

(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  
2014年8月21日(21.08.2014)



(10) 国際公開番号  
WO 2014/126072 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053102
- (22) 国際出願日: 2014年2月10日(10.02.2014)
- (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 2013-028447 2013年2月15日(15.02.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 川▲崎▼ 秀和(KAWASAKI, Hidekazu); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 三輪英也(MIWA, Hideya); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, JP, 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).

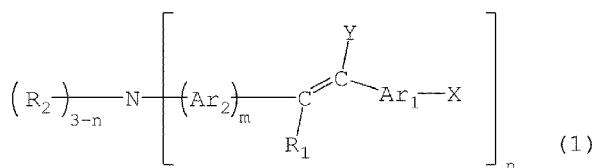
添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2014/126072 A1

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND SOLAR CELL COMPRISING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびこれを含む太陽電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photoelectric conversion element which has excellent photoelectric conversion efficiency. A photoelectric conversion element of the present invention comprises a base, a first electrode, a photoelectric conversion layer containing a semiconductor and a sensitizing dye, a charge transport layer, and a second electrode. This photoelectric conversion element is characterized in that the sensitizing dye is represented by general formula (1).

(57) 要約: 本発明は、光電変換効率に優れる光電変換素子を提供することを目的とする。本発明の光電変換素子は、基体、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、電荷輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子であって、前記増感色素は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：光電変換素子およびこれを含む太陽電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子およびこれを含む太陽電池に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、無限で有害物質を発生しない太陽光の利用が精力的に検討されている。このクリーンエネルギー源である太陽光の利用法としては、光起電力効果を利用した太陽電池への適用が挙げられる。光起電力効果とは、物質に光を照射することで起電力を発生させる現象であり、このような起電力を発生しうる物質を含む光電変換素子を用いることにより、光エネルギーを電気エネルギーへと変換することができる。太陽電池として実用化されているものは、主に単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン、テルル化カドミウム、およびセレン化インジウム銅等の無機材料を含む光電変換素子を用いた無機系太陽電池である。しかしながら、無機系太陽電池は、用いる無機材料が高い純度を有することを必要とするために製造工程が複雑となり、製造コストが高い等の欠点がある。

[0003] 上記無機系太陽電池の欠点を解決する方法として、光電変換素子に有機材料を利用する有機系太陽電池が提案されている。当該有機材料としては、例えば、p型有機半導体および仕事関数の小さい金属を接合させたショットキー型光電変換素子、p型有機半導体およびn型無機半導体、または、p型有機半導体および電子受容性有機化合物を接合させたヘテロ接合型光電変換素子等が挙げられる。これらの光電変換素子に含まれる前記有機半導体としては、クロロフィルおよびペリレン等の合成色素もしくは顔料、ポリアセチレン等の導電性高分子材料、またはこれらの複合材料等が用いられている。そして、これらの材料は、真空蒸着法、キャスト法、またはディッピング法等によって薄膜化され、太陽電池に適用される。しかしながら、有機系太陽電池は低コスト化および大面積化が可能となるものの、光電変換効率は1%以

下と低いことが問題となっていた。

[0004] このような背景のもと、スイスのグレッツェル博士らによって良好な特性を示す太陽電池が報告された。当該太陽電池は色素増感型太陽電池、より詳細には、ルテニウム錯体で分光増感された酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この太陽電池の利点としては、酸化チタン等の安価な金属化合物を半導体の原料とすることができるため、上述の無機材料のように高純度化する必要がないこと；ルテニウム錯体による色素増感効果により、利用可能な光の波長が可視光領域にまでわたっていること；が挙げられる。これによって、色素増感型太陽電池は、無機系太陽電池と比較すると製造コストが安価であり、可視光成分の多い太陽光エネルギーを有効に電気エネルギーに変換することが可能となる。

[0005] ところが、ルテニウムは地球上での存在量が極めて少なく、産出量は年間数トンである。したがって、ルテニウムを用いた色素増感型太陽電池の実用化には、ルテニウムが高価であること、供給量が不足する可能性があること等の問題があった。また、ルテニウム錯体は経時の安定性が低いため、太陽電池への適用には、耐久性の観点からも問題を有していた。そこで、ルテニウム錯体に代わる安価で大量供給可能な、耐久性を有する増感色素が求められていた。

[0006] このような背景から、ルテニウム錯体に代わる増感色素として、例えば、特許文献1には、フタロシアニン化合物を用いた湿式太陽電池が開示されている。特許文献1に記載のフタロシアニン化合物は、二酸化チタン表面（半導体）と強固な吸着結合状態を形成することができるため、太陽電池の耐久性を向上させることができる。しかしながら、特許文献1に記載のフタロシアニン化合物の吸収波長領域は狭く、幅広いスペクトルを有する太陽光を十分に吸収できない問題を有していた。

[0007] そこで、近年、複数の異なる増感色素を半導体に吸着させる方法が提案されている（例えば、特許文献2を参照）。当該方法によれば、複数の増感色素を適用することにより吸収波長領域は長波長化しうるものの、増感色素と

半導体との吸着力が弱く、十分な性能が得られなかった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0008] 特許文献1：特開平9-199744号公報

特許文献2：特開2006-185911号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 上述のように、これまでに報告されてきた光電変換素子は、増感色素の光吸収波長領域が狭いといった問題点を有していた。太陽電池への適用を考慮すると、幅広いスペクトルを有する太陽光を効率的に利用することができ、長期間使用可能な光電変換素子が求められていた。

[0010] そこで、本発明は、光電変換効率に優れる光電変換素子を提供することを目的とする。

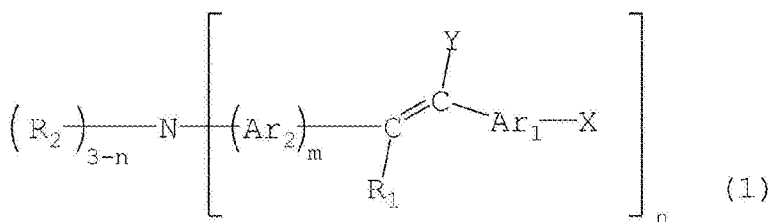
### 課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、特定の構造を有する増感色素を光電変換素子に適用することにより、光電変換素子の光電変換効率が有意に向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0012] すなわち、上記目的のうち少なくとも一つを実現するために、本発明の一側面を反映した光電変換素子は、基体、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、電荷輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子において、

前記増感色素が、下記一般式(1)：

[0013] [化1]



[0014] 式中、

$A r_1$ は、置換または非置換の2価の芳香族基または複素環基であり；

$X$ は、カルボン酸基 ( $-C(=O)(OH)$ )、スルホン酸基 ( $-S(=O)_2(OH)$ )、リン酸基 ( $-O-P(=O)(OH)_2$ )、またはホスフィン酸基 ( $-PR_a(=O)(OH)$ )、 $R_a$ は炭素数1~24のアルキル基)であり；

$Y$ は、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $-COR_b$ 、 $-COOR_b$ 、 $-S(=O)_2R_b$  (この際、 $R_b$ は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルキニル基、置換もしくは非置換の炭素数6~24のアリール基、置換もしくは非置換の1~24のアシル基、置換もしくは非置換の複素環基またはアミノ基)であり；

$R_1$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基を表わし；

$A r_2$ は、それぞれ独立して、2価の芳香環含有基または複素環含有基であり；

$m$ は、0以上の整数であり；

$R_2$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1~24のアルキル基、置換または非置換の炭素数3~24のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数2~24のアルケニル基、置換または非置換の炭素数2~24のアルキニル基、置換または非置換の炭素数6~24の炭化水素環含有基または置換または非置換の複素環含有基を表わし；

$n$ は、2または3であり；

炭素-炭素二重結合は、 $A r_1$ および $A r_2$ が、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい；

で表される。

### 図面の簡単な説明

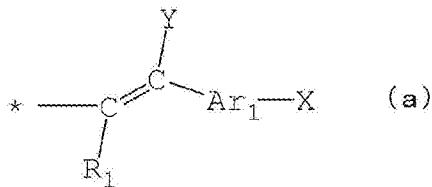
[0015] [図1]本発明の一実施形態に係る光電変換素子を模式的に表す断面図である。

図1において、1は基体を；2は第一電極を；3はバリア層を；4は増感色素を；5は半導体を；6は光電変換層を；7は電荷輸送層を；8は第二電極を；9は太陽光を；および10は光電変換素子を、それぞれ、示す。

### 発明を実施するための形態

[0016] 本発明に係る光電変換素子は、基体、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、電荷輸送層、ならびに第二電極を含み、前記増感色素が、上記一般式(1)で表される化合物を含むことに特徴を有する。すなわち、本発明では増感色素として、上記一般式(1)で表されるように、下記部分構造(a)：

[0017] [化2]



[0018] を有する増感色素を使用することで、高い光電変換効率を達成できる。このような効果を奏するメカニズムは明らかではないが、以下のように推測できる。なお、本発明は、下記推測によって限定されるものではない。

[0019] 一般式(1)の化合物において、Ar<sub>1</sub>が存在することで、酸化物半導体への吸着部位であるX近傍の立体的な反発が軽減されるため、半導体への色素吸着量を増加させることができる。また、酸化物半導体への電荷注入部位として考えられるXおよびYが、Yはドナー部(第三級アミン骨格部位)により近い位置に配置され、Xはドナー部(第三級アミン骨格部位)からの共役の末端付近の位置に配置されている。すなわち、XとYとが離れて存在することにより、確実に酸化物半導体への電荷注入ができるようになり変換効率が向上する。また、Ar<sub>1</sub>の存在により共役長が伸び、共鳴安定性が向上し、耐久安定性が向上する。したがって、化学式(1)で表される特定の構造を有する増感色素を用いてなる光電変換素子は、光電変換効率に優れるものと考えられる。

[0020] したがって、本発明により、光電変換効率に優れる光電変換素子、および

太陽電池を提供することができる。

[0021] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

[0022] [光電変換素子]

本発明の光電変換素子について、図1を参照しながら説明する。図1は、本発明の一実施形態に係る光電変換素子を模式的に表す断面図である。図1に示すように、光電変換素子10は、基体1、第一電極2、バリア層3、光電変換層6、電荷輸送層7、および第二電極8が順次積層されてなる構成を有する。ここで、光電変換層6は、半導体5および増感色素4を含有する。図1に示されるように、第一電極2と光電変換層6との間には、短絡防止、封止などの目的で、バリア層3を有することが好ましい。なお、図1中では、太陽光は、図下方の矢印9の方向から入っているが、本発明は当該形態に限定されず、図上方から太陽光が入射してもよい。

[0023] 次に、本発明に係る光電変換素子の製造方法の好ましい実施形態について説明する。まず、第一電極2を形成した基体1上に、バリア層3を形成した後、バリア層3上に半導体5からなる半導体層を形成し、その半導体表面に増感色素4を吸着させて光電変換層6を形成する。その後、光電変換層6の上に電荷輸送層7を形成する。この際、電荷輸送層7は、増感色素4を担持した半導体5からなる光電変換層6に侵入し、かつ、その上に存在している。そして、電荷輸送層7の上に第二電極8を形成する。第一電極2および第二電極8に端子を付けることにより電流を取り出すことができる。

[0024] 以下、本発明の光電変換素子の各部材について説明する。

[0025] [基体]

基体は、電極を塗布方式で形成する場合における、塗布液の被塗布部材としての役割を有する。基体側から光が入射する場合、基体はこの光を透過させることが可能な、すなわち、光電変換すべき光の波長に対して透明な部材であることが好ましい。具体的には、光電変換効率の観点から、光透過率が10%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、80%~100%であることが特に好ましい。なお、本明細書において、「

光透過率」とは、JIS K 7361-1:1997 (ISO 13468-1:1996に対応)の「プラスチック-透明材料の全光線透過率の試験方法」に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率を意味するものとする。

[0026] 基体としては、その材料、形状、構造、厚み、硬度等については公知のものの中から適宜選択することができるが、上記のように高い光透過性を有していることが好ましい。

[0027] 基体の材料としては、剛性を有する基体、および可撓性を有する基体を用いることができる。剛性を有する基体と可撓性を有する基体を組み合わせて用いてもよい。

[0028] 剛性を有する基体としては、特に制限されず、公知のものを用いることができる。具体的には、ガラス板およびアクリル板が挙げられる。これらのうち、耐熱性の観点からガラス板を用いることが好ましい。剛性を有する基体の厚さは、特に制限されないが、0.1~100mmが好ましく、0.5~10mmがより好ましい。

[0029] 一方、可撓性を有する基体としては、特に制限されず、公知のものを用いることができる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート、変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム；ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン、環状オレフィン等のポリオレフィン類樹脂フィルム；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム；ポリビニルブチラール (PVB) 等のポリビニルアセタール樹脂フィルム；ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂フィルム；ポリスルホン (PSF) 樹脂フィルム；ポリエーテルスルホン (PES) 樹脂フィルム；ポリカーボネート (PC) 樹脂フィルム；ポリアミド樹脂フィルム；ポリイミド樹脂フィルム；アクリル樹脂フィルム；トリアセチルセルロース (TAC) 樹脂フィルムが挙げられる。特に、太陽光エネルギーを利用することを考慮し、可視領域の波長 (400~700nm) における透過率が80%以上である樹脂フィルムを基体として用い



ることが好ましい。当該樹脂フィルムとしては、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、およびポリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらのうち、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを用いることが好ましい。なお、可撓性を有する基体の厚さは、特に制限されないが、 $1\sim 1000\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\sim 100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

[0030] 上記基体には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理や易接着層を設けてもよい。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理により表面処理を行うことができる。また、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、およびエポキシ系共重合体等を易接着層として使用することができる。

[0031] [第一電極]

第一電極は、基体と光電変換層との間に配置される。ここで、第一電極は、基体の光入射方向に対して反対側となる一方の面上に設けられる。第一電極は、光電変換効率の観点から、光透過率が10%以上であることが好ましく、50%以上であることがより好ましく、80%~100%であることが特に好ましい。

[0032] 第一電極を構成する材料としては、特に制限されず、公知の材料が使用できる。例えば、金属およびその酸化物、並びにSn、Sb、FおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種を含む複合（ドーパ）材料を用いることができる。前記金属としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、およびインジウム等が挙げられ、金属酸化物としては、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、CTO系（ $\text{CdSnO}_3$ 、 $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ 、 $\text{CdSnO}_4$ ）、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、および $\text{CdIn}_2\text{O}_4$ 等が挙げられ、複合（ドーパ）材料としては、Sn

