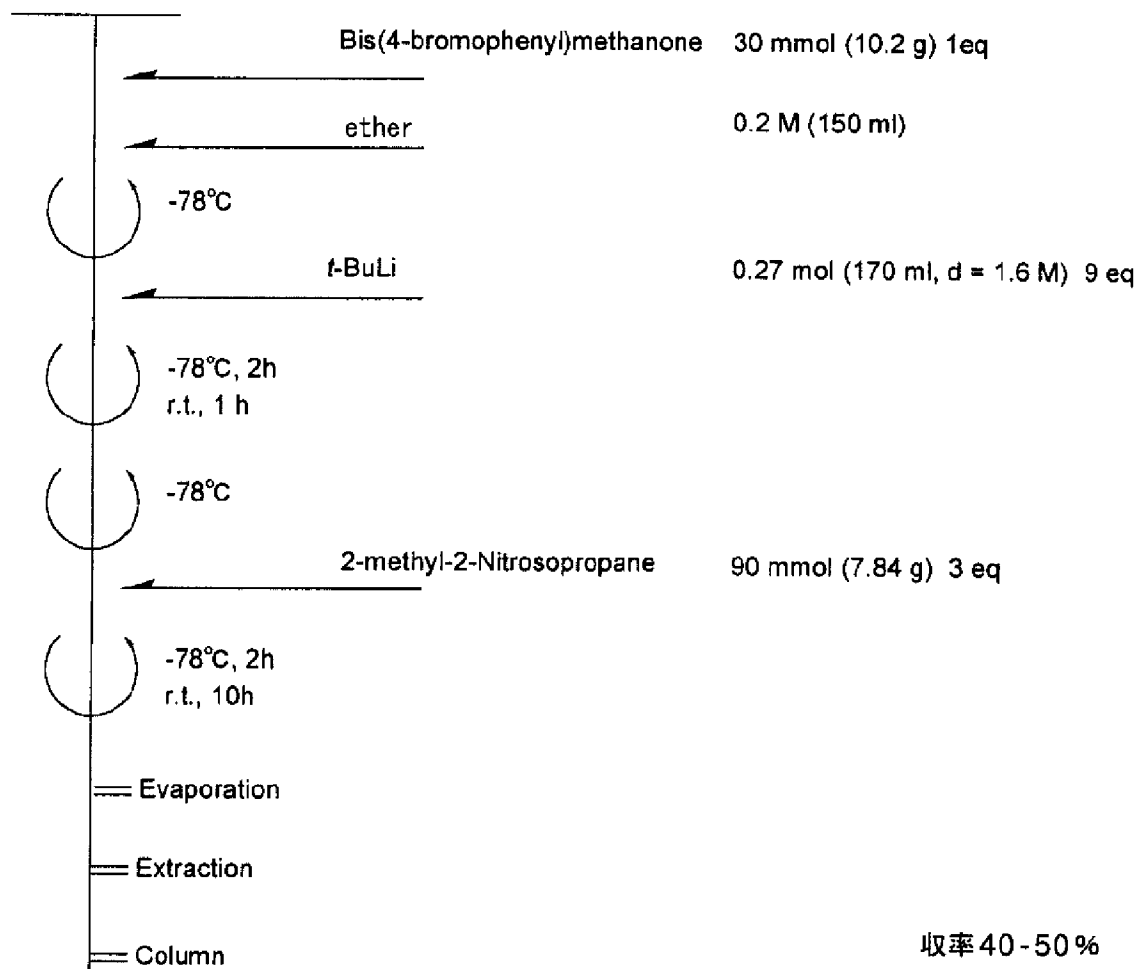
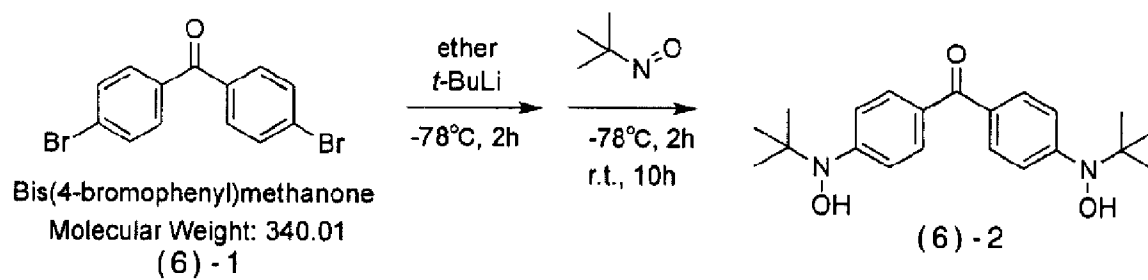
[図2]



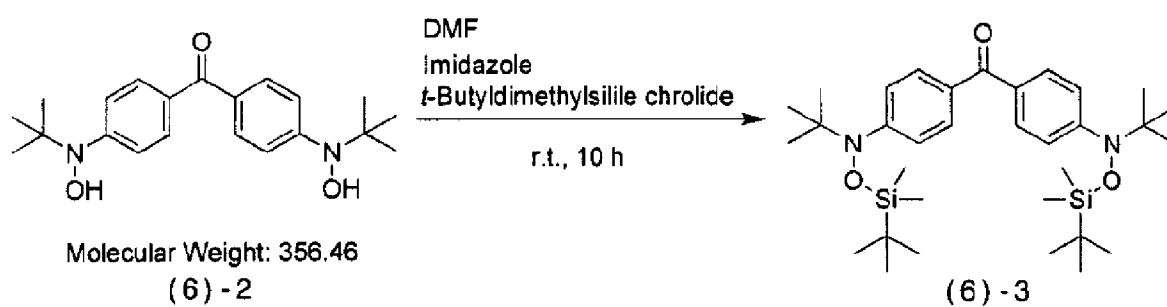
[図3]



[図4]