をドーピングした $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)、Sbをドーピングした $\text{SnO}_2$ 、Fをドーピングした $\text{SnO}_2$  (FTO) 等が挙げられる。これらのうち、金属として好ましくは、銀が挙げられ、光透過性を持たせるために、開口部を持つグリッドパターンニングされた膜、あるいは微粒子やナノワイヤーを分散し塗布した膜が好ましく用いられる。また、金属酸化物として好ましくは、上記の金属酸化物に、Sn、Sb、FおよびAlから選ばれる1種または2種以上を添加した複合(ドーピング)材料が挙げられる。より好ましくは、Snをドーピングした $\text{In}_2\text{O}_3$  (ITO)、Sbをドーピングした $\text{SnO}_2$ 、Fをドーピングした $\text{SnO}_2$  (FTO) 等の導電性金属酸化物が好ましく用いられ、耐熱性の点からFTOが最も好ましい。

[0033] 第一電極を形成する材料の基体への塗布量は、特に制限されないが、基体 $1\text{m}^2$ 当たり、 $1\sim 100\text{g}$ 程度であることが好ましい。なお、本明細書では、基体とその上に形成された第一電極との積層体を「導電性支持体」とも称する。

[0034] 導電性支持体の膜厚としては、特に制限されないが、 $0.1\text{mm}\sim 5\text{mm}$ であることが好ましい。導電性支持体の表面抵抗値としては、可能な限り低い値であることが好ましい。具体的には、表面抵抗値が $500\Omega/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $10\Omega/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましい。なお、導電性支持体の表面抵抗の下限は、可能な限り低いことが好ましいため、特に規定する必要はないが、 $0.01\Omega/\text{cm}^2$ 以上であれば十分である。導電性支持体の光透過率の好ましい範囲は、上記基板の光透過率の好ましい範囲と同様である。

[0035] [バリア層]

本発明の光電変換素子は、短絡防止手段として、膜状(層状)をなし、第一電極と半導体層との間に位置するバリア層を有することが好ましい。

[0036] バリア層の構成材料としては、特に限定されないが、例えば、亜鉛、ニオブ、スズ、チタン、バナジウム、インジウム、タングステン、タンタル、ジルコニウム、モリブデン、マンガン、鉄、銅、ニッケル、イリジウム、ロジ

ウム、クロム、ルテニウムまたはその酸化物、また、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、ニオブ酸ストロンチウムのようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、CdS、CdSe、TiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC、BNのような各種金属化合物等の1種または2種以上の組み合わせなどが挙げられる。

[0037] 特に電荷輸送層がp型半導体の場合、バリア層に金属を使用する場合には電荷輸送層よりも仕事関数の値が小さく、ショットキー型の接触をするものを用いることが好ましい。また、バリア層に金属酸化物を用いる場合には、透明導電層とオーミックに接触し、かつ伝導帯のエネルギー準位が半導体層（光電変換層）よりも低いところにあるものを使用することが好ましい。このとき、酸化物を選択することで半導体層（光電変換層）からバリア層への電子移動効率を向上させることもできる。この中でも、半導体層（光電変換層）と同等の電気伝導性を有するものであるのが好ましく、特に、酸化チタンを主とするものがより好ましい。

[0038] バリア層の構造は特に制限されないが、光電変換層と同様に、多孔質構造膜であることが好ましい。ただし、バリア層の空孔率は半導体層（光電変換層）の空孔率よりも小さいことが好ましい。具体的には、バリア層の空孔率をC〔体積％〕とし、半導体層の空孔率をD〔体積％〕としたとき、D/Cが、例えば、1.1以上程度であるのが好ましく、5以上程度であるのがより好ましく、10以上程度であるのがさらに好ましい。ここで、D/Cの上限は、可能な限り大きいことが好ましいため、特に規定する必要はないが、通常、1000以下程度である。これにより、バリア層と半導体層とは、それぞれ、それらの機能をより好適に発揮することができる。

[0039] より具体的には、バリア層の空孔率Cとしては、例えば、20体積％以下程度であるのが好ましく、5体積％以下程度であるのがより好ましく、2体積％以下程度であるのがさらに好ましい。すなわち、バリア層は、緻密層であるのが好ましい。これにより、前記効果をより向上することができる。こ

ここで、バリア層の空孔率Cの下限は、可能な限り小さいことが好ましいため、特に規定する必要はないが、通常、0.05体積%以上程度である。

[0040] バリア層の平均厚さ（膜厚）としては、例えば、0.01～10 $\mu$ m程度であるのが好ましく、0.03～7 $\mu$ m程度であるのがより好ましい。これにより、前記効果をより向上することができる。

[0041] [光電変換層]

光電変換層は、光起電力効果を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する機能を有する。本発明において、光電変換層は半導体および増感色素を必須に含む。より詳しくは、当該光電変換層は、半導体を含有する半導体層に増感色素が担持された構成を有する。

[0042] (半導体)

半導体層に用いられる半導体の材料としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体、周期表（元素周期表ともいう）の第3族～第5族、第13族～第15族系の元素を有する化合物、金属のカルコゲニド（例えば、酸化物、硫化物、セレン化物等）、金属窒化物等が使用されうる。金属のカルコゲニドの具体例としては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、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、またはタンタルの酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物；カドミウムまたは鉛のセレン化物；カドミウムのテルル化物等が挙げられる。また、その他の半導体の材料としては、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウムーヒ素または銅ーインジウムのセレン化物；銅ーインジウムの硫化物；チタンの窒化物等が挙げられる。より詳細には、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CdS$ 、 $ZnS$ 、 $PbS$ 、 $Bi_2S_3$ 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 $GaP$ 、 $InP$ 、 $GaAs$ 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 $Ti_3N_4$ 等が挙げられる。これらのうち、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CdS$ 、または $PbS$ を用いることが好ましく、 $TiO_2$ または $Nb_2O_5$ を用いることがより好ましく、 $TiO_2$ （酸化チタ

ン)を用いることが特に好ましい。これらの材料は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせた形態としては、例えば、酸化チタン半導体に20質量%の窒化チタン( $Ti_3N_4$ )を混合する形態、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 15 (1999)に記載の酸化亜鉛/酸化スズの複合の形態等が挙げられる。なお、金属酸化物または金属硫化物に、その他の半導体材料を組み合わせ使用する場合には、当該その他の半導体材料の添加量は、本発明による効果を阻害しない程度であれば特に制限されないが、金属酸化物または金属硫化物半導体に対する重量比が0%を超えて30%以下であることが好ましい。なお、上記他の半導体材料は、単独で使用されてもまたは2種以上の半導体を併用して用いてもよい。

[0043] 半導体の形状としては、特に制限されず、球状、柱状、管状等の任意の形状を有しうる。半導体の大きさもまた、特に制限されず、例えば、半導体が球状である場合には、半導体の平均粒径が1~5000nmであることが好ましく、2~500nmであることがより好ましい。なお、上記半導体の「平均粒径」とは、100個以上のサンプルを電子顕微鏡で観察したときの1次粒子直径の平均粒径(1次平均粒径)を意味する。

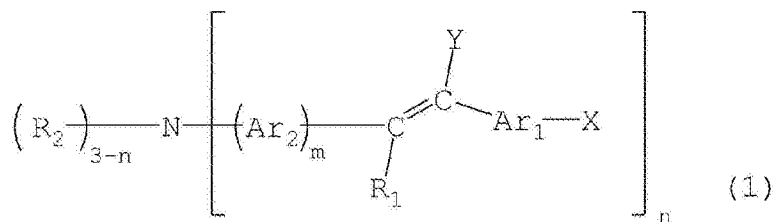
[0044] 上記半導体は、有機塩基を用いて表面処理してもよい。表面処理に用いられる有機塩基としては、特に制限はなく、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン、キノリン、ペペリジン、アミジン等が挙げられる。これらのうち、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンを用いて表面処理することが好ましい。表面処理方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、当該方法は、当業者が必要に応じて適宜変更することができる。例えば、有機塩基が液体の場合はそのまま、固体の場合は有機溶媒に溶解した溶液(有機塩基溶液)を準備し、本発明に係る半導体を上記液体有機塩基または有機塩基溶液に0~80℃で1分~24時間浸漬することで、半導体の表面処理を実施できる。

## [0045] (増感色素)

増感色素は、光照射時、光励起され起電力を生じる機能を有する。当該増感色素は、後述の半導体の増感処理により半導体に担持される。本発明では、増感色素として、下記化学式(1)で表される化合物を用いることを特徴とする。本発明の一般式(1)の化合物は、 $Ar_1$ が存在することで、酸化物半導体への吸着部位であるX近傍の立体的な反発が軽減され、半導体への色素吸着量を増加させることができる。また、酸化物半導体への電荷注入部位として考えられるXおよびYが、 $Ar_1$ の存在により距離が離れ、酸化物半導体への電荷注入が効率的にできるようになり変換効率が向上する。また、 $Ar_1$ の存在により共役長が伸び、共鳴安定性が向上し、耐久安定性が向上する。したがって、 $Ar_1$ が存在する一般式(1)の増感色素を用いることで、光電変換効率を発揮できる光電変換素子とすることができるものと考えられる。なお、本発明は、上記メカニズムに限定されるものではない。

[0046] 前記増感色素は、下記一般式(1)で表される。

[0047] [化3]



[0048] 式(1)中、 $Ar_1$ は、置換または非置換の2価の芳香族基または複素環基であり；Xは、カルボン酸基( $-C(=O)(OH)$ )、スルホン酸基( $-S(=O)_2(OH)$ )、リン酸基( $-O-P(=O)(OH)_2$ )、またはホスフィン酸基( $-PR_a(=O)(OH)$ )、 $R_a$ は炭素数1~24のアルキル基)であり；Yは、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $-COR_b$ 、 $-COOR_b$ 、 $-S(=O)_2R_b$ (この際、 $R_b$ は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルキニル基、置換もしくは非置換の炭素数6~24のアリール基、置換もしくは非置換の1~

24のアシル基、置換もしくは非置換の複素環基またはアミノ基)であり； $R_1$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～24のアルキル基を表わし； $A r_2$ は、それぞれ独立して、2価の芳香環含有基または複素環含有基であり； $m$ は、0以上の整数であり； $R_2$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換または非置換の炭素数3～24のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数2～24のアルケニル基、置換または非置換の炭素数2～24のアルキニル基、置換または非置換の炭素数6～24の炭化水素環含有基または置換または非置換の複素環含有基を表わし； $n$ は、2または3であり；炭素-炭素二重結合は、 $A r_1$ および $A r_2$ が、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい。

[0049] 式(1)中、 $A r_1$ は、置換または非置換の2価の芳香族基または複素環基である。

[0050] ここで、2価の芳香族基としては、炭素原子および水素原子から構成されるものである。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から導かれるものである。

[0051] 2価の複素環基としては、炭素原子および水素原子、並びに窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択される1以上のヘテロ原子から構成されるものであれば、特に制限されない。具体的には、チオフェン環、ジチエノチオフェン環、シクロペンタジチオフェン環、フェニルチオフェン環、ジフェニルチオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、ピロール環、フラン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、クマリン環(例えば、3,4-ジヒドロクマリン)、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ローダニン環、ピラゾロン環、イミダゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、フルオレン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾ(c)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、ベンズイソキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インドール環、フタラジン環、シ

ナノリン環、キナゾリン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルボリン環（カルボリンの任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったもの）、1,10-フェナントロリン環、キノン環、ローダニン環、ジローダニン環、チオヒダントイン環、ピラゾロン環、ピラゾリン環から導かれるものである。これらの芳香族環を複数組み合わせ用いてもよく、例えば、フェニルピリジン（例えば、4-フェニルピリジン）、スチリルチオフェン（例えば、2-スチリルチオフェン）、2-(9H-フルオレン-2-イル)チオフェン、2-フェニルベンゾ[b]チオフェン、フェニルビチオフェン環、(1,1-ジフェニル-4-フェニル)-1,3-ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ジブタジエン、4-(フェニルメチレン)-2,5-シクロヘキサジエン、フェニルジチエノチオフェン環由来の基などがある。

[0052] これらの2価の芳香族環および複素環基は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、各々置換もしくは未置換の、炭素原子数1~24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基）、アルコキシアルキル基（例えば、メトキシエチル基等）、炭素数1~18のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基）、複素環基（例えば、モルホニル基、フラニル基等）等がある。なお、上記において、同一の置換基で置換されることはない。すなわち、置換のアルキル基は、アルキル基で置換されることはない。また、上記置換基は、相互に



連結して環を形成してもよい。すなわち、 $A r_1$ は、2個メトキシ基で相互に連結した形態で置換されたチオフェン環である、3, 4-エチレンジオキシチオフェン由来の2価の複素環基であってもよい。

[0053]  $A r_1$ は、これらのうち、ベンゼン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環由来の基であることが好ましく、ベンゼン環、チオフェン環由来の基であることがより好ましく、チオフェン環由来の基であることが特に好ましい。

[0054] 式(1)中、 $X$ は、カルボン酸基( $-C(=O)(OH)$ )、スルホン酸基( $-S(=O)_2(OH)$ )、リン酸基( $-O-P(=O)(OH)_2$ )、ホスフィン酸基( $-PR_a(=O)(OH)$ )、 $R_a$ は炭素数1~24のアルキル基である)である。これらのうち、 $X$ は、カルボン酸基、リン酸基であることが好ましく、カルボン酸基であることがより好ましい。

[0055] また、式(1)中、 $Y$ は、シアノ基(CN基)、ニトロ基( $NO_2$ 基)、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、 $-COR_b$ 、 $-COOR_b$ 、 $-S(=O)_2R_b$ である。ここで、 $R_b$ は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルキニル基、置換もしくは非置換の炭素数6~24のアリール基、置換もしくは非置換の1~24のアシル基、置換もしくは非置換の複素環基またはアミノ基である。

[0056] ここで、炭素数1~24のアルキル基としては、直鎖または分岐状のどちらであってもよく、特に制限されないが、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1, 2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1, 3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1, 2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1, 4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシ

ル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-t-ブチル-2-メチルプロピル基、n-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ウンデシル基、1-メチルデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基、n-ヘンエイコシル基、n-ドコシル基、n-トリコシル基、n-テトラコシル基などが挙げられる。これらのうち、炭素数1~8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、n-ヘキシル基、n-オクタデシル基がより好ましい。

[0057] また、炭素数2~24のアルケニル基としては、直鎖または分岐状のどちらであってもよく、特に制限されないが、例えば、ビニル基、アリル基、1-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、3-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、5-ヘプテニル基、1-オクテニル基、3-オクテニル基、5-オクテニル基などが挙げられる。これらのうち、炭素数2~18の直鎖もしくは分岐状のアルケニル基が好ましく、1-プロペニル基がより好ましい。

[0058] 炭素数2~24のアルキニル基としては、直鎖または分岐状のどちらであってもよく、特に制限されないが、例えば、アセチレニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、1-ペンテチル基、2-ペンテチル基、3-ペンテチル基、1-ヘキシニル基、2-ヘキシニル基、3-ヘキシニル基、1-ヘプチニル基、2-ヘプチニル基、5-ヘプチニル基、1-オクチニル基、3-オクチニル基、5-オクチニル基などが挙げられる。

[0059] 炭素数6~24のアリール基としては、特に制限されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピ

レニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、フェナンスリル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ビフェニル基、フルオレニル基が好ましく、フェニル基、フルオレニル基がより好ましい。

[0060] 炭素数 1～24 のアシル基としては、直鎖または分岐状のどちらであってもよく、特に制限されないが、例えば、ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基などが挙げられる。これらのうち、炭素数 2～18 の直鎖もしくは分岐状のアシル基が好ましく、アセチル基がより好ましい。

[0061] 複素環基としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択されるヘテロ原子を 1～3 個含む、飽和または不飽和の環式化合物から誘導される 1 価の基が挙げられる。具体的には、以下に制限されないが、モルホルル基、オキサゾリジル基、フラニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジル基、イミダゾリル基、イミダゾリジル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等）、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基（カルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

[0062] アミノ基としては、特に制限されないが、例えば、アミノ基 ( $-NH_2$ )、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基などが挙げられる。

[0063] これらのうち、Y は、シアノ基、ニトロ基、 $-COOR_b$  ( $R_b$  は炭素数 1

～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基)、 $-S(=O)_2R_b$  ( $R_b$ は炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基)であることが好ましく、シアノ基であることがより好ましい。

[0064] 式(1)中、 $R_1$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～24のアルキル基を表す。炭素数1～24のアルキル基は上述の通りである。これらのうち、 $R_1$ は、水素原子、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基であることが好ましく、水素原子であることがより好ましい。

[0065] 式(1)中、 $A r_2$ は、それぞれ独立して、2価の芳香環含有基または複素環含有基を表し、 $m$ は、0以上の整数である。

[0066] 2価の芳香環含有基としては、炭素原子および水素原子から構成されるものであれば、特に制限されない。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から導かれるものである。これらの芳香族環を複数組み合わせ用いてもよく、例えば、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、ピチオフエン基、4-チエニルフェニレン基、ジフェニルスチリル基等、さらには、スチルベン、4-フェニルメチレン-2, 5-シクロヘキサジエン、トリフェニルエテン(例えば、1, 1, 2-トリフェニルエテン)、フルオレン由来の基などがある。これらの芳香族環は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素等)、各々置換もしくは未置換の、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基)、ヒドロキシアルキル基(例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基)、アルコキシアルキル基(例えば、メトキシエチル基等)、炭素数1～18のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ

基、ジフェニルアミノ基)、複素環基(例えば、モルホニル基、フラニル基等)等がある。

[0067] これらのうち、Ar<sub>2</sub>は、ベンゼン環、スチレン、スチルベン、トリフェニルエテン(例えば、1, 1, 2-トリフェニルエテン)、フルオレン由来の基であることが好ましく、ベンゼン環、スチレン、スチルベン、トリフェニルエテン(例えば、1, 1, 2-トリフェニルエテン)、フルオレン由来の基であることがより好ましく、ベンゼン環由来の基(即ち、フェニレン基)であることが特に好ましい。

[0068] 2価の複素環含有基としては、炭素原子および水素原子、並びに窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択される1以上のヘテロ原子から構成されるものであれば、特に制限されない。具体的には、チオフェン環、ジチエノチオフェン環、シクロペンタジチオフェン環、フェニルチオフェン環、ジフェニルチオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、ピロール環、フラン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、クマリン環(例えば、3, 4-ジヒドロクマリン)、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ローダニン環、ピラゾロン環、イミダゾロン環、ピラン環、ピリジン環、ピラジン環、ピラゾール環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、フルオレン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾ(c)チオフェン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インドール環、フタラジン環、シナノリン環、キナゾリン環、カルバゾール環、カルボリン環、ジアザカルボリン環(カルボリンの任意の炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったもの)、1, 10-フェナントロリン環、キノン環、ローダニン環、ジローダニン環、チオヒダントイン環、ピラゾロン環、ピラゾリン環から導かれるものである。これらの複素環を複数組み合わせ用いてもよく、例えば、フェニルピリジン(例えば、4-フェニルピリジン)、スチリルチオフェン(例えば、2-スチリルチオフェン)、2-(9H-フルオレン-2-イル)チオフェン、2-フェニルベンゾ[b]チオフェン、フェニルピチオフェン

環、(1, 1-ジフェニル-4-フェニル)-1, 3-ブタジエン、1, 4-ジフェニル-1, 3-ジブタジエン、4-(フェニルメチレン)-2, 5-シクロヘキサジエン、フェニルジチエノチオフェン環由来の基などがある。

[0069] これらのうち、 $A r_2$ は、チオフェン環、ジチエノチオフェン環、シクロペンタジチオフェン環、クマリン環由来の基であることが好ましく、チオフェン環、ジチエノチオフェン環、シクロペンタジチオフェン環、クマリン環由来の基であることがより好ましく、チオフェン環由来の基であることが特に好ましい。

[0070]  $A r_2$ は、これらの芳香環含有基および複素環含有基を組み合わせた基であってもよく、例えば、2-フェニルチオフェン環由来の基であってもよい。

[0071] これらの芳香環含有基および複素環含有基の芳香族環および複素環は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、各々置換もしくは未置換の、炭素数1~24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基）、アルコキシアルキル基（例えば、メトキシエチル基等）、炭素数1~18のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基）、複素環基（例えば、モルホニル基、フラニル基等）等がある。

[0072] また、式(1)中、 $m$ は、0以上の整数であり、0~10の整数であるこ

とが好ましく、1～4の整数であることがより好ましく、1～3の整数であることがさらにより好ましく、1～2の整数であることが特に好ましい。

[0073] すなわち、 $-(Ar_2)_m-$ は、ベンゼン環由来の2価の基、チオフェン環由来の2価の基、1個以上のベンゼン環及び1個以上のチオフェン環を組み合わせた2価の基であることが好ましく、ベンゼン環由来の2価の基、1個のベンゼン環及び1個または2個のチオフェン環を組み合わせた2価の基であることが好ましい。

[0074] 式(1)中、 $R_2$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換または非置換の炭素数3～24のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数2～24のアルケニル基、置換または非置換の炭素数2～24のアルキニル基、置換または非置換の炭素数6～24の炭化水素環含有基または置換または非置換の複素環含有基を表し、 $n$ は、2または3であり、2であることが好ましい。

[0075] 炭素数1～24のアルキル基、炭素数2～24のアルケニル基、炭素数2～24のアルキニル基については、上述の通りである。

[0076] 炭素数3～24のシクロアルキル基としては、特に制限されないが、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基、イソボルニル基、トリシクロデシル基、デカヒドロナフチル基などが挙げられる。これらのうち、半導体表面に対して吸着特性、増感色素との吸着競合性、置換基同士の相互作用による凝集吸着、単層吸着の阻害性、溶解性などを考慮すると、炭素数5～15のシクロアルキル基が好ましく、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基がより好ましい。

[0077] 炭素数6～24の炭化水素環含有基としては、1価の炭化水素環含有基である。ここで、1価の炭化水素環含有基は、炭素原子および水素原子から構成されるものであれば、特に制限されない。具体的には、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環から導かれるものである。これらの芳香族環を複

数組み合わせて用いてもよく、例えば、ビフェニレン基、ターフェニレン基、フルオレニレン基、ピチオフェン基、4-チエニルフェニレン基、2-チエニルフェニレン基、ジフェニルスチリル基等、さらには、スチルベン、4-フェニルメチレン-2, 5-シクロヘキサジエン、トリフェニルエテン（例えば、1, 1, 2-トリフェニルエテン）由来の基などがある。これらの芳香族環は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、各々置換もしくは未置換の、炭素数1~24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、t-ブチル基、イソブチル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基）、アルコキシアルキル基（例えば、メトキシエチル基等）、炭素数1~18のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基）、複素環基（例えば、モルホニル基、フラニル基等）等がある。

[0078] これらのうち、 $R_2$ は、ベンゼン環、スチレン、スチルベン由来の基であることが好ましく、ベンゼン環、スチレン、スチルベン由来の基であることがより好ましく、ベンゼン環由来の基（即ち、フェニレン基）であることが特に好ましい。

[0079] 複素環含有基としては、窒素原子、酸素原子および硫黄原子から選択されるヘテロ原子を1~3個含む、飽和または不飽和の環式化合物から誘導される1価の基が挙げられる。具体的には、以下に制限されないが、モルホリル基、オキサゾリジル基、フラニル基、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、ピロリジル基、イミダゾリル基、イミダゾリジル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1



ール基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(カルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基等が挙げられる。

[0080] また、 $n$ は、2または3であり、2が好ましい。

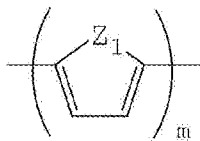
[0081] なお、上記の基における「置換または非置換の」とは、基が他の基で置換されていても、置換されていなくてもよいことを意味する。置換されていてもよい置換基としては、特に限定されない。具体的には、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、炭素数1~24の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~24のシクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基)、炭素数1~24のヒドロキシアルキル基(例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基)、炭素数2~24のアルコキシアルキル基(例えば、メトキシエチル基等)、炭素数1~24のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、炭素数3~24のシクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基)、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アリール基、炭素数6~24のアリーロキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基)、炭素数1~24のアルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基)、炭素数3~24のシクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基)、炭素数6~24のアリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基)、炭素数1~24のアルコキシカルボニル基(例えば、

メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基)、炭素数7~24のアリールオキシカルボニル基(例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基)、水酸基(-OH)、カルボキシル基(-COOH)、チオール基(-SH)、シアノ基(-CN)等が挙げられる。なお、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、アリール基は上記と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。また、置換基の数は特に制限はなく、所望の効果(光電変換効率)を考慮して適宜選択されうる。上記において、同一の置換基で置換されることはない。すなわち、置換のアルキル基は、アルキル基で置換されることはない。

[0082] 式(1)において、炭素-炭素二重結合は、 $A r_1$ および $A r_2$ が、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよく、立体反発などにより、 $A r_1$ および $A r_2$ の配置が決定される。

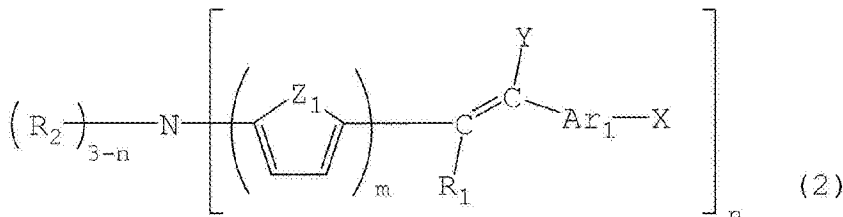
[0083] 上記一般式(1)において、 $-(A r_2)_m-$ は、好ましくは下記式で表される。

[0084] [化4]



[0085] すなわち、上記一般式(1)の増感色素は、下記一般式(2)で示されることが好ましい。

[0086] [化5]

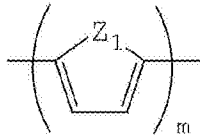


[0087] 上記一般式(2)中、 $A r_1$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $m$ および $n$ は、前記一般式(1)と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。

[0088] 式(2)中、 $Z_1$ は、それぞれ独立して、 $S$ または $C=C$ である。すなわち

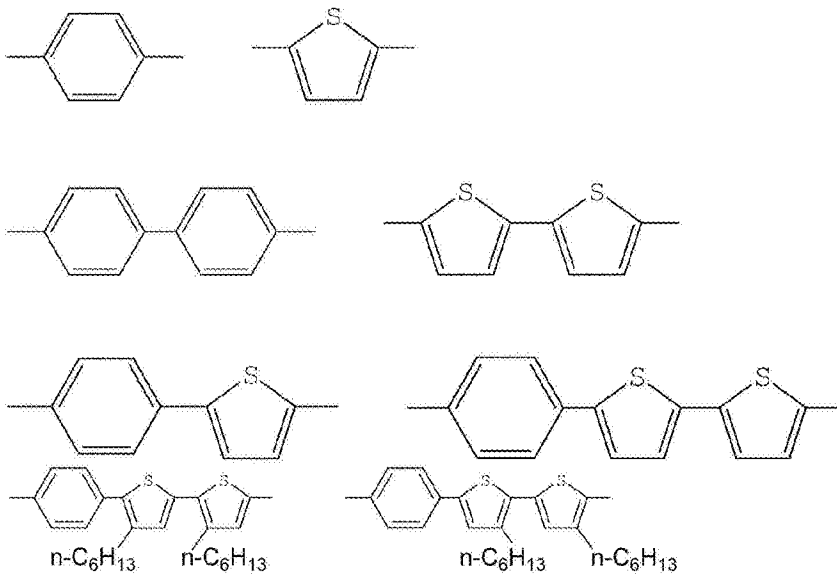
、Z<sub>1</sub>は、それぞれ独立して、チオフェン環またはベンゼン環である。具体的には、下記式：

[0089] [化6]



[0090] で表される部分が、下記式：

[0091] [化7]

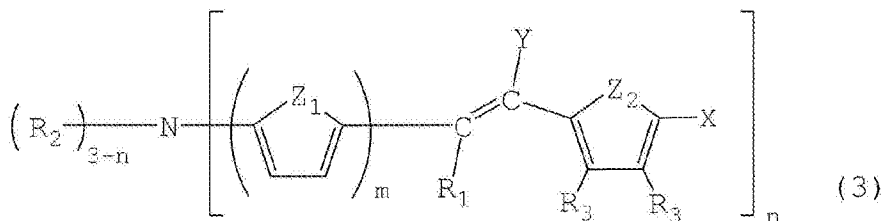


[0092] で表される基であるのが好ましい。

[0093] また、式(2)中、炭素-炭素二重結合は、R<sub>1</sub>およびYが、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい。

[0094] また、上記一般式(1)は、下記一般式(3)で示されることが好ましい。

[0095] [化8]



[0096] 上記一般式(3)中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、X、Y、mおよびnは、前記一般式(1)