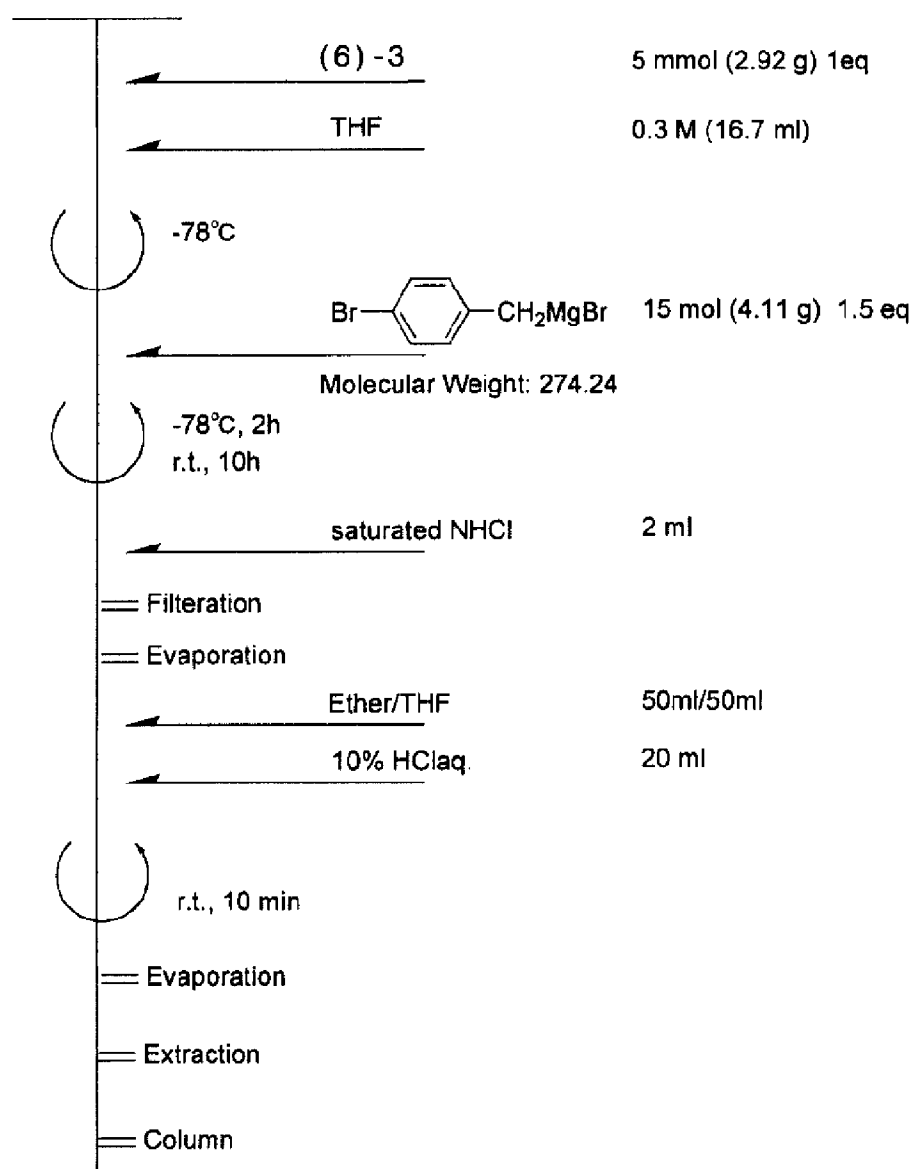
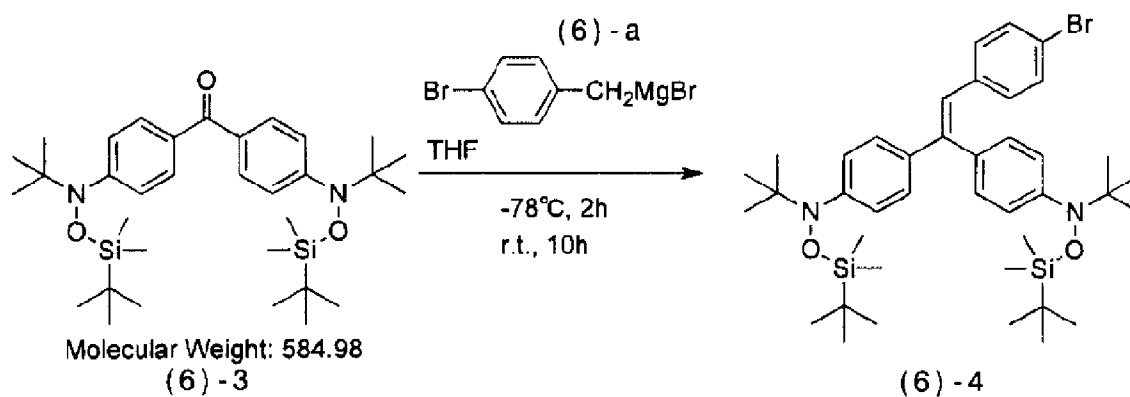
[図5]



←	(6) - 2	10 mmol (3.56 g) 1eq
←	DMF	0.7 M (14.3 ml)
←	Imidazole	30 mmol (2.10g) 3 eq
←	<i>t</i> -Butyldimethylsilyl chloride	12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq
⌚	r.t., 10h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

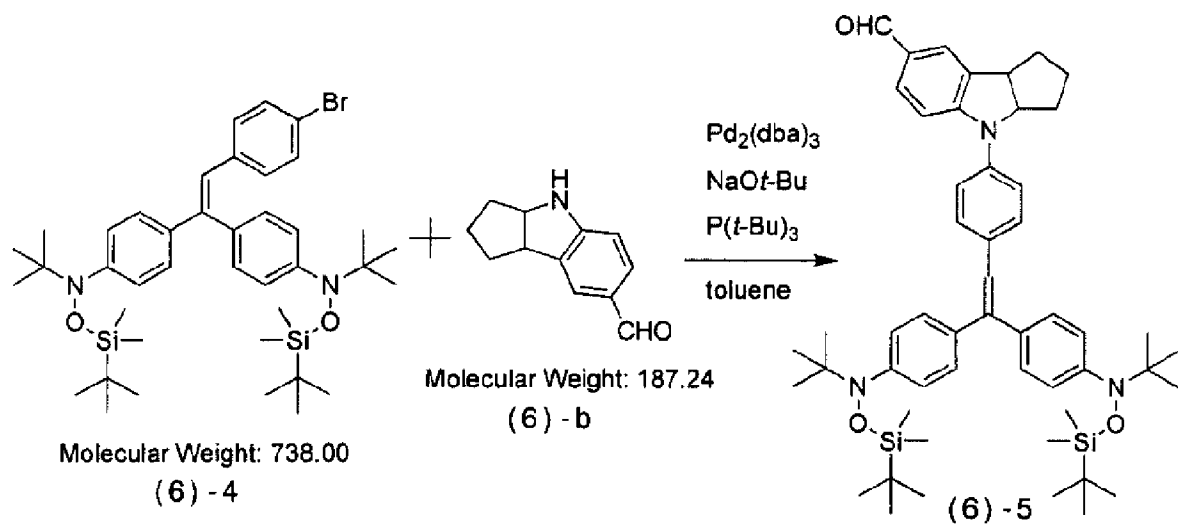
収率 80 - 90 %

[図6]



収率 50 - 60 %

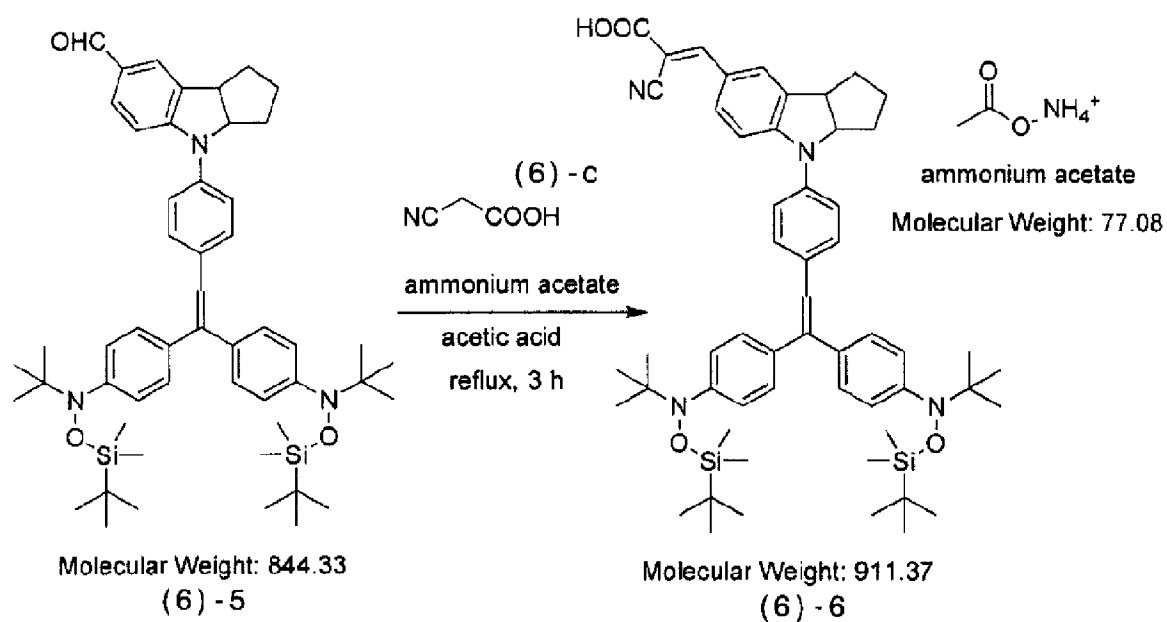
[図7]