)と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。

[0097] 式(3)中、 $Z_1$ および $Z_2$ は、それぞれ独立して、SまたはC=Cである。

[0098] 式(3)中、 $R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルキニル基、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルコキシ基、置換もしくは非置換の炭素数6~24のアリール基、または置換もしくは非置換の複素環基であり、ふたつの $R_3$ が一緒になって環を形成してもよい。

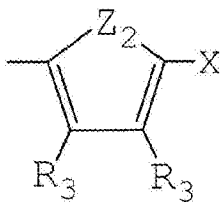
[0099] 炭素数1~24のアルキル基、炭素数2~24のアルケニル基、炭素数2~24のアルキニル基、炭素数1~24のアルコキシ基、炭素数6~24のアリール基、複素環基としては、上述した基と同様の定義であるため、ここでは説明を省略する。

[0100] ここで、炭素数1~24のアルコキシ基としては、直鎖または分岐状のどちらであってもよく、特に制限されないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、*tert*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、1,2-ジメチルプロポキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、1,3-ジメチルブトキシ基、1-イソプロピルプロポキシ基、1,2-ジメチルブトキシ基、*n*-ヘプチルオキシ基、1,4-ジメチルペンチルオキシ基、3-エチルペンチルオキシ基、2-メチル-1-イソプロピルプロポキシ基、1-エチル-3-メチルブトキシ基、*n*-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3-メチル-1-イソプロピルブトキシ基、2-メチル-1-イソプロポキシ基、1-*t*-ブチル-2-メチルプロポキシ基、*n*-ノニルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、イソデシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、1-メチルデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基、*n*-トリデシルオキシ

基、*n*-テトラデシルオキシ基、*n*-ペンタデシルオキシ基、*n*-ヘキサデシルオキシ基、*n*-ヘプタデシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基、*n*-ノナデシルオキシ基、*n*-エイコシルオキシ基、*n*-ヘンエイコシルオキシ基、*n*-ドコシルオキシ基、*n*-トリコシルオキシ基、*n*-テトラコシルオキシ基などが挙げられる。これらのうち、炭素数1~8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、*n*-オクタデシルオキシ基がより好ましい。

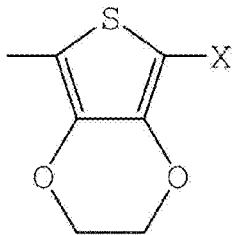
[0101] また、式(3)中、ふたつのR<sub>3</sub>が一緒になって環を形成してもよく、具体的には、下記式：

[0102] [化9]



[0103] で表される部分が、下記式：

[0104] [化10]



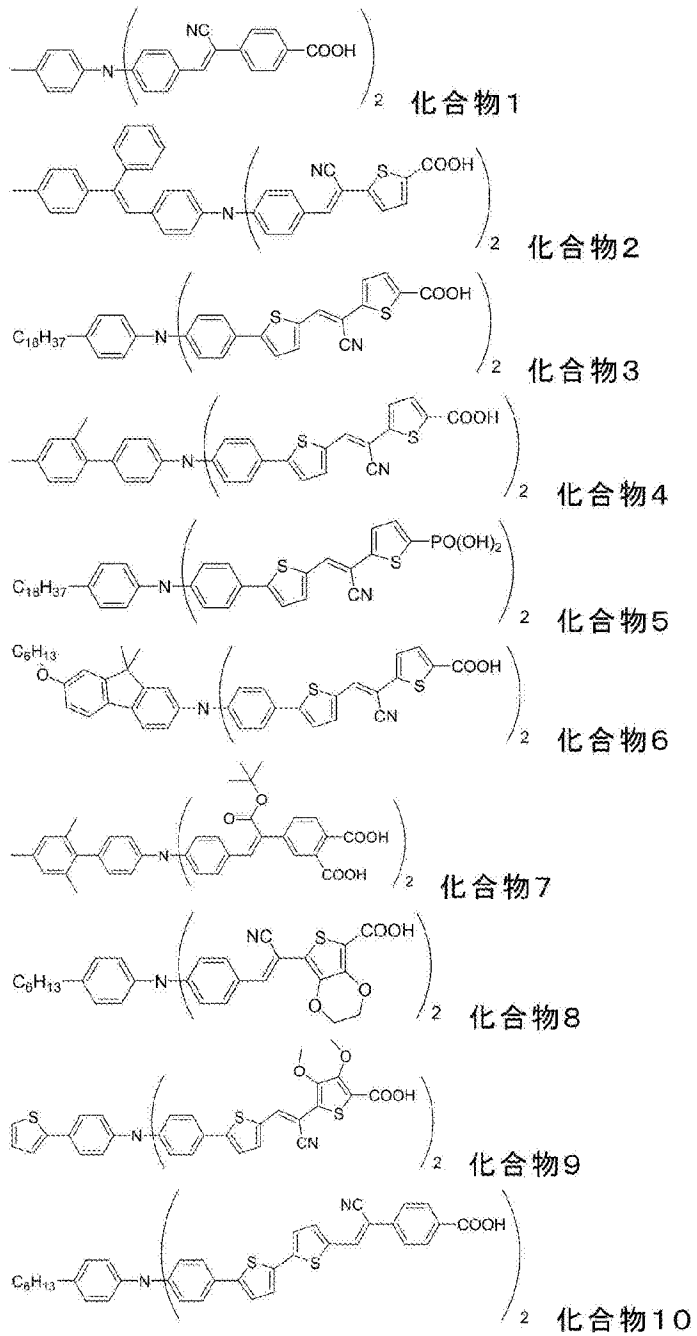
[0105] で表される基であるのが好ましい。

[0106] 式(3)において、炭素-炭素二重結合は、R<sub>1</sub>およびYが、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい。

[0107] また、本発明に係る増感色素の好ましい例を以下に示す。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記実施例において、増感色素を下記化合物番号にて規定する。

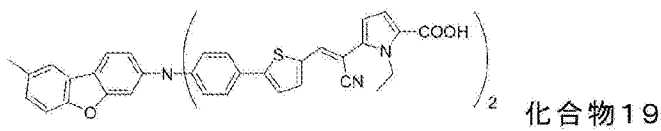
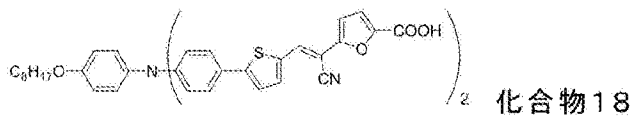
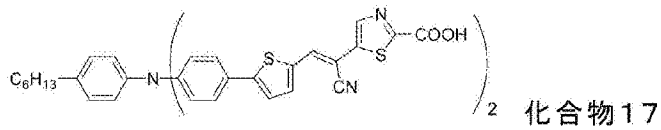
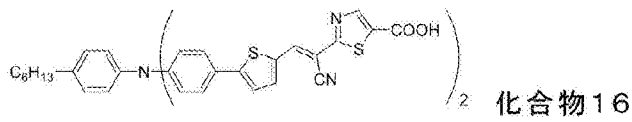
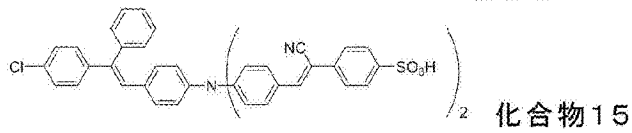
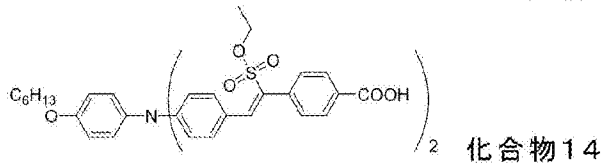
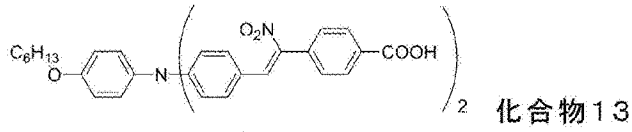
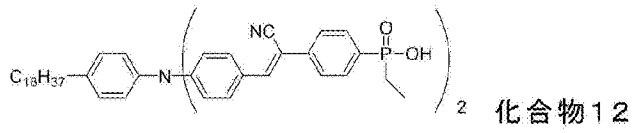
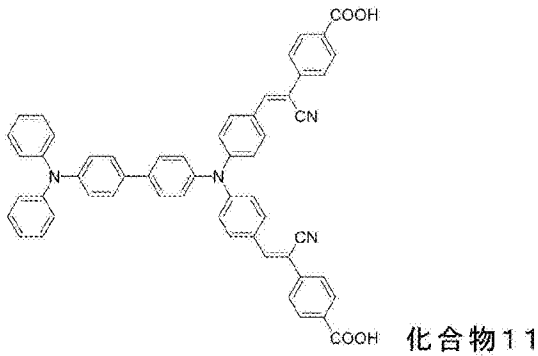
[0108]

[化11]



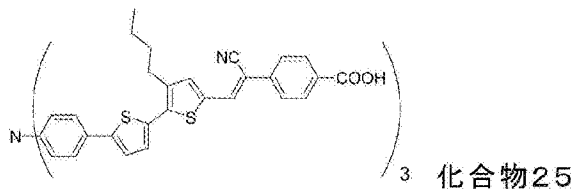
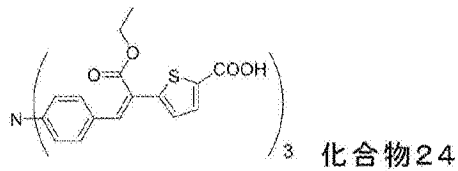
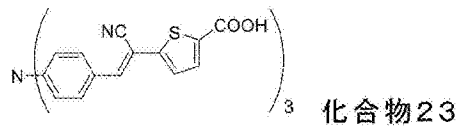
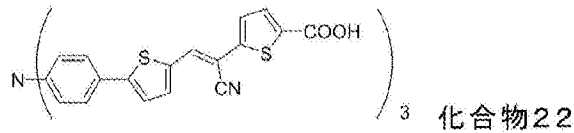
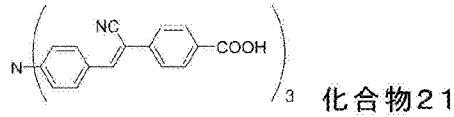
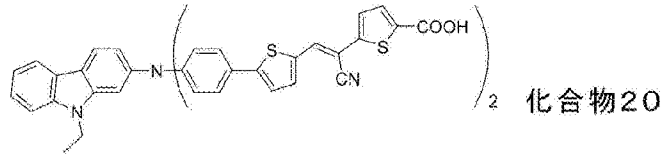
[0109]

[化12]



[0110]

[化13]



[0111] 上記化合物は、当業者であれば、いずれも公知の反応、例えば、芳香族求電子置換反応、芳香族求核置換反応、カップリング反応、およびメタセシス反応等を適宜組み合わせることによって合成することができる。その他、上記化合物の合成にあたっては、特開平7-5706号公報、同7-5709号公報等が参照されうる。

[0112] また、本発明に係る増感色素と他の増感色素を併用して用いることもできる。併用して用いることのできる増感色素としては、本発明に係る半導体層を分光増感しうるものならばいずれの増感色素も用いることができる。光電変換の波長域をできるだけ広くし、かつ光電変換効率を上げるため2種類以上の増感色素を混合することも好ましい。また、目的とする光源の波長域と強度分布に合わせるように混合する増感色素とその割合を選ぶことができる。



。

[0113] 特に、本発明の光電変換素子の用途が後述する太陽電池である場合には、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光を有効に利用できるように、吸収波長の異なる2種類以上の増感色素を混合して用いることも好ましい。

[0114] 併用して用いる増感色素の中では、光電子移動反応活性、光耐久性、光化学的安定性等の総合的な観点から、金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ポルフィリン系色素、ポリメチン系色素が他の増感色素として好ましく用いられる。または、例えば、米国特許第4,684,537号明細書、同4,927,721号明細書、同5,084,365号明細書、同5,350,644号明細書、同5,463,057号明細書、同5,525,440号明細書、特開平7-249790号公報、特開2000-150007号公報等に記載の増感色素、カルボキシル基を有する増感色素を挙げることができる。なお、塩基性溶液からの色素の溶出を考慮すると、リン酸基を有する増感色素を他の増感色素として使用することが好ましい。

[0115] (光電変換層の作製方法)

次に、光電変換層の作製方法について説明する。光電変換層の作製方法は、(1)導電性支持体上への半導体層の形成、および(2)半導体の増感処理に大別される。(1)において、半導体の材料が粒子状の場合には、半導体の分散液またはコロイド溶液(半導体含有塗布液)を導電性支持体に塗布あるいは吹き付ける方法、および半導体微粒子の前駆体を導電性支持体上に塗布し、水分(例えば、空気中の水分)によって加水分解後に縮合を行う方法(ゾルーゲル法)等によって半導体層を形成することができる。上記2つの方法によって得られた半導体層は焼成することが好ましい。この場合、焼成後、半導体に水分が吸着する前に素早く増感色素による増感処理を行うことが好ましい。また、(1)において、半導体の材料が膜状であり、導電性支持体上に保持されていない場合には、半導体を導電性支持体上に貼合することによって半導体層を形成することができる。(2)の増感処理方法は、増感色素の半導体層への吸着等が挙げられる。

[0116] 以下、本発明に好ましく用いられる光電変換層の作製方法について詳細に説明する。

[0117] (1) 導電性支持体上への半導体層の形成

(1-1) 半導体含有塗布液の調製

まず、半導体、好ましくは半導体の微粉末を含む塗布液（半導体含有塗布液）を調製する。当該半導体微粉末はその1次粒子径が微細であることが好ましい。1次粒子径としては、1～5000nmであることが好ましく、2～500nmであることがより好ましい。半導体含有塗布液は、半導体微粉末を溶媒中に分散させることによって調製することができ、溶媒中に分散された半導体微粉末は1次粒子状で分散する。溶媒中の半導体微粉末の濃度は0.1～70質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましい。

[0118] 半導体含有塗布液に用いられうる溶媒としては、半導体微粉末を分散できるものであれば特に制約されず、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が用いられうる。前記有機溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール；メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン；ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素；アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられる。塗布液中には、必要に応じて、界面活性剤、酸（酢酸、硝酸など）、粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）、キレート剤（アセチルアセトンなど）を添加してもよい。なお、これらの有機溶媒は1種単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

[0119] (1-2) 半導体含有塗布液の塗布

上記(1-1)によって調製した半導体含有塗布液を、導電性支持体上に塗布または吹き付け、乾燥等を行うことにより、半導体層が形成される。当該塗布は、特に制限されず、ドクターブレード法、スキージ法、スピコー