←	(6) - 4	2 mmol (1.48 g) 1eq
←	toluene	0.3 M (6.7 ml)
←	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
←	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
←	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
←	1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopenta[b]indole-7-carbaldehyde	3 mol (562 mg) 1.5 eq
⤵	reflux, o.n.	
⋮	Evaporation	
⋮	Extraction	
⋮	Column	

収率 50 - 60 %

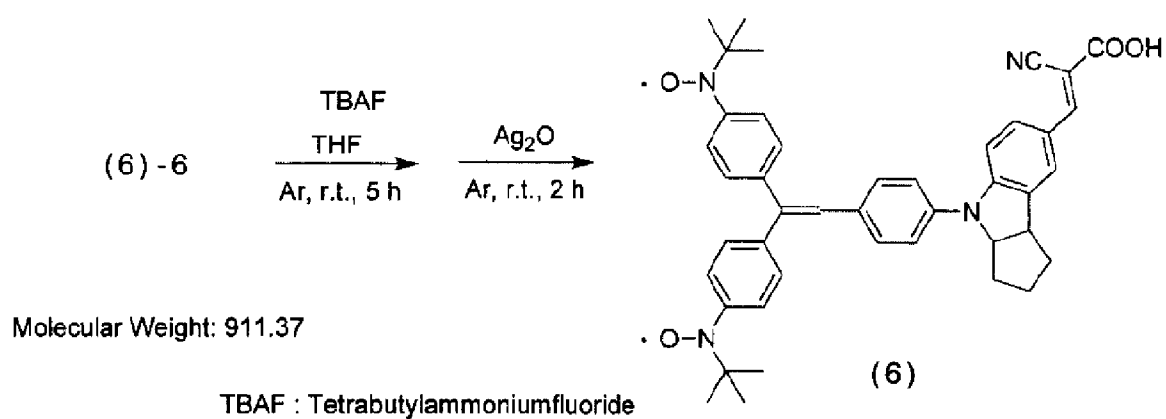
[図8]



←	(6) - 5	1 mmol (844 mg) 1eq
←	acetic acid	0.1 M (10 ml)
←	ammonium acetate	0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq
←	2-cyanoacetic acid	1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq
⌚	reflux, 3 h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率 80 - 90 %

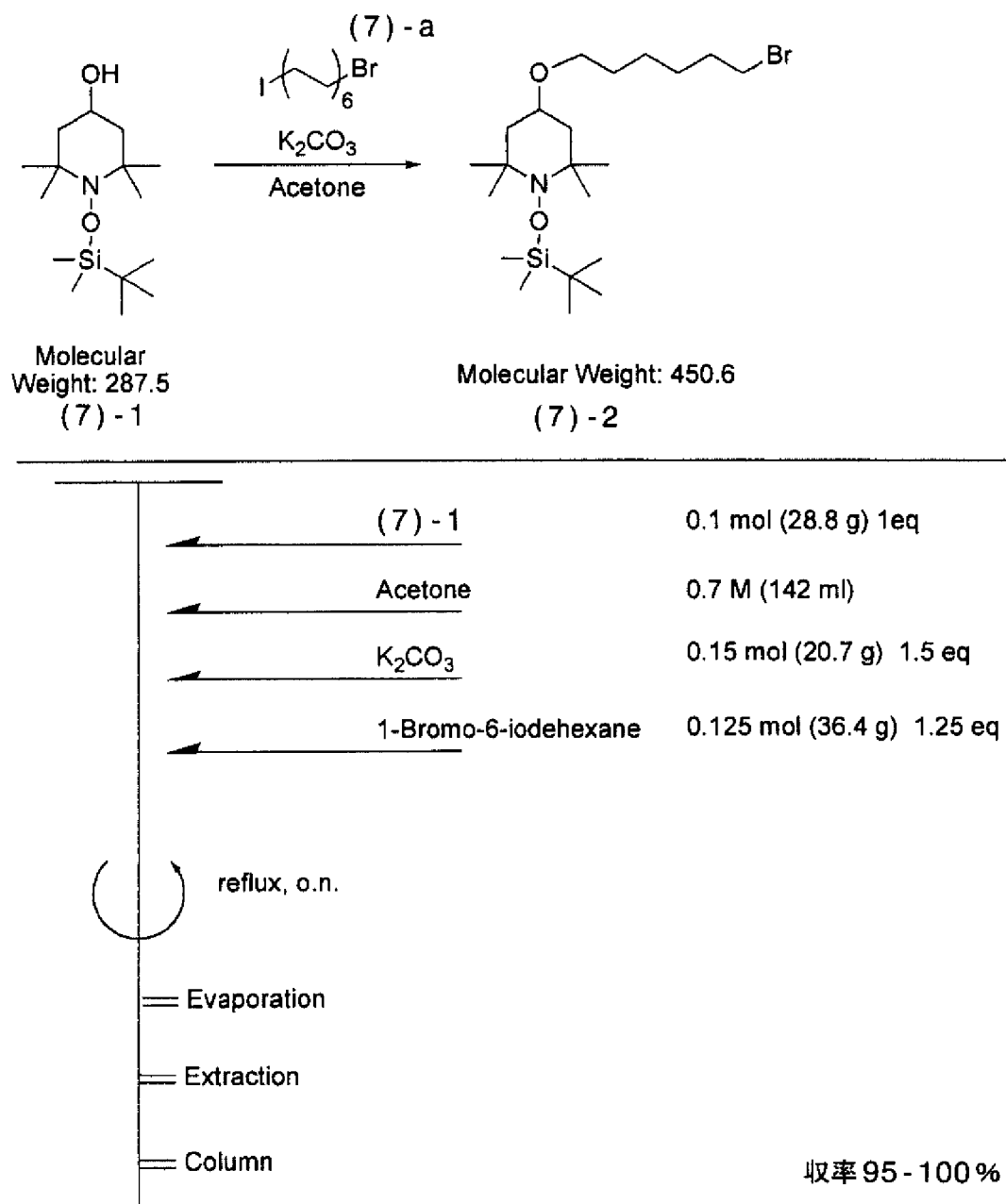
[図9]



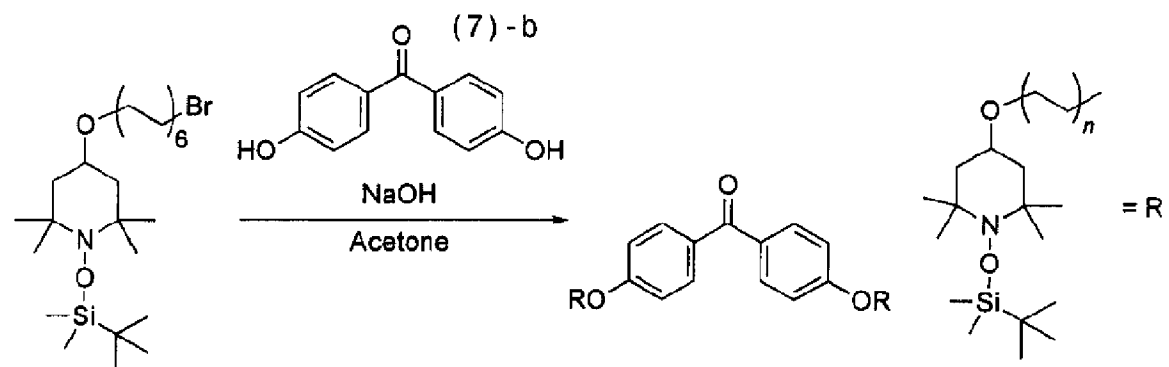
←	(6) - 6	1 mmol (911 mg) 1eq
←	THF	50 mM (20 ml)
←	TBAF	20 mmol (5.23 g) 20 eq
⌈	r.t., 5h	
←	Ag ₂ O	10 mol (2.31 g) 10 eq
⌈	r.t., 2 h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率 95 - 100 %

[図10]



[図11]



Molecular Weight: 450.6

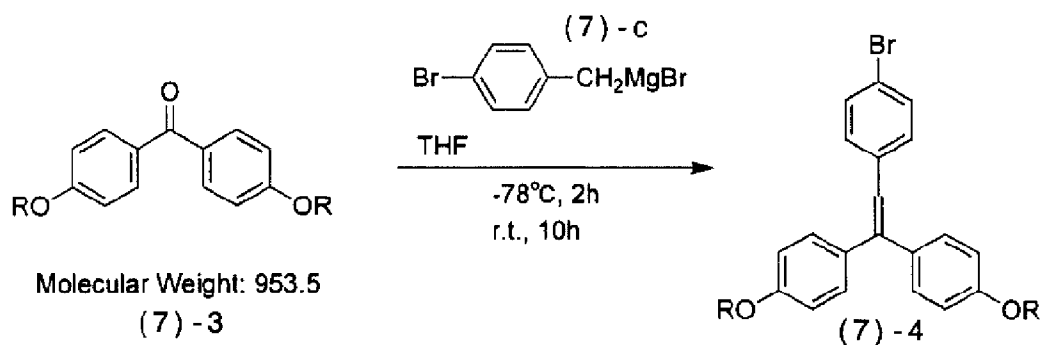
(7) - 2

(7) - 3

← (7) - 2	0.1 mol (45.1 g) 1eq
← Acetone	0.7 M (142 ml)
← NaOH	0.3 mol (41.4 g) 3 eq
← bis(4-hydroxyphenyl)methanone	0.04 mol (8.59 g) 0.4 eq
⌢ reflux, o.n.	
== Evaporation	
== Extraction	
== Column	

収率 95 - 100 %

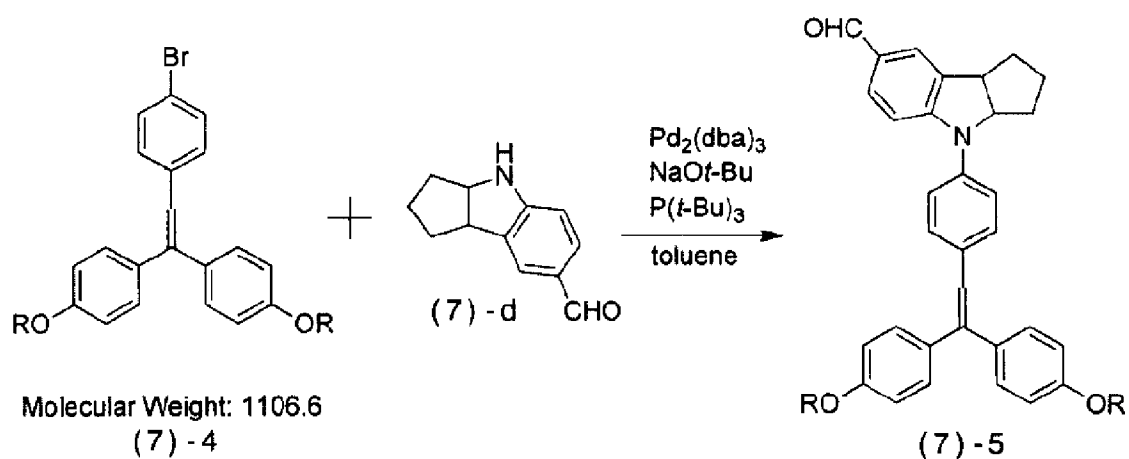
[図12]



	← (7) - 3	5 mmol (4.77g) 1eq
	← THF	0.3 M (16.7 ml)
⌚ -78°C		
	← Br--CH ₂ MgBr	15 mol (4.11 g) 1.5 eq
⌚ -78°C, 2h r.t., 10h		
	← saturated NHCl	2 ml
== Filtration		
== Evaporation		
	← Ether/THF	50ml/50ml
	← 10% HCl _{aq.}	20 ml
⌚ r.t., 10 min		
== Evaporation		
== Extraction		
== Column		

収率 50 - 60 %

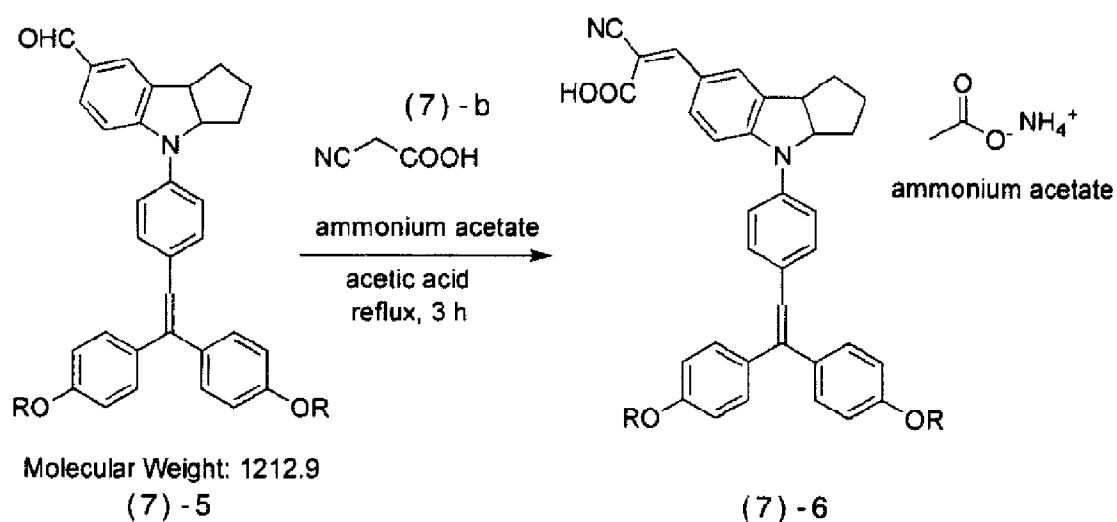
[図13]



←	(7) - 4	2 mmol (2.21 g) 1eq
←	toluene	0.3 M (6.7 ml)
←	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
←	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
←	$\text{P}(t\text{-Bu})_3$	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
←	1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopenta[b]indole-7-carbaldehyde	
		3 mol (562 mg) 1.5 eq
⤵	reflux, o.n.	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率 50 - 60 %