ト法、スクリーン印刷法など公知の方法によって行われる。上記塗布または吹き付け、および乾燥によって得られた半導体層は、半導体微粒子の集合体からなるものであり、その微粒子の粒径は使用した半導体微粉末の1次粒子径に対応する。なお、半導体含有塗布液は2種以上の半導体材料を含むものであってもよいし、2種以上の半導体材料を用いて塗布または吹き付けを行い、層状構造の半導体層を形成してもよい。

[0120] (1-3) 半導体層の焼成処理

上記(1-2)によって形成された半導体層は、空气中または不活性ガス中で焼成することが好ましい。焼成を行うことにより、(1-2)で形成された半導体層と導電性支持体との結合力および半導体微粒子どうしの結合力を高め、機械的強度が向上する。焼成条件は、所望の実表面積や空孔率を有する半導体層を形成することができれば特に制限されない。焼成温度は、特に制限されないが、1000℃以下であることが好ましく、100~800℃であることがより好ましく、200~600℃であることが特に好ましい。また、基体がプラスチック等で耐熱性に劣る場合には、加圧により半導体微粒子-基体間および半導体微粒子どうしを固着させてもよいし、マイクロ波を用いて半導体層のみを焼成してもよい。焼成時間も特に制限されないが、10秒~12時間であることが好ましく、1~240分であることがより好ましく、10~120分であることが特に好ましい。また、焼成雰囲気も特に制限されないが、通常、焼成工程は、空气中または不活性ガス(例えば、アルゴン、ヘリウム、窒素など)雰囲気中で行われる。なお、上記焼成は、単一の温度で1回のみ行ってもよいし、温度や時間を変化させて2回以上繰り返し行ってもよい。

[0121] 焼成された半導体層の構造は、特に制限されないが、増感色素との吸着を効果的に行う観点から多孔質構造(空隙を有するポーラスな構造)であることが好ましい。よって、半導体層の空孔率(D)は、1~90体積%であることが好ましく、10~80体積%であることがさらに好ましく、20~70体積%であることが特に好ましい。なお、半導体層の空孔率は、誘電体の

厚み方向に貫通性のある空孔率を意味し、水銀ポロシメーター（島津ポアサイザー 9220 型）等の市販の装置を用いて測定することができる。なお、半導体層が多孔質構造膜である場合には、電荷輸送層を構成する材料がこの空隙にも存在するように光電変換素子を製造することが好ましい。

[0122] 焼成された半導体層の膜厚は、特に制限されないが、10 nm 以上であることが好ましく、500 nm～30 μm であることがさらに好ましい。

[0123] 得られた半導体層の見かけ表面積に対する実表面積の比は、半導体微粒子の粒径および比表面積、並びに焼成温度等により制御することができる。また、得られた半導体層は、焼成後、例えば、四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行うことにより、半導体粒子の表面積および半導体粒子近傍の純度を制御し、色素から半導体粒子への電子注入効率を高めてもよい。

[0124] (2) 増感色素による半導体の増感処理

増感色素による半導体の増感処理は、例えば、増感色素を適切な溶媒に溶解し、当該溶液中によく乾燥させた半導体層を長時間浸漬することによって行われる。当該増感処理によって、増感色素が半導体に吸着されうる。この際、半導体層が多孔質構造を有する場合には、浸漬前に減圧処理、加熱処理等の前処理を行い、膜中の気泡や空隙中の水分を除去することが好ましい。当該前処理によって、増感色素が半導体層内部にも吸着されうる。なお、増感処理は、増感色素含有溶液への半導体層の浸漬に限定されず、その他の公知の増感処理方法も適宜適用することができる。

[0125] 増感処理条件は特に制限はないが、増感色素が半導体層に深く進入して吸着等が十分に進行できるような条件に設定することが好ましい。例えば、溶液中における増感色素の分解および分解物の半導体層への吸着を防止する観点から、増感処理の温度は、5～100℃であることが好ましく、25～80℃であることがより好ましい。また、増感処理の時間は、15分～20時間であることが好ましく、3～24時間であることがより好ましい。特に、室温（25℃）で2～48時間、特に3～24時間、増感処理を行うことが

好ましいが、設定する温度によって増感処理の時間は適宜変更してもよい。また、増感処理の時間の短縮および半導体層の深部まで吸着させる観点から、減圧下または真空下で増感処理を行ってもよい。

[0126] 増感色素を溶解するのに用いる溶媒は、増感色素を溶解することができ、かつ半導体を溶解させたり半導体と反応したりすることのないものであれば格別の制限はない。しかしながら、溶媒に溶解している水分および気体が半導体膜に進入して、増感色素の吸着等の増感処理を妨げることを防ぐために、溶媒をあらかじめ脱気および蒸留精製しておくことが好ましい。増感色素の溶解において好ましく用いられる溶媒としては、アセトニトリル等のニトリル系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。これらのうち、アセトニトリル、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよび塩化メチレン、並びにこれらの混合溶媒、例えば、アセトニトリル／メタノール混合溶媒、アセトニトリル／エタノール混合溶媒、アセトニトリル／*tert*-ブチルアルコール混合溶媒を用いることが好ましい。

[0127] 増感処理を行う場合、増感色素を単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。また他の増感色素（例えば、米国特許第4,684,537号明細書、同4,927,721号明細書、同5,084,365号明細書、同5,350,644号明細書、同5,463,057号明細書、同5,525,440号明細書、特開平7-249790号公報、特開2000-150007号公報等に記載の化合物）と混合して用いてもよいが、光電変換効率の観点から、本発明に係る増感色素のみを用いることが好ましい。本発明の

光電変換素子の用途が後述する太陽電池である場合には、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光を有効に利用できるように吸収波長の異なる2種以上の増感色素を混合して用いることが好ましい。2種以上の増感色素を用いる場合に、増感処理方法は、特に限定されず、各増感色素の混合溶液に半導体層を浸漬してもよいし、各増感色素を別々の溶液として準備し、順次に半導体層を浸漬してもよい。

[0128] 得られた光電変換層において、半導体層1 m<sup>2</sup>当たりの増感色素の総担持量は、特に制限されないが、0.01～100ミリモルであることが好ましく、0.1～50ミリモルであることがさらに好ましく、0.1～20ミリモルであることが特に好ましい。

[0129] [電荷輸送層]

本発明に用いられる電荷輸送層について説明する。

[0130] 電荷輸送層は、色素の酸化体を迅速に還元し、色素との界面で注入された正孔を対極に輸送する機能を担う層である。

[0131] 本発明に係る電荷輸送層は、レドックス電解質の分散物や正孔輸送材料としてのp型化合物半導体（電荷輸送剤）を主成分として構成されている。

[0132] レドックス電解質としては、I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>系や、Br<sup>-</sup>/Br<sub>3</sub><sup>-</sup>系、キノン/ヒドロキノン系等が挙げられる。このようなレドックス電解質は従来公知の方法によって得ることができ、例えば、I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>系の電解質は、ヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合することによって得ることができる。これらの分散物は溶液である場合に液体電解質、常温において固体である高分子中に分散させた場合に固体高分子電解質、ゲル状物質に分散された場合にゲル電解質と呼ばれる。電荷輸送層として液体電解質が用いられる場合、その溶媒としては電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、バレロニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。固体高分子電解質の例としては特開2001-160427号公報記載の電解質が、ゲル電解質の例としては「表面科学」21巻、第5号288～293頁に記載の電解質が挙げられる。

[0133] 電荷輸送剤としては、色素吸収を妨げないために大きいバンドギャップを持つことが好ましい。本発明で使用する電荷輸送剤のバンドギャップは、2 eV以上であることが好ましく、さらに2.5 eV以上であることが好ましい。また、電荷輸送剤のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極イオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によって電荷輸送層に使用する電荷輸送剤のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に4.5 eV以上5.5 eV以下が好ましく、さらに4.7 eV以上5.3 eV以下が好ましい。

[0134] 電荷輸送剤としては、正孔の輸送能力が優れている芳香族アミン誘導体、導電性高分子が好ましい。このため、電荷輸送層を主として芳香族アミン誘導体、導電性高分子で構成することにより、光電変換効率をより向上させることができる。芳香族アミン誘導体としては、特に、トリフェニルジアミン誘導体を用いるのが好ましい。トリフェニルジアミン誘導体は、芳香族アミン誘導体の中でも、特に正孔の輸送能力が優れている。また、このような芳香族アミン誘導体は、モノマー、オリゴマー、プレポリマー、ポリマーのいずれを用いてもよく、これらを混合して用いてもよい。また、モノマー、オリゴマーやプレポリマーは、比較的分子量であることから、有機溶媒等の溶媒への溶解性が高い。このため、電荷輸送層を塗布法により形成する場合に、電荷輸送層材料の調製をより容易に行うことができるという利点がある。このうち、オリゴマーとしては、ダイマーまたはトリマーを用いるのが好ましい。

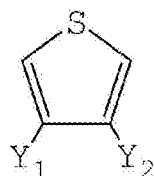
[0135] 具体的な芳香族第3級アミン化合物としては、N, N, N', N' -テトラフェニル-4, 4' -ジアミノフェニル; N, N' -ジフェニル-N, N' -ビス(3-メチルフェニル) - [1, 1' -ビフェニル] -4, 4' -ジアミン (TPD); 2, 2-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)プロパン; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル)シクロヘキサン; N, N, N', N' -テトラ-p-トリル-4, 4' -ジアミノビフェニル; 1, 1-ビス(4-ジ-p-トリルアミノフェニル) -4-フェニ

ルシクロヘキサン；ビス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン；ビス（４－ジ－p－トリルアミノフェニル）フェニルメタン；N，N’－ジフェニル－N，N’－ジ（４－メトキシフェニル）－４，４’－ジアミノビフェニル；N，N，N’，N’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル；４，４’－ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル；N，N，N－トリ（p－トリル）アミン；４－（ジ－p－トリルアミノ）－４’－〔４－（ジ－p－トリルアミノ）スチリル〕スチルベン；４－N，N－ジフェニルアミノ－（２－ジフェニルビニル）ベンゼン；３－メトキシ－４’－N，N－ジフェニルアミノスチルベンゼン；N－フェニルカルバゾール、さらには米国特許第５，０６１，５６９号明細書に記載されている２個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、４，４’－ビス〔N－（１－ナフチル）－N－フェニルアミノ〕ビフェニル（NPD）、特開平４－３０８６８８号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが３つスターバースト型に連結された４，４’，４”－トリス〔N－（３－メチルフェニル）－N－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（MTDATA）等が挙げられる。さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

[0136] 導電性高分子は、下記一般式（１０）で表される化合物または前記化合物の多量体を重合して形成される重合物（以下、単に「重合体」とも称する）を含有する。

[0137] [化14]

一般式（１０）：



[0138] 上記一般式（１０）中、

Y<sup>1</sup>およびY<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数１～２４の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、炭素数６～２４のアリール基、－OR<sup>4</sup>基、－SR<sup>5</sup>基、－SeR<sup>6</sup>基



、または $-TeR^7$ 基を表わす。なお、 $Y^1$ および $Y^2$ は、同一であってもまたは異なるものであってもよい。 $R^4\sim R^7$ は、水素原子または炭素数1～24の直鎖もしくは分岐状のアルキル基を表す。ここで、 $Y^1$ および $Y^2$ は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。

[0139] 上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ および $R^4\sim R^7$ としての、炭素数1～24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基は特に制限されず、上記一般式(1)におけるアルキル基と同様である。

[0140] これらのうち、 $Y^1$ および $Y^2$ としては、炭素数6～18の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数6～18の直鎖のアルキル基がより好ましい。重合体が長鎖(例えば、炭素数6～18の)アルキル基を有する場合には、当該アルキル基が自己凝集を阻害する官能基として作用して、自己凝集構造の形成を抑制できるため耐久性が向上できると推定される。

[0141] また、 $R^4\sim R^7$ としては、炭素数1～5の直鎖もしくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～5の直鎖のアルキル基が好ましい。

[0142] 上記 $Y^1$ および $Y^2$ としての、炭素数6～24のアリール基は特に制限されず、上記一般式(1)におけるアリール基と同様である。

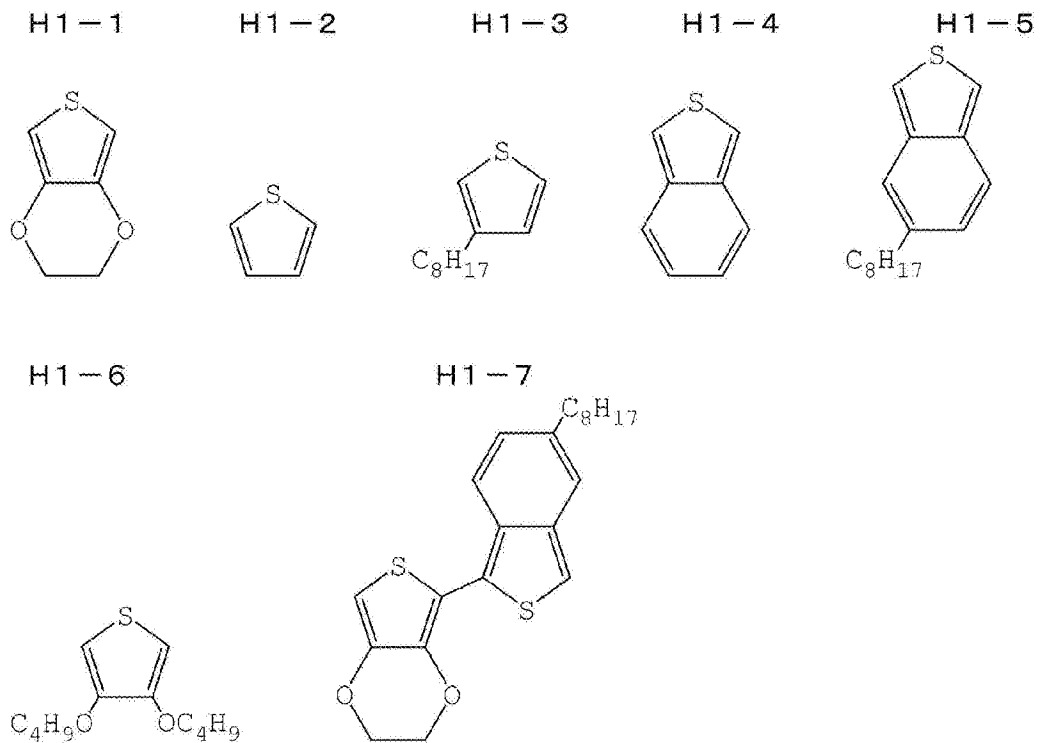
[0143]  $Y^1$ 、 $Y^2$ および $R^4\sim R^7$ において、「炭素数1～24の直鎖もしくは分岐状のアルキル基」、「炭素数6～24のアリール基」中の水素原子の少なくとも一つは置換基で置換されていてもよい。