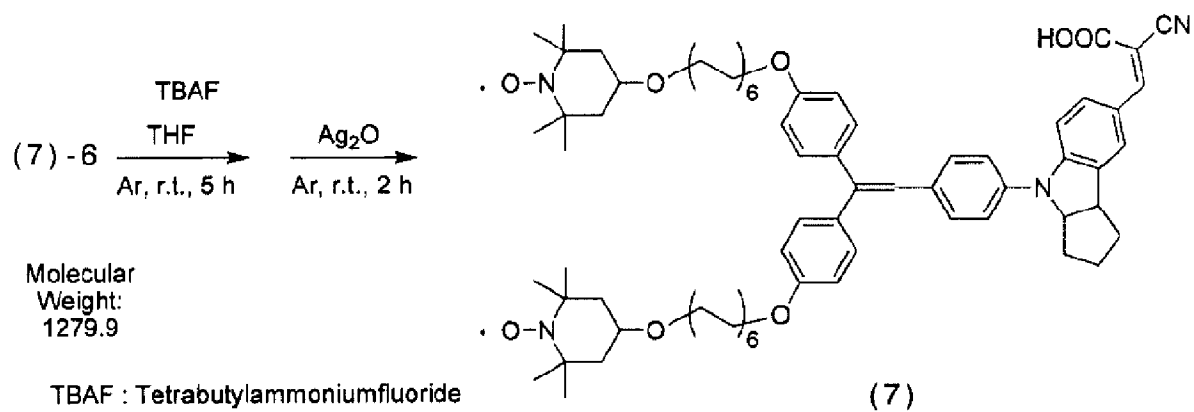
[図14]



←	(7) - 5	1 mmol (1.21 g) 1eq
←	acetic acid	0.1 M (10 ml)
←	ammonium acetate	0.33 mol (25.7 mg) 0.33 eq
←	2-cyanoacetic acid	1.1 mol (93.5 mg) 1.1 eq
⌚	reflux, 3 h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率80-90%

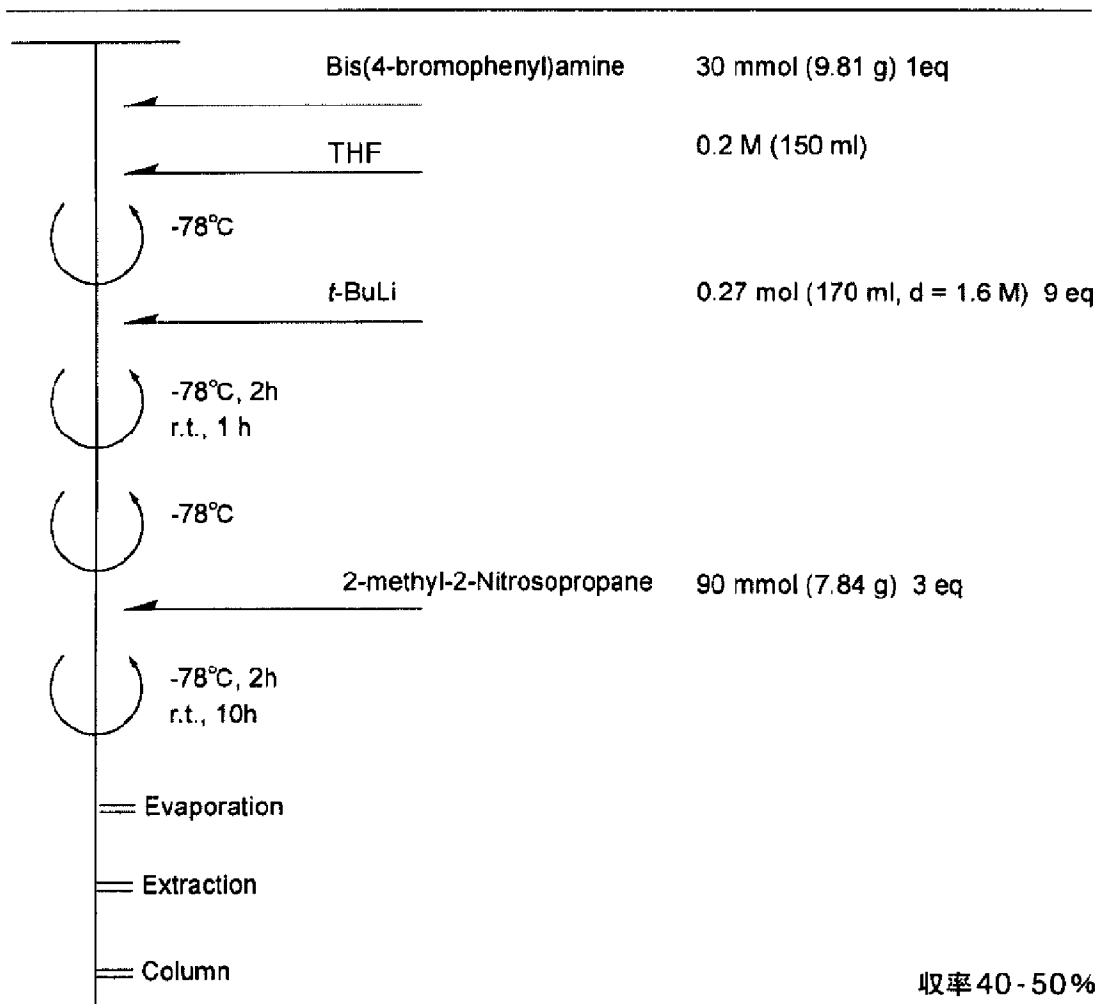
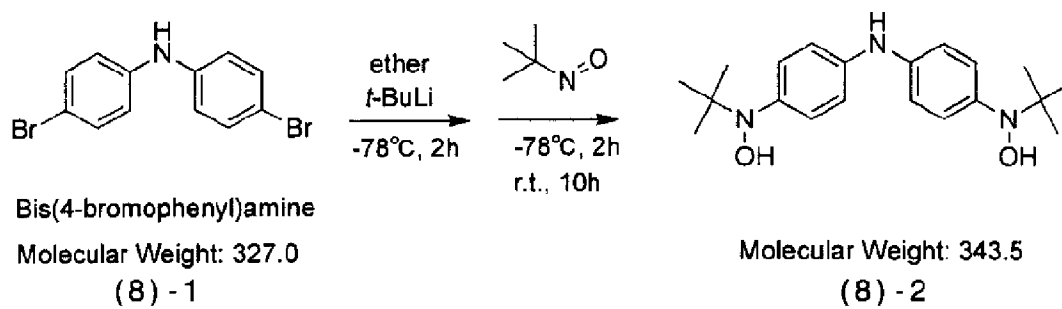
[図15]



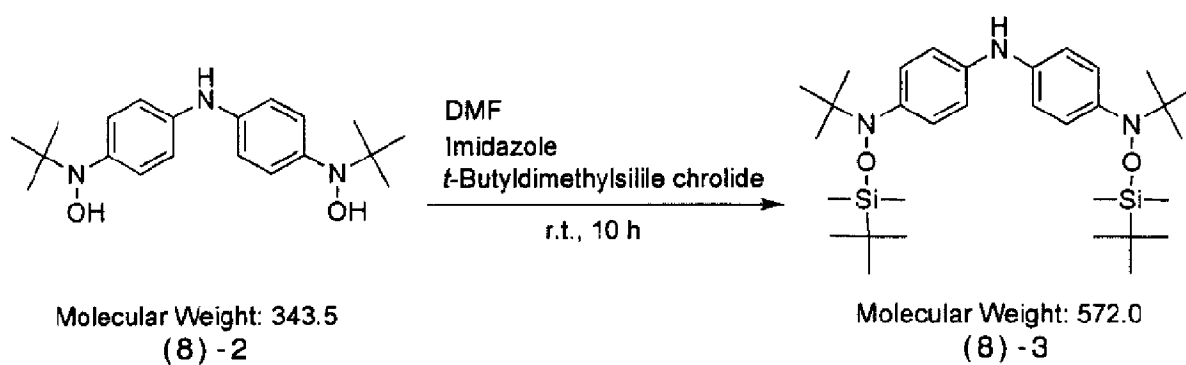
	(7) - 6	1 mmol (1.28 g) 1eq
	THF	50 mM (20 ml)
	TBAF	20 mmol (5.23 g) 20 eq
⤵	r.t., 5h	
	Ag ₂ O	10 mol (2.31 g) 10 eq
⤵	r.t., 2 h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率 95 - 100 %