[0144]  $Y^1$ 、 $Y^2$ 、および $R^4\sim R^7$ において、置換基は、ハロゲン原子、各々置換もしくは非置換の、炭素数1～24の直鎖もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～18のヒドロキシアルキル基、炭素数1～18のアルコキシ基、炭素数1～32のアシル基、炭素数6～24のアリール基、炭素数2～32のアルケニル基、アミノ基、および炭素数2～24のヘテロアリール基からなる群から選択される。これらの具体的な基は、上記一般式(1)における基と同様である。

[0145] 上記 $Y^1$ 、 $Y^2$ 、および $R^4\sim R^7$ の置換基は、好ましくは、炭素数6～18の直鎖のアルキル基であり、より好ましくは、 $n$ -オクチル基である。

[0146] 上記一般式(10)で表される化合物の好ましい例としては、下記化合物(H1-1)～(H1-7)が挙げられる。また、本発明では、導電性高分子として、下記化合物(H1-1)～(H1-7)の部分構造を有する化合物が好ましく用いられる。ただし、本発明はこれらに限定されない。また、下記実施例において、導電性高分子を構成する重合体を下記記号にて規定する。

[0147] [化15]



[0148] 上記重合体の末端は特に制限されず、使用される原料(単量体、二量体、多量体など)の種類によって適宜規定されるが、通常、水素原子である。ここで、本発明に使用される重合体は、上記一般式(10)で表される化合物のみから形成されていてもよいし、上記一般式(10)で表される化合物および他の単量体から形成されていてもよい。好ましくは、上記一般式(10)で表される化合物のみから形成される。また、その際、重合体は、上記一般式(10)で表される単一種の化合物のみから形成されていてもよいし、上記一般式(10)で表される複数種の化合物から形成されていてもよい。

[0149] また、他の単量体としては、本発明に係る重合体の特性を阻害しないもの

であれば特に制限されず、公知の単量体が使用できる。具体的には、ピロール誘導体あるいはフラン誘導体、チアジアゾール等のモノマーや $\pi$ 共役構造を有するモノマーなどが挙げられる。

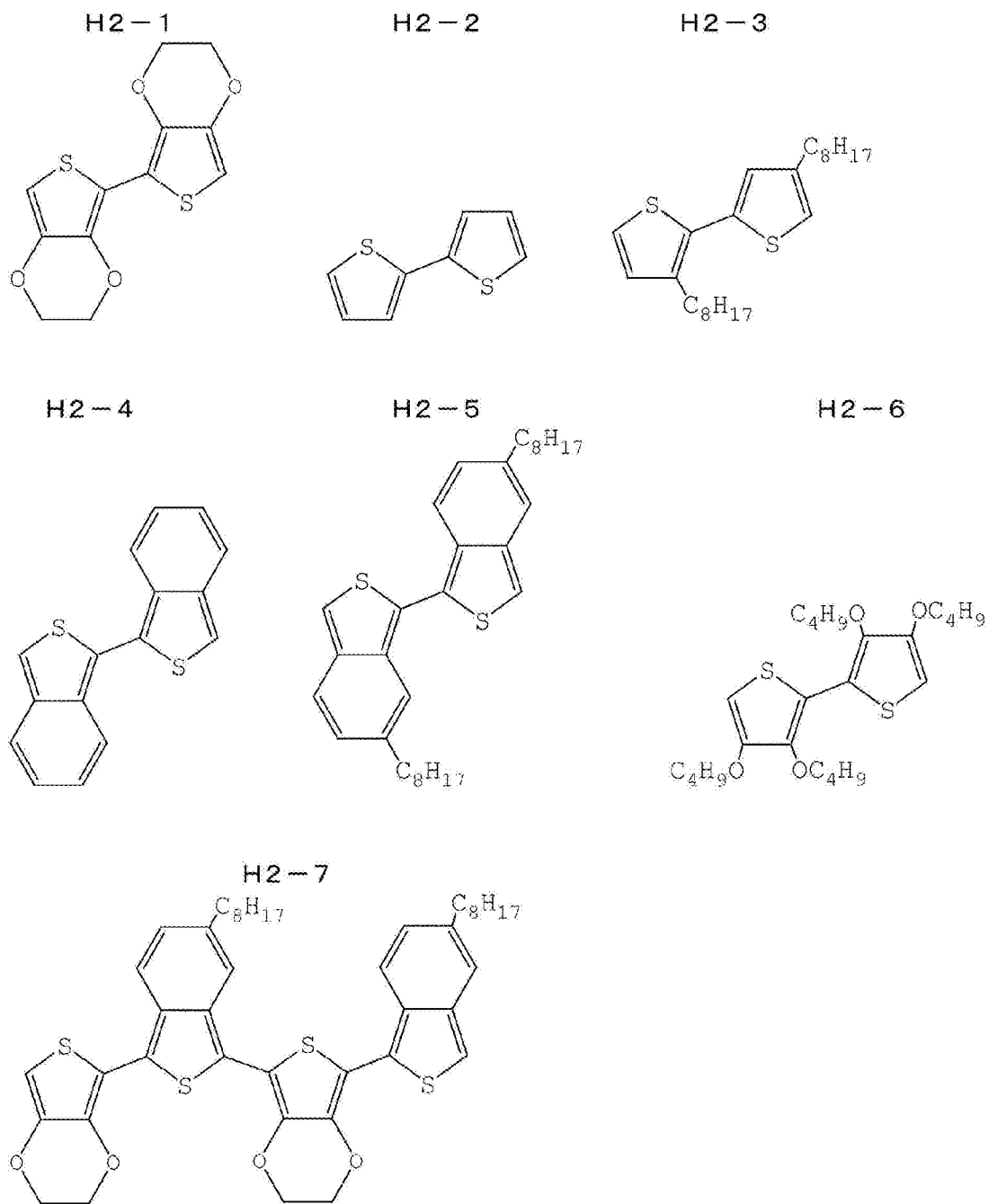
[0150] 本発明に使用される重合体は、上記一般式(10)で表される一種または二種以上の化合物またはこれらの化合物の多量体を、必要に応じて、その他のモノマーと共に、重合触媒としての金属錯体の存在下で、重合または共重合させる方法により、得ることができる。

[0151] ここで、上記一般式(10)で表される化合物としては、上記に例示した化合物(単量体)を使用することができる。上記に加えて、上記一般式(10)で表される化合物の二量体または三量体等の多量体化したもの(オリゴマー化した化合物；以後、一括して「多量体」とも称する)を、上記重合または共重合に使用し得る。

[0152] 例えば、上記化合物(H1-1)～(H1-7)の二量体(H2-1)～(H2-7)が好ましく使用されうる。

[0153]

[化16]



[0154] このように二量体等の多量体を用いると、単量体を用いる場合に比して、重合体形成時の酸化電位が小さくなり、重合体の合成速度が短縮されて好ましい。これらの単量体のオリゴマー化した化合物は、例えば、J. R. Reynolds et al., *Adv. Mater.*, 11, 1379 (1999)に記載の方法または当該方法を適宜修飾した方法によって、合成することができる。また、上記単量体の二量体は、T. M. Swa

ger et. al., Journal of the American Chemical Society, 119, 12568 (1997) に記載の方法または当該方法を適宜修飾した方法によって、合成することができる。

[0155] 以下に、例えば、上記重合体の単量体 (H1-1) の二量体である、3,4-エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) ダイマー (H2-1) の製造方法の好ましい例を記載する。ただし、本発明は、下記好ましい例に限定されるわけではなく、他の同様の方法または他の公知の方法を適用することができる。

[0156] [3,4-エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) ダイマーの合成]  
攪拌装置、温度計、および還流冷却管を装着した1000 mLのガラス製三口フラスコに、無水テトラヒドロフラン750 mL、および3,4-エチレンジオキシチオフェン25 g (0.15 mol) を添加し、窒素気流下で攪拌しながらアセトン/ドライアイス浴中で内温が-70°Cとなるまで冷却する。この後、1.6 mol/L n-ブチルリチウムヘキサン溶液113 mL (0.18 mol) をシリンジで5分間かけて反応系に滴下する。25分後、無水塩化銅23.5 g (0.17 mol) を添加し、そのまま3時間程度攪拌しながら反応させる。反応液を水10 Lに添加し、生成物を濾過した後、乾燥させ、シリカゲルクロマトグラフィー (移動相: 塩化メチレン) により精製することにより、PEDOTダイマー17.9 g (収率: 約72%) を黄白色結晶として得た。

[0157] (重合体の重合法)

重合法としては、特に制限されず、例えば、特開2000-106223号公報に記載の方法など、公知の重合法が適用できる。具体的には、重合触媒を用いる化学重合法、少なくとも作用極と対極とを備えて両電極間に電圧を印加することにより反応させる電解重合法、光照射単独あるいは重合触媒、加熱、電解等を組み合わせた光重合法等が挙げられる。これらのうち、電解重合法を用いた重合法が好ましく、より好ましくは電解重合法と光照

射を組み合わせた光重合法である。電解重合法と光を照射して重合する光重合法を組み合わせて使用することにより、酸化チタン表面に緻密に重合体の層を形成できる。

[0158] 電解重合法により重合体を得る場合は、重合体の合成がそのまま前記電荷輸送層の形成につながる。即ち、以下のような電解重合法が行われる。一般的には、重合体を構成するモノマー、支持電解質、および溶媒、ならびに必要な応じ添加剤を含む混合物を用いる。

[0159] 前記一般式(10)で表される単量体または該単量体の多量体ならびに必要な応じて他のモノマーを、適当な溶媒に溶解し、これに支持電解質を添加して、電解重合溶液を作製する。

[0160] ここで、溶媒としては、支持電解質および上記単量体あるいはその多量体を溶解できるものであれば特に限定されないが、電位窓の比較的広い有機溶剤を使用することが好ましい。具体的には、テトラヒドロフラン(THF)、ブチレンオキシド、クロロホルム、シクロヘキサノン、クロロベンゼン、アセトン、各種アルコールのような極性溶媒、ジメチルホルムアミド(DMF)、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジメチルスホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、プロピレンカーボネイト、ジクロロメタン、*o*-ジクロロベンゼン、塩化メチレンのような非プロトン性溶媒等の有機溶媒などが挙げられる。または、上記溶媒に、必要な応じて水やその他の有機溶剤を加えて混合溶媒として使用してもよい。また、上記溶媒は、単独で使用されてもまたは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0161] 支持電解質としては、イオン電離可能なものが用いられ、特定のものに限定されないが、溶媒に対する溶解性が高く、酸化、還元を受けにくいものが好適に用いられる。具体的には、過塩素酸リチウム(LiClO<sub>4</sub>)、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、Li[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>、(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPF<sub>4</sub>、*p*-トルエンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などの塩類が好ましく挙げられる。または、特開2000-106223号公報に記載される

ポリマー電解質（例えば、同公報中のPA-1～PA-10）を支持電解質として使用してもよい、また、上記支持電解質は、単独で使用されてもまたは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0162] 電荷輸送層に添加しうる添加剤としては、例えば、 $N(PhBr)_3SbCl_6$ 、 $NOPF_6$ 、 $SbCl_5$ 、 $I_2$ 、 $Br_2$ 、 $HClO_4$ 、 $(n-C_4H_9)_4ClO_4$ 、トリフルオロ酢酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、 $FeCl_3$ 、 $AuCl_3$ 、 $NOSbF_6$ 、 $AsF_5$ 、 $NOBF_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $H1-3[PMo_{12}O_{40}]$ 、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などのアクセプタードーピング剤、ホールをトラップしにくいバインダー樹脂、レベリング剤等の塗布性改良剤等の各種添加剤が挙げられる。上記添加剤は、単独で使用されてもまたは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0163] 次に、第一電極（透明導電膜）2、バリア層3および光電変換層6を形成した基板1をこの電解重合溶液に浸し、光電変換層6を作用電極として、白金線や白金板などを対極として用い、また、参照極として $Ag/AgCl$ や $Ag/AgNO_3$ などを用いて、直流電解する方法で行われる。電解重合溶液中の前記単量体あるいはその多量体の濃度は、特に制限されないが、 $0.1\sim 1000\text{ mmol/L}$ 程度が好適であり、 $1\sim 100\text{ mmol/L}$ 程度がより好ましく、 $5\sim 20\text{ mmol/L}$ 程度が特に好ましい。また、支持電解質濃度は、 $0.01\sim 10\text{ mol/L}$ 程度が好適であり、 $0.1\sim 2\text{ mol/L}$ 程度がより好ましい。また、印加電流密度としては、 $0.01\text{ mA/cm}^2\sim 1000\text{ mA/cm}^2$ の範囲であることが望ましく、特に $1\text{ mA/cm}^2\sim 500\text{ mA/cm}^2$ の範囲であることがより望ましい。保持電圧は、 $-0.5\sim +0.2\text{ V}$ であることが好ましく、 $-0.3\sim 0.0\text{ V}$ であることがより好ましい。電解重合溶液の温度範囲は、その溶媒が固化・突沸しない範囲が適当であって一般に $-30^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ である。なお、電解電圧、電解電流、電解時間、温度等の条件は、使用する材料によって左右されるため、また、要求する膜厚に応じて適宜選択することができる。

- [0164] 重合体の重合度の把握は、電解重合で得られた重合体では困難であるが、重合後形成された電荷輸送層の溶媒溶解性は大きく低下するため、重合体かどうかの確認方法としては、一般式(1)の繰り返し単位(1)に対応するモノマーまたは一般式(10)の化合物もしくは前記化合物の多量体の溶解が可能な溶媒である、テトラヒドロフラン(THF)に電荷輸送層を浸漬させ、その溶解度で判断できる。
- [0165] 具体的には、25mlのサンプル瓶に化合物(重合体)10mgをとり、THF 10mlを添加して、超音波(25kHz、150W 超音波工業(株)COLLECTOR CURRENT 1.5A超音波工業製150)を5分間照射したときに、溶解している化合物が5mg以下の場合に重合していると規定する。
- [0166] 好ましくは、テトラヒドロフラン(THF)に電荷輸送層を浸漬させた際の溶解度が0.1~3mgである。
- [0167] 一方、重合触媒を用いて化学重合を行う場合には、例えば、前記一般式(10)で表される単量体またはその多量体等を以下のような重合触媒を用いて重合することができる。
- [0168] 重合触媒は、特に制限されないが、例えば、塩化鉄(III)(iron(III) chloride)、トリス-p-トルエンスルホン酸鉄(III)(iron(III) tris-p-toluenesulfonate)、p-ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(III)(iron(III) p-dodecylbenzenesulfonate)、メタンスルホン酸鉄(III)(iron(III) methanesulfonate)、p-エチルベンゼンスルホン酸鉄(III)(iron(III) p-ethylbenzenesulfonate)、ナフタレンスルホン酸鉄(III)(iron(III) naphthalenesulfonate)およびその水和物等が挙げられる。
- [0169] また、重合触媒に加えて、重合速度調整剤を化学重合に使用してもよい。重合速度調整剤としては、特に制限されないが、前記重合触媒における三価



鉄イオンに対する弱い錯化剤があり、膜が形成できるように重合速度を低減するものであれば特に制限はない。例えば、重合触媒が塩化鉄(III)およびその水和物である場合には、5-スルホサリチル酸(5-sulphosalicylic acid)の様な芳香族オキシスルホン酸などが挙げられる。また、重合触媒がトリス-p-トルエンスルホン酸鉄(III)、p-ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(III)、メタンスルホン酸鉄(III)、p-エチルベンゼンスルホン酸鉄(III)、ナフタレンスルホン酸鉄(III)およびその水和物である場合には、イミダゾールなどが挙げられる。

[0170] 重合体は、合成された後、重合体を含有する塗布液などに含有されて光電変換層上に供給されてもよいが、光電変換層上で重合し、電荷輸送層を形成することが好ましい態様である。すなわち、単量体またはこれらの多量体の重合を、前記光電変換層上で行うことが好ましい。

[0171] この場合、上記一般式(10)の単量体またはその多量体等、支持電解質または重合触媒、重合速度調整剤、その他の添加剤、および溶媒を含有する電荷輸送層形成用溶液が用いられる。電荷輸送層形成用溶液の溶媒としては、電解重合溶液の溶剤として例示したものを使用することができる。

[0172] 電荷輸送層形成用溶液における、上記各成分の合計の濃度は、用いる一般式(10)の単量体またはその多量体等、前記重合触媒、前記重合速度調整剤およびその他の添加剤のそれぞれの種類、その量比、塗布法に対する条件および望まれる重合後の膜厚により異なるが、概ねその質量濃度(固形分の濃度)は、1~50質量%の範囲である。

[0173] 前記電荷輸送層形成用溶液を光電変換層上に塗布法により塗布した後、あるいは、光電反感層を前記電荷輸送層形成用溶液に浸漬させたまま、重合反応を行なう。

[0174] 重合反応の条件は、用いる上記一般式(10)の単量体またはその多量体等、前記重合触媒、および前記重合速度調整剤のそれぞれの種類、その量比、濃度、塗布した段階での液膜の厚み、望まれる重合速度により異なるが、

好適な重合条件としては、空気中加熱の場合の加熱温度が25～120℃の範囲、加熱時間が1分～24時間の範囲が好ましい。

[0175] 塗布する方法としては、特に制限されず、公知の塗布方法が同様にしてまたは適宜修飾して使用できる。具体的には、ディッピング（浸漬）、滴下、ドクターブレード、スピコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター、エアナイフコート、カーテンコート、ワイヤーバーコート、グラビアコート、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート、および米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の各種塗布法を用いることができる。また、このような塗布の操作を繰り返し行って積層するようにしてもよい。この場合の塗布回数は、特に制限されず、所望の電荷輸送層の厚みに応じて適宜選択できる。

[0176] 電荷輸送層中の一般式（10）で表される化合物または前記化合物の多量体を重合して形成される重合物の含有量は、特に制限されない。正孔輸送特性、光電変換層の界面近傍で発生した励起子の消滅の抑制・防止能などを考慮すると、全単量体に対して、50～100質量%であることが好ましく、さらに90～100質量%であることが好ましい。

[0177] 電荷輸送層の伝導度を高めるために、重合体は正孔ドーパされるのが好ましい。この際の、正孔ドーパ量は、特に制限されないが、一般式（10）の化合物あたり、0.15～0.66（個）であることが好ましい。

[0178] 電解重合では、一般式（10）で表される化合物由来の構造を有する重合体に電場をかけて酸化することにより、正孔ドーパされる。

[0179] また、光電変換層の増感色素の酸化体を還元するためには、本発明に使用される重合体が色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが好ましい。重合体のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は、特に制限されず、使用する増感色素によって異なるが、該重合体がドーパされた状態で、4.5 eV以上5.5 eV以下が好ましく、さらに4.7 eV以上5.3 eV以下であることが好ましい。

[0180] また、可視光吸収率が低いと吸収による光の損失が少なく、光による劣化も抑えられることから、好ましい電荷輸送層としては吸光度が1.0以下が好ましい。また、重合体の重合度が高まると吸光度はやや高まり、好ましい正孔輸送能を有する重合度を出すためには、吸光度として、0.2以上の吸光度を示す重合度を有する電荷輸送層が好ましい。したがって、本発明に係る重合体は、400～700nmでの吸光度（400～700nmの波長領域での吸光度の平均値）が0.2～1.0であることが好ましい。

[0181] 本明細書において、電荷輸送層（重合体）の吸光度は、電解重合前後での作用極の吸光度差を用いて規定され、この際、吸光度は、400～700nmの波長領域での吸光度の平均値を意味する。吸光度は、分光光度計（JASCO V-530）を用いて測定される。作用極として、FTO導電性ガラス基板に形成した有効面積 $10 \times 20 \text{ mm}^2$ の酸化チタン薄膜に色素を吸着したものを、前述の電解重合溶液と同組成の溶液に浸漬し、対極を白金線、参照電極を $\text{Ag} / \text{Ag}^+$  ( $\text{AgNO}_3$ , 0.01M)、保持電圧を-0.16Vとして、半導体層方向から光を照射しながら（キセノンランプ使用、光強度 $22 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、430nm以下の波長をカット）30分間電圧を保持して、一般式（1）あるいは一般式（10）の繰り返し単位を有する重合体を前記作用極上に形成して測定する。膜厚のばらつきの影響を補正するために、サンプルの膜厚を測定し、膜厚（ $\mu\text{m}$ ）で除した値を用いる。膜厚測定は、Dektak 3030（SLOAN TECHNOLOGY Co. 製）にて測定される。

[0182] [第二電極]

第二電極は、電荷輸送層と接して配置され、任意の導電性材料で構成される。絶縁性の物質でも、電荷輸送層に面している側に導電性物質層が設置されていれば、これも使用することができる。第二電極は、素子の電気抵抗を低減する等の観点から、電荷輸送層との接触が良好であることが好ましい。また、第二電極は、電荷輸送層との仕事関数の差が小さく、化学的に安定であることが好ましい。このような材料としては、特に制限されないが、金

、銀、銅、アルミニウム、白金、クロム、ロジウム、ルテニウム、マグネシウム、インジウム等の金属薄膜、炭素、カーボンブラック、導電性高分子、導電性の金属酸化物（インジウム—スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）等の有機導電体などが挙げられる。好ましくは金などの金属薄膜である。また、第二電極の厚みは、特に制限されないが、10～1000 nmであることが好ましい。また、第二電極の表面抵抗値は、特に制限されず、可能な限り低い値であることが好ましい。具体的には、表面抵抗値は、 $80 \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $20 \Omega / \text{cm}^2$ 以下であることがより好ましい。なお、第二電極の表面抵抗の下限は、可能な限り低いことが好ましいため、特に規定する必要はないが、 $0.01 \Omega / \text{cm}^2$ 以上であれば十分である。

[0183] また、第二電極は、上記金属薄膜をガラス基板上に形成させたものを用いることもできる。

[0184] 以上のような構成を有する光電変換素子は、基体の外側から光が照射されると、素子内部の光電変換層の半導体層に担持された増感色素が励起されて電子を放出する。励起された電子は、半導体に注入され、バリア層を通じて第一電極に移動する。第一電極に移動した電子は、外部回路を通じて第二電極に移動し、電荷輸送層に供給される。そして、（電子を放出して）酸化された増感色素は、電荷輸送層から電子を受け取り、基底状態に戻る。このようなサイクルを繰り返すことで、光が電気に変換される。

[0185] 本発明に係る光電変換素子は、一般式（1）の化合物において、 $A r_1$ が存在することにより、共役長が伸び、共鳴安定性が向上し、さらにはXとYとが離れて存在することとなり、酸化物半導体への電荷注入が効率的にできるようになり、増感色素が太陽光の可視光を含む幅広い吸収ピークを示し、その結果、太陽光に対する光電変換効率は向上しうる。すなわち、本発明に係る光電変換素子は、光電変換効率に優れる。

[0186] <太陽電池>

本発明に係る光電変換素子は、太陽電池に特に好適に使用することができる

る。したがって、本発明は、上述の光電変換素子を有することを特徴とする太陽電池をも提供する。

[0187] 本発明に係る光電変換素子は、色素増感型の太陽電池（セル）として用いられうる。すなわち、本発明に係る太陽電池は、例えばインターコネクタにより電氣的に接続された複数の太陽電池セル（本発明に係る光電変換素子）と、それを挟持する一对の保護部材と、一对の保護部材と複数の太陽電池との間の隙間に充填された封止樹脂とを有する。一对の保護部材のうち的一方は、前述の光電変換素子の基体となる。一对の保護部材は両方が透明であってもよいし、一方のみが透明であってもよい。

[0188] 本発明に係る太陽電池の構造の例には、Z型モジュール、W型モジュールが含まれる。Z型モジュールは、対向する一对の保護部材のうち、一方の保護部材に複数の色素を担持した多孔質な半導体層を、他方の基体に複数の電荷輸送層を形成し、これらを貼り合わせた構造を有する。W型モジュールは、保護部材のそれぞれに一つおきに色素を担持した多孔質な半導体層および電荷輸送層の積層体を形成し、セルが互い違いとなるように貼り合わせた構造を有する。

[0189] 本発明に係る太陽電池に、太陽光または太陽光と同等の電磁波を照射すると、半導体に担持された増感色素は照射された光もしくは電磁波を吸収して励起する。励起によって発生した電子は半導体に移動し、次いで導電性支持体および外部負荷を経由して第二電極に移動して、電荷輸送層の電荷（正孔）輸送性材料に供給される。一方、半導体に電子を移動させた増感色素は酸化体となっているが、第二電極から電荷輸送層の重合体を経由して電子が供給されることにより、還元されて元の状態に戻り、同時に電荷輸送層の重合体は酸化されて、再び第二電極から供給される電子により還元されうる状態に戻る。このようにして電子が流れ、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

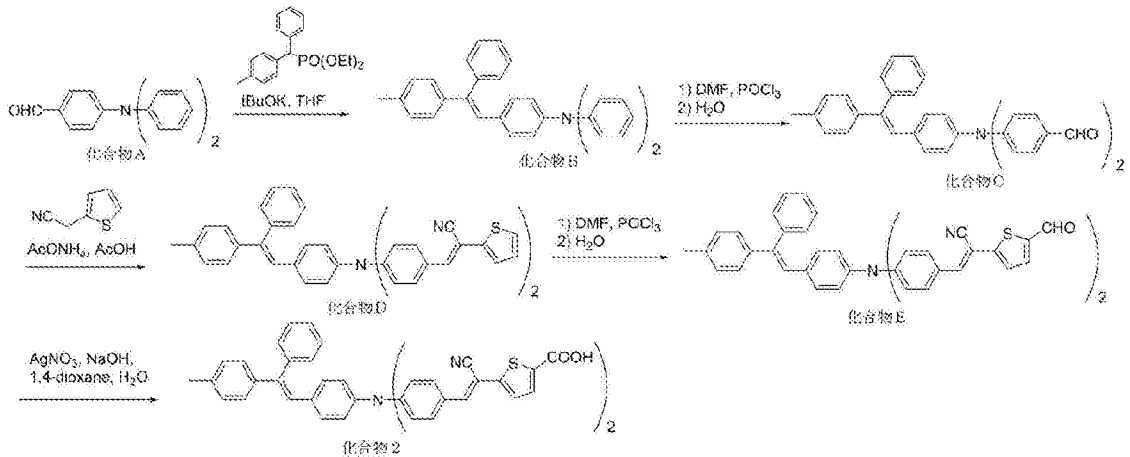
## 実施例

[0190] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない

## [0191] [合成例 1 : 化合物 2 の合成]

化合物 2 を下記スキームにより合成した。

## [0192] [化17]



[0193] 1当量の diethyl phenyl (p-tolyl) methyl phosphonate の THF 溶液を  $0^\circ\text{C}$  に氷冷し、1.1当量の tert-ブトキシカリウムを加え30分撹拌した後、 $0^\circ\text{C}$  にて1当量の4-(ジフェニルアミノ)ベンズアルデヒド(化合物A)を加え、 $50^\circ\text{C}$  に昇温後3時間撹拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Bを得た。

[0194] 化合物BのDMF溶液を $0^\circ\text{C}$ に氷冷し、3当量のオキシ塩化リンを滴下した後、 $60^\circ\text{C}$ で3時間撹拌した後に $0^\circ\text{C}$ に冷却し、激しく撹拌した状態で過剰量の冷水を加えた後に $20^\circ\text{C}$ とし2時間撹拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Cを得た。

[0195] 化合物Cを酢酸に懸濁後、2.2当量のチオフェン-2-アセトニトリル、2.2当量の酢酸アンモニウムを加え、 $100^\circ\text{C}$ にて5時間撹拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲル

カラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Dを得た。

[0196] 化合物DのDMF溶液を0℃に氷冷し、2.2当量のオキシ塩化リンを滴下した後、60℃で2時間攪拌した後に0℃に冷却し、激しく攪拌した状態で過剰量の冷水を加えた後に20℃とし2時間攪拌した。反応液を酢酸エチルで抽出し、水で洗浄して、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Eを得た。

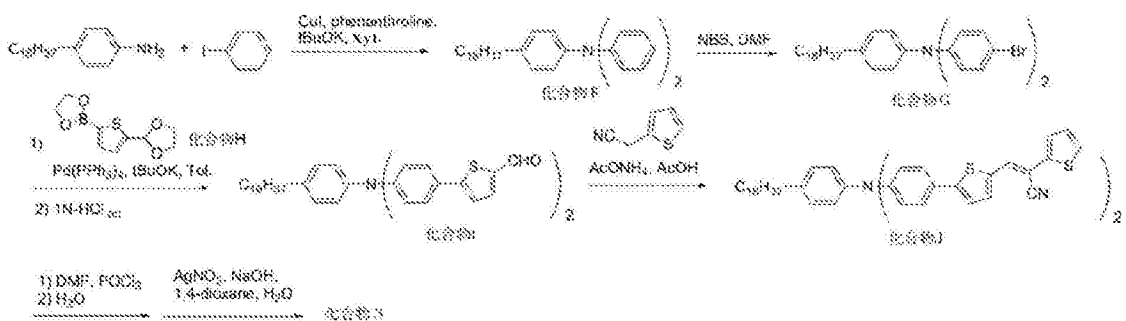
[0197] 6当量の水酸化ナトリウムの水溶液に3当量の硝酸銀水溶液を滴下し30分攪拌後、化合物Eの1,4-ジオキサン：THF=1：1溶液を滴下し、45℃にて8時間攪拌した。溶液をセライト濾過後、1,4-ジオキサンおよびTHFを減圧除去した後、0.1規定塩酸でpH4とし、酢酸エチルで抽出、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去して、化合物2を得た。