[図16]



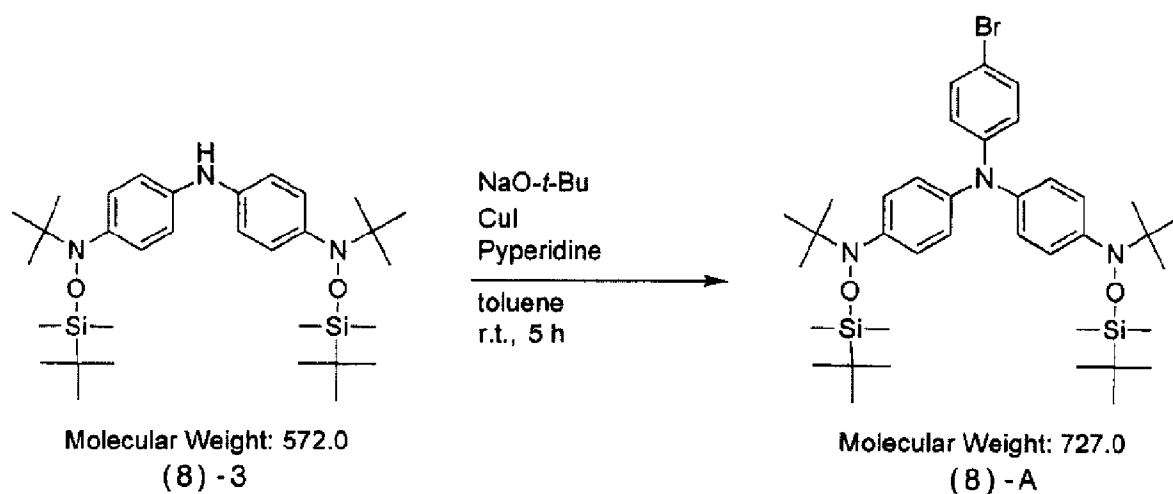
[図17]



(8) - 2	10 mmol (5.72 g) 1eq
DMF	0.7 M (14.3 ml)
Imidazole	30 mmol (2.10g) 3 eq
<i>t</i> -Butyldimethylsilyl chloride	12.5 mol (1.88 g) 1.25 eq
r.t., 10h	
Evaporation	
Extraction	
Column	

収率 80 - 90 %

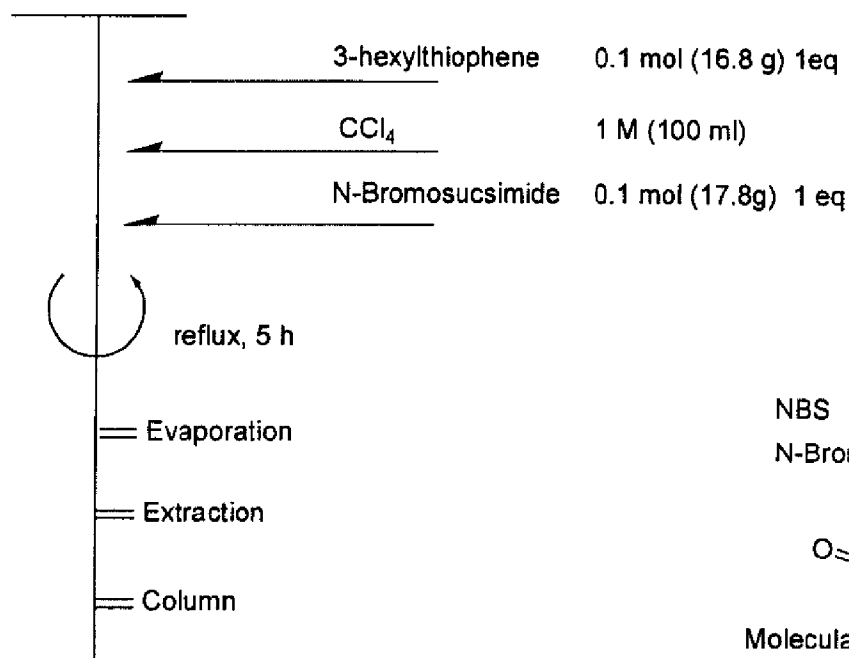
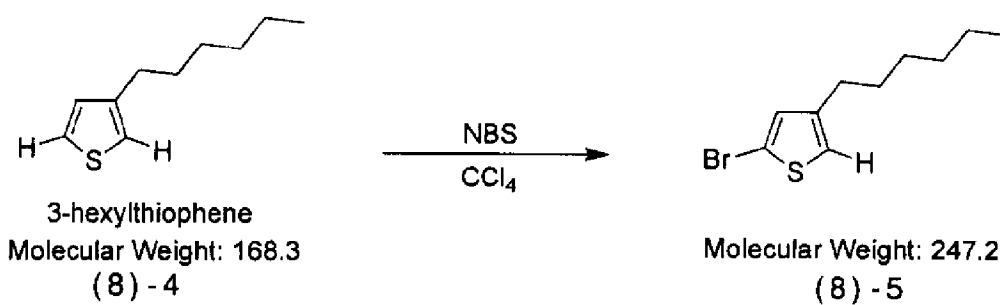
[図18]



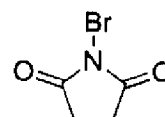
←	(8) - 3	10 mmol (5.72 g) 1eq
←	toluene	0.7 M (14.3 ml)
←	Cul	1 mmol (0.19 g) 0.1 eq
←	NaO- <i>t</i> -Bu	12.5 mol (1.20 g) 1.25 eq
←	piperidine	1.0 mol (85 mg) 0.01 eq
⌢	reflux, 5 h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率 50 - 60 %

[図19]



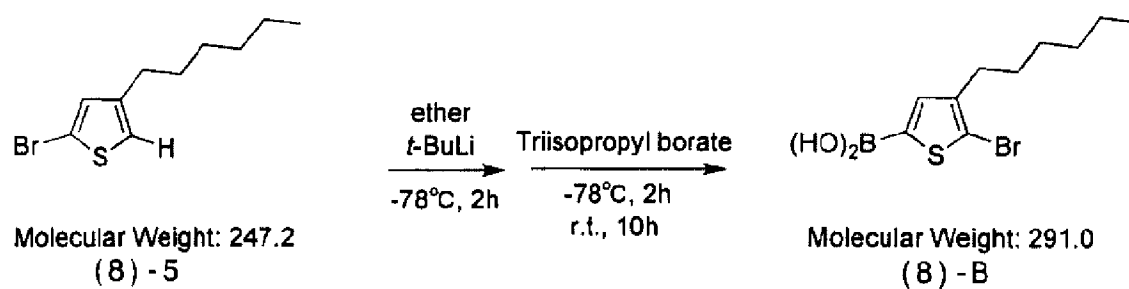
NBS
N-Bromosuccinimide



Molecular Weight: 178.0

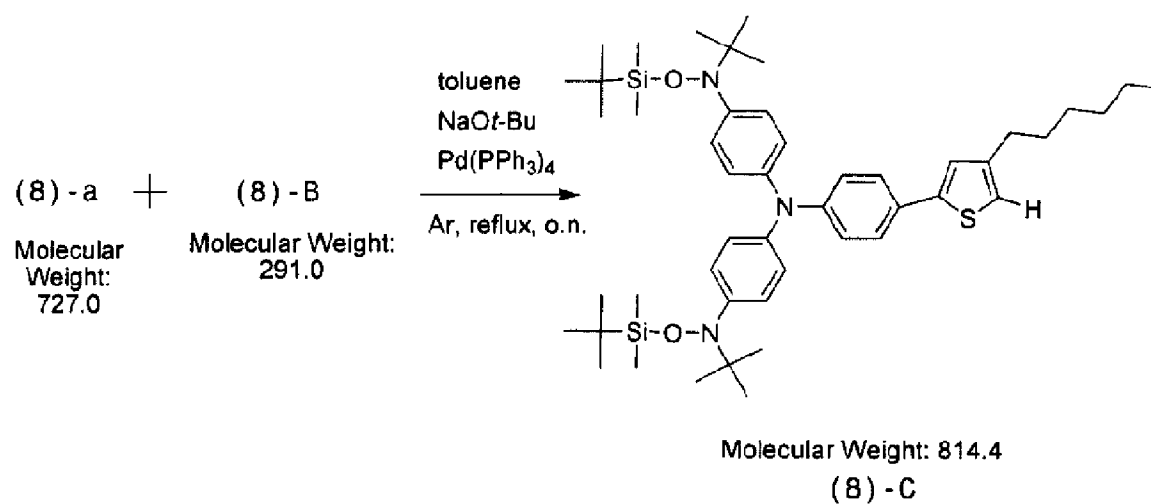
収率 50 - 60 %

[図20]



	(8) - 5 50 mmol (12.3 g) 1eq ether 0.4 M (125 ml) -78°C $t\text{-BuLi}$ 125 mmol (80 ml, d = 1.6 M) 2.5 eq -78°C, 2h r.t., 1 h -78°C Triisopropyl borate 75 mmol (14.1 g) 1.5 eq -78°C, 2h r.t., 10h == Evaporation == Extraction == Column	Triisopropyl borate Molecular Weight: 188.1 収率 40 - 50 %
---	---	---

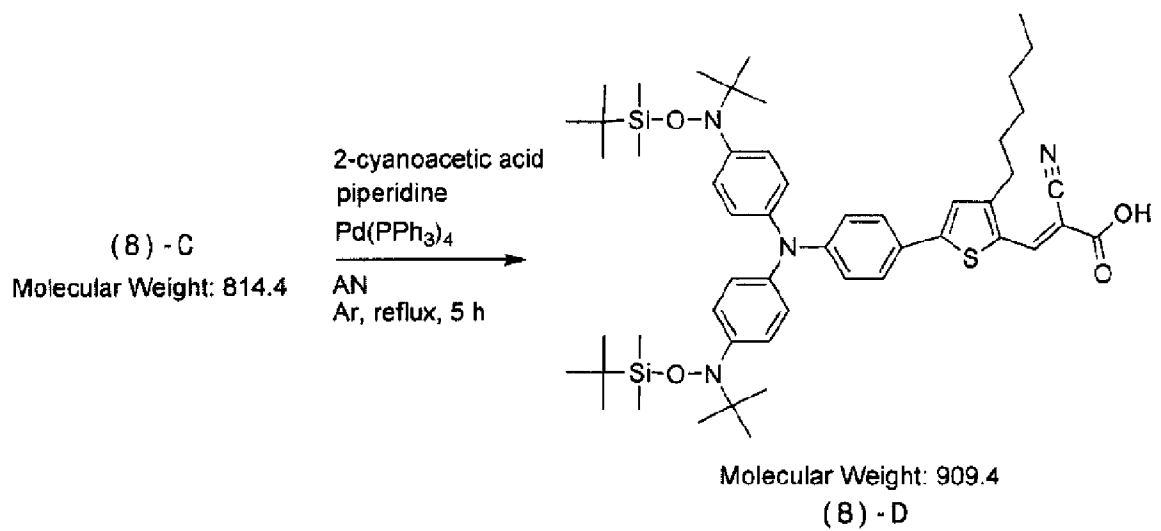
[図21]

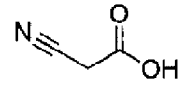
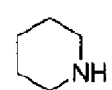


←	(8) - A	2 mmol (1.45 g) 1eq
←	(8) - B	3 mmol (0.873 g) 1.5 eq
←	toluene	0.3 M (6.7 ml)
←	Pd (PPh ₃) ₄	0.02 mol (18.0 mg) 0.01 eq
←	NaOt-Bu	3 mol (288 mg) 1.5 eq
←	P(<i>t</i> -Bu) ₃	0.06 mol (12 mg) 0.03 eq
⌢	reflux, o.n.	
≡	Evaporation	
≡	Extraction	
≡	Column	

収率 50 - 60 %

[図22]

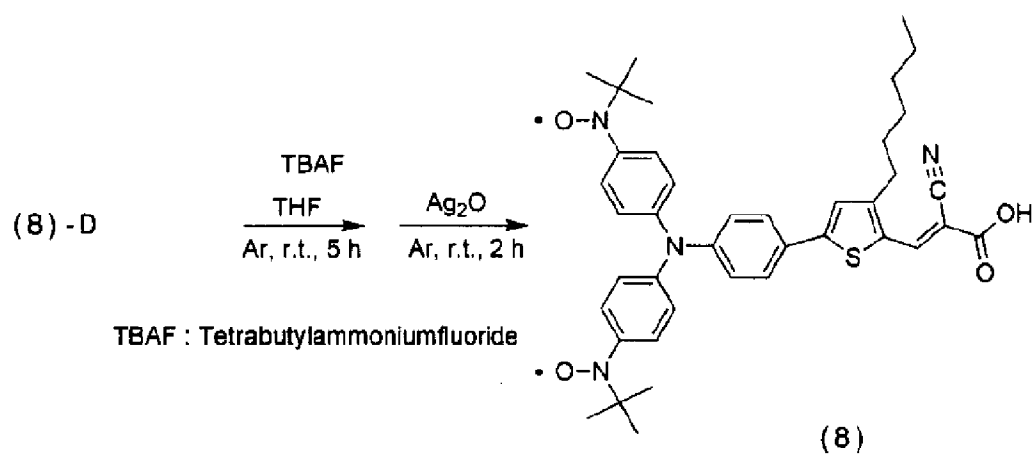


←	(8) - C	1 mmol (0.814 g) 1eq	
←	2-cyanoacetic acid	1.2 mmol (0.102 g) 1.2 eq	
←	AN	0.3 M (6.7 ml)	
←	$\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_4$	0.01 mmol (12.6 mg) 0.01 eq	
←	piperidine	0.03 mmol (2.5 mg) 0.03 eq	
			 2-cyanoacetic acid Molecular Weight: 85.1
			 piperidine Molecular Weight: 85.1
			Molecular Weight: 1262.0
			収率 80 - 90 %

reflux, 5 h, in Ar

= Evaporation
 = Extraction
 = Column

[図23]



←	(8) - D	1 mmol (909 mg) 1eq
←	THF	50 mM (20 ml)
←	TBAF	20 mmol (5.23 g) 20 eq
⌚	r.t., 5h	
←	Ag ₂ O	10 mol (2.31 g) 10 eq
⌚	r.t., 2 h	
==	Evaporation	
==	Extraction	
==	Column	

収率 95 - 100 %

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B69/00(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(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)

C09B69/00, C09B47/00, C09B57/00, C09B57/10, H01L31/04, H01M14/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J. Phys. Chem. A, 2002, Vol.106, p.4453-4467, compounds 1R·, 2R·, 3R·, 3'R·	1-3,7
X	J. Am. Chem. Soc., 1995, Vol.117, p.2049-2057, Chart 1	1-3,7
X	Tetrahedron Letters, 2006, Vol.47, p.5637-5640, compounds 6a to b, 7a to b	1-3,7
X	Journal of Magnetic Resonance, 1998, Vol.131, p.97-110, p.99, Chart	1-3,7
X	Journal of Magnetic Resonance, 1983, Vol.52, p.435-449, compounds I to XII	1-3,7
X	Journal of Magnetic Resonance, 1984, Vol.60, p.54-65, compounds III, IV, VII, VIII, IX, X	1-3,7

☒ 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
05 August, 2010 (05.08.10)

Date of mailing of the international search report
17 August, 2010 (17.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058662

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Japanese Journal of Polymer Science and Technology, 1980, vol.37, no.10, pages 635 to 640, compound (1)	1-3,7
X	JP 2007-262263 A (Fujifilm Corp.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraph [0029]; II-41; compounds B-3a to 3f (Family: none)	1-3,7
X	JP 2008-201912 A (Fujifilm Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; general formula (1); paragraphs [0009], [0014] (Family: none)	1-3,7
X	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, Vol.133, p.105-114, compound 3, fig. 2, page 109, left column, lines 2 to 8	1,4-7
X	Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, Vol.17, p.9-21, fig. 1, ZnP(CnV)4	1,4-7
X	Physical Chemistry Chemical Physics, 2005, Vol.7, p.4114-4125, Abstract, compound 2	1,4-7
X	J. Am. Chem. Soc., 2000, Vol.122, p.11480-11487, Abstract, compound 2	1,4-7
X	Molecular Physics, 2002, Vol.100, No.9, p.1459-1468, Abstract, Fig.1	1,4-7
A	JP 2009-21212 A (Panasonic Electric Works Co., Ltd., Waseda University), 29 January 2009 (29.01.2009), claims; formulae (1) to (5); fig. 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2003-100360 A (NEC Corp.), 04 April 2003 (04.04.2003), claims; formulae (6) to (9), (13) to (15); fig. 1 & US 2003/0062080 A1	1-7
A	JP 2009-81141 A (Sony Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims; fig. 1 to 6 & EP 1981118 A1 & WO 2007/088871 A1	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058662

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Documents 1-9 disclose a light absorbing compound that has a nitroxide radical moiety and a light absorbing moiety such as porphyrin.

Consequently, the invention of claims 1-3 and 7 related to "a light absorbing material having a structure represented by formula (1) wherein Y represents a nitroxide radical moiety and X represents a light absorbing moiety such as porphyrin" is not novel over the inventions disclosed by documents 1-9, and does not have a special technical feature.

The claims of this international application therefore contain the following five inventions having respective special technical features.

(Continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/058662

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

In this connection, the invention of claims 1-3 and 7 related to "a light absorbing material having a structure represented by formula (1) wherein Y represents a nitroxide radical moiety and X represents a light absorbing moiety such as porphyrin", which does not have a special technical feature, is considered to fall under invention group 1.

(Invention group 1) the invention of claims 1-3 and 7

(Invention group 2) the invention of a part of claims 4 and 5, which is related to a light absorbing material having a structure represented by formula (1) wherein Y represents a bipyridinium group or a substituted bipyridinium group

(Invention group 3) the invention of a part of claims 4 and 5, which is related to a light absorbing material having a structure represented by formula (1) wherein Y represents a galvinoxyl radical group or a substituted galvinoxyl radical group

(Invention group 4) the invention of a part of claims 4 and 6, which is related to a light absorbing material having a structure represented by formula (1) wherein X represents a structure of general formula (B)

(Invention group 5) the invention of a part of claims 4 and 6, which is related to a light absorbing material having a structure represented by formula (1) wherein X represents a structure of general formula (C)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C09B69/00(2006.01)i, C09B47/00(2006.01)i, C09B57/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i,
H01L31/04(2006.01)i, H01M14/00(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 (I P C))

Int.Cl. C09B69/00, C09B47/00, C09B57/00, C09B57/10, 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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

CA/REGISTRY (STN)

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
X	J. Phys. Chem. A, 2002, Vol.106, p.4453-4467, 化合物 1 R・、 2 R・、3 R・、3' R・	1 - 3, 7
X	J. Am. Chem. Soc., 1995, Vol.117, p.2049-2057, Chart1	1 - 3, 7
X	Tetrahedron Letters, 2006, Vol.47, p.5637-5640, 化合物 6 a ~ b、7 a ~ b	1 - 3, 7

☒ 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

0 5 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

岩井 好子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

4 1 6 0

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
X	Journal of Magnetic Resonance, 1998, Vol.131, p.97-110, p.99 Chart	1-3, 7
X	Journal of Magnetic Resonance, 1983, Vol.52, p.435-449, 化合物 I ~ X I I	1-3, 7
X	Journal of Magnetic Resonance, 1984, Vol.60, p.54-65, 化合物 I I I、I V、V I I、V I I I、I X、X	1-3, 7
X	高分子論文集, 1980, Vol.37, No.10, p.635-640, 化合物 (1)	1-3, 7
X	JP 2007-262263 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.11, 請求の範囲、段落【0029】、I I-41、化合物B-3a~3f (ファミリーなし)	1-3, 7
X	JP 2008-201912 A (富士フイルム株式会社) 2008.09.04, 請求の範囲、一般式 (1)、段落【0009】、【0014】 (ファミリーなし)	1-3, 7
X	Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000, Vol.133, p.105-114, 化合物3、図2、第109頁左欄第2~8行	1, 4-7
X	Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002, Vol.17, p.9-21, 図1、ZnP(CnV)4	1, 4-7
X	Physical Chemistry Chemical Physics, 2005, Vol.7, p.4114-4125, Abstract, 化合物2	1, 4-7
X	J. Am. Chem. Soc., 2000, Vol.122, p.11480-11487, Abstract, 化合物2	1, 4-7
X	Molecular Physics, 2002, Vol.100, No.9, p.1459-1468, Abstract, Fig.1	1, 4-7
A	JP 2009-21212 A (パナソニック電気株式会社、学校法人早稲田大学) 2009.01.29, 請求の範囲、式 (1) ~ (5)、図1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2003-100360 A (日本電気株式会社) 2003.04.04, 請求の範囲、式 (6) ~ (9)、(13) ~ (15) 図1 & US 2003/0062080 A1	1-7
A	JP 2009-81141 A (ソニー株式会社) 2009.04.16, 請求の範囲、図1-6 & EP 1981118 A1 & WO 2007/088871 A1	1-7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

文献1－9には、ニトロキシドラジカル部位と、ポルフィリン等の光吸収部位を有する光吸収化合物が記載されている。

したがって、請求項1－3、7<式(1)中、Yはニトロキシドラジカル部位、Xはポルフィリン等の光吸収部位である構造を有する光吸収材料>に係る発明は、文献1－9に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する5の発明が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1－3、7<式(1)中、Yはニトロキシドラジカル部位、Xはポルフィリン等の光吸収部位である構造を有する光吸収材料>に係る発明は、発明1に区分する。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

<第3ページの第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見のつづき>

(発明1) 請求項1-3、7に係る発明

(発明2) 請求項4-5において、式(1)中、Yが、ビピリジニウム基、置換基を有するビピリジニウム基である構造を有する光吸収材料に係る発明

(発明3) 請求項4-5において、式(1)中、Yが、ガルビノキシラジカル基、置換基を有するガルビノキシラジカル基である構造を有する光吸収材料に係る発明

(発明4) 請求項4、6において、式(1)中、Xが、一般式(B)である構造を有する光吸収材料に係る発明

(発明5) 請求項4、6において、式(1)中、Xが、一般式(C)である構造を有する光吸収材料に係る発明