[0198] 化合物2の構造は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルにより確認した。

[0199] [合成例2：化合物3の合成]

化合物3を下記スキームにより合成した。

[0200] [化18]



[0201] 1当量の4-オクタデシルアニリンのキシレン溶液に、2.2当量のヨードベンゼン、0.1当量のヨウ化銅、0.3当量のフェナントロリン、4.4当量のtert-ブトキシカリウムを加え170℃にて3時間攪拌した後。液温を室温まで冷却後、セライト濾過し減圧蒸留によりキシレンを留去した後、トルエン溶液とし、水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽

出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Fを得た。

[0202] 化合物FのDMF溶液を0℃に氷冷し、2.2当量のN-ブロモスクシンイミドを加え、室温で1時間攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、水洗浄後に、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Gを得た。

[0203] 化合物Gのトルエン溶液に2.2当量の化合物H、0.2当量のテトラキストリフェニルホスフィンパラジウム、4.4当量のtert-ブトキシカリウムを加え、80℃にて6時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後にセライト濾過し、水、飽和食塩水で洗浄後に、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Iを得た。

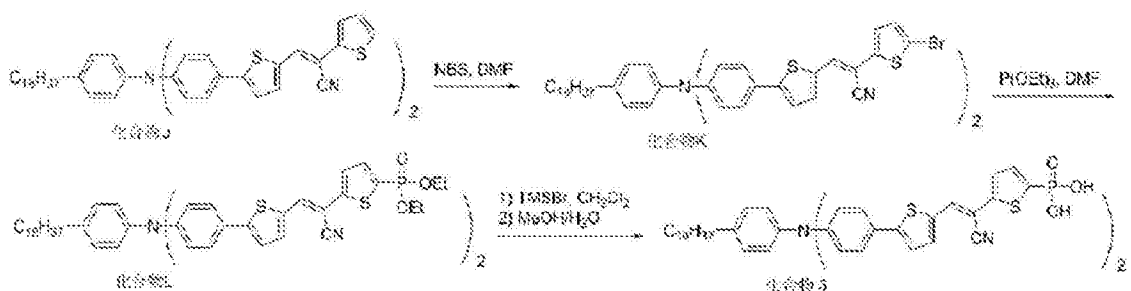
[0204] 上記合成例1において、化合物Cの代わりに、上記で得られた化合物Iを使用する以外は、合成例1と同様にして、チオフェン-2-アセトニトリルの付与、チオフェンのホルミル化、ホルミルのカルボン酸化を行い、化合物3を得た。

[0205] 化合物3の構造は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルにより確認した。

[0206] [合成例3：化合物5の合成]

化合物5を下記スキームにより合成した。

[0207] [化19]



[0208] 上記合成例2と同様にして化合物Jを合成した。この化合物JのDMF溶



液を0℃に氷冷し、2. 2当量のN-ブロモスクシンイミドを加え、室温で1時間攪拌した。反応液に水を加え、酢酸エチルで抽出し、水洗浄後に、硫酸マグネシウムで乾燥させた。得られた抽出液の溶媒をロータリーエバポレータにて留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して化合物Kを得た。

[0209] 化合物KのDMF溶液に3当量の垂リン酸トリエチルを加え、100℃にて5時間攪拌した。次いで減圧蒸留をし、残渣を酢酸エチルに溶解させ、水洗浄後に硫酸マグネシウムで乾燥した。溶液をロータリーエバポレータにて留去し化合物Lを得た。

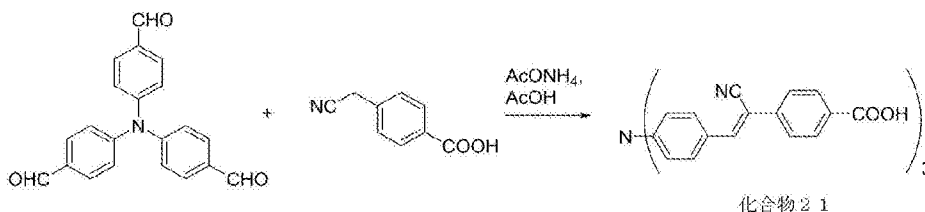
[0210] 化合物Lのジクロロメタン溶液を0℃に冷却後、5当量の臭化トリメチルシランを加え2時間攪拌後、減圧蒸留にて溶媒を留去し、残渣にメタノール：水=19：1の溶液を加え12時間攪拌した。溶媒を減圧蒸留にて留去した後、酢酸エチルに溶解し、1規定塩酸を加え有機層を抽出し、水洗後、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液をロータリーエバポレータにて留去し化合物5を得た。

[0211] 化合物5の構造は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルにより確認した。

[0212] [合成例4：化合物21の合成]

化合物21を下記スキームにより合成した。

[0213] [化20]



[0214] 1当量のtri-(4-formylphenyl)-amine、3.3当量の4-(cyanomethyl)benzoic acidの酢酸：1、4-ジオキサン=1：1の溶液に、1当量の酢酸アンモニウムを加え105℃で8時間攪拌した。室温まで減圧蒸留し、残渣に水を加え懸濁液と

した後に桐山ろ過により固形物を濾取し、酢酸臭が無くなるまで水洗し、次いで冷酢酸エチルにて洗浄し、化合物 21 を得た。

[0215] 化合物 21 の構造は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルにより確認した。

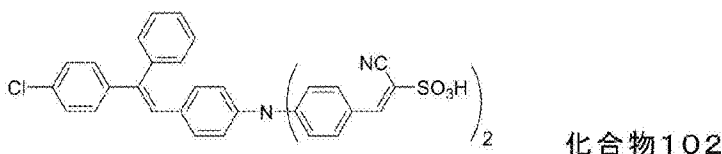
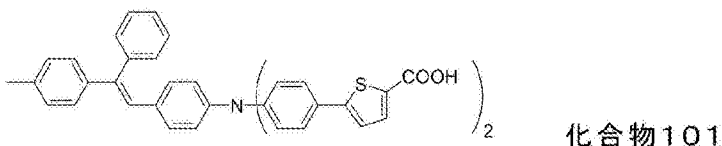
[0216] [合成例 5 ~ 25]

合成例 1 の合成法に芳香族求電子置換反応、芳香族求核置換反応、カップリング反応、およびメタセシス反応等を適宜組み合わせて、本発明に係る化合物 5 ~ 25 を合成した。

[0217] [合成例 26 ~ 27]

上記と同様に適宜化学反応を組み合わせて、化合物 101 ~ 102 を合成した。化合物 101 ~ 102 を下記に示す。

[0218] [化21]



[0219] [実施例 1 : 光電変換素子 1 の作製]

酸化チタンペースト（アナターゼ型、1次平均粒径（顕微鏡観察平均）18 nm、ポリエチレングリコール分散）を、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）導電性ガラス基板（ガラス基板の厚さ：1.1 mm、日本板硝子社製）（FTOの塗布量：7 g/m<sup>2</sup>ガラス基板、FTOの厚み：900 nm）へスクリーン印刷法（塗布面積 5 × 5 mm<sup>2</sup>）により塗布した。塗布および乾燥（120 °Cで3分間）を2回繰り返す、200 °Cで10分間および500 °Cで15分間焼成を行い、厚さ 6 μm の酸化チタン薄膜（バリア層 空孔率 C : 1 体積%）を得た。この薄膜上に、さらに酸化チタンペースト（アナターゼ型、1次平均粒径（顕微鏡観察平均）400 nm、ポリエチレングリコール分

散)を同様の方法で塗布および焼成し、厚さ $3\mu\text{m}$ の酸化チタン薄膜(半導体層 空孔率 $D:50$ 体積%)を形成した(酸化チタンを塗布焼結したFTOガラス基板)。

[0220] 本発明の化合物1(増感色素)をアセトニトリル:t-ブチルアルコール=1:1の混合溶媒に溶解し、 $5\times 10^{-4}\text{mol/l}$ の溶液を調製した。上記酸化チタンを塗布焼結したFTOガラス基板を、この溶液に室温で3時間浸漬して色素の吸着処理を行い、光電変換層(半導体電極)を得た。なお、得られた光電変換層の半導体層 $1\text{m}^2$ 当たりの増感色素の総担持量は、 $1.2$ ミリモルであった。

[0221] 電荷輸送層(電解液)にはヨウ化1-メチル-3-ブチルイミダゾリウム $0.6\text{mol/l}$ 、グアニジンチオシアネート $0.1\text{mol/l}$ 、ヨウ素 $0.05\text{mol/l}$ 、4-(t-ブチル)ピリジン $0.5\text{mol/l}$ を含むアセトニトリル:バレロニトリル=85:15の溶液を用いた。対極に白金およびクロムを蒸着したガラス板(白金およびクロムの蒸着層: $10\text{nm}$ )を用い、先に作製した半導電極および電荷輸送層とクランプセルで組み立てることにより光電変換素子1を作製した。

[0222] [実施例2~13:光電変換素子2~13の作製]

増感色素として合成例で合成した表に示す化合物を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子2~13を作製した。

[0223] [実施例14:光電変換素子14の作製]

実施例1と同様にして、酸化チタンを塗布焼結したFTOガラス基板を形成した。

[0224] 本発明の化合物1(増感色素)をアセトニトリル:t-ブチルアルコール=1:1(体積比)の混合溶媒に溶解し、 $5\times 10^{-4}\text{mol/L}$ の増感色素含有溶液を調製した。上記酸化チタンを塗布焼結したFTOガラス基体を、当該溶液中に室温( $25^\circ\text{C}$ )で3時間浸漬して増感色素の半導体への吸着処理を行い、光電変換層(半導体電極)を得た。なお、得られた光電変換層の半導体層 $1\text{m}^2$ 当たりの増感色素の総担持量は、 $1.2$ ミリモルであった。

[0225] 電解重合は、電荷輸送材料の原料となるモノマーである2, 2'-ビス-3, 4-エチレンジオキシチオフェンおよびLi[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]を含有するアセトニトリル溶液（電荷輸送材料濃度：1×10<sup>-3</sup>mol/L、Li[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]濃度：0.1mol/L）に浸漬した。作用極を上記半導体電極、対極を白金線、参照電極をAg/Ag<sup>+</sup>(AgNO<sub>3</sub> 0.01M)、保持電圧を-0.3Vとした。半導体層方向から光を照射しながら（キセノンランプ使用、光強度32mW/cm<sup>2</sup>、520nm以下の波長をカット）15分間電圧を保持して、電荷輸送層を上記半導体電極表面に形成した。得られた半導体電極/電荷輸送層をアセトニトリルで洗浄、乾燥した。

[0226] なお、ここで得られた電荷輸送層は、溶媒には不溶の重合膜になっている。その後、Li[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]を15×10<sup>-3</sup>mol/L、tert-ブチルピリジンを50×10<sup>-3</sup>mol/Lの割合で含有するクロロベンゼン：アセトニトリル=19：1の溶液に30分間浸漬した。）によって行った。次いで真空蒸着法により金（Au）を90nm蒸着して第二電極を作製し、光電変換素子14を作製した。

[0227] [実施例15～20：光電変換素子15～20の作製]

増感色素として合成例で合成した表に示す化合物を用いたことを除いては、実施例14と同様の方法で光電変換素子15～20を作製した。

[0228] [比較例1～2：光電変換素子21～22の作製]

増感色素として合成例で合成した化合物101～102を用いたことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子21～22を作成した。

[0229] [比較例3～4：光電変換素子23～24の作製]

増感色素として合成例で合成した化合物101～102を用いたことを除いては、実施例13と同様の方法で光電変換素子23～24を作成した。

[0230] [光電変換素子の評価]

<光電変換効率の測定>

ソーラーシミュレータ（英弘精機製）を用いて、上記光電変換素子に、キセノンランプからAMフィルター（AM-1.5）を通して強度100mW

／ $\text{cm}^2$ の擬似太陽光を照射した。そして、I-Vテスターを用いて、光電変換素子の室温（25℃）での電流-電圧特性を測定し、短絡電流密度（ $J_{sc}$ ）、開放電圧（ $V_{oc}$ ）、および形状因子（F. F.）を測定した。これらの値に基づき、下記式1から光電変換効率 $\eta$ （%）を算出した。

[0231] [数1]

[式1]

$$\eta = \{(V_{oc} \times J_{sc} \times F. F.) / P\} \times 100$$

P: 入射光強度 [ $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]

$V_{oc}$ : 開放電圧 [V]

$J_{sc}$ : 短絡電流密度 [ $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ]

F. F.: 形状因子

[0232] 実施例1～20および比較例1～4の上記試験の評価結果を表1に示す。

[0233]

[表1]

[表1]

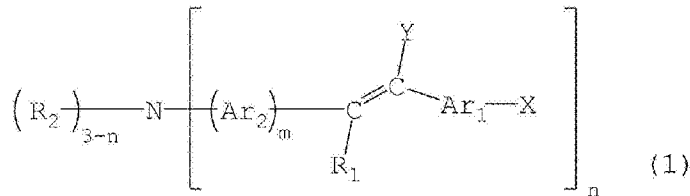
	光電変換素子	増感色素	V <sub>oc</sub> (mV)	J <sub>sc</sub> (mA)	$\eta$ (%)
実施例1	1	化合物1	720	6.8	3.3
実施例2	2	化合物2	710	7.5	3.6
実施例3	3	化合物3	720	8.5	4.3
実施例4	4	化合物5	710	8.4	4.2
実施例5	5	化合物6	700	8.6	4.2
実施例6	6	化合物8	730	6.7	3.5
実施例7	7	化合物11	760	5.9	3.1
実施例8	8	化合物12	690	6.3	2.9
実施例9	9	化合物15	670	5.3	2.4
実施例10	10	化合物16	730	7.4	3.8
実施例11	11	化合物20	710	7.8	4.0
実施例12	12	化合物22	720	5.7	2.7
実施例13	13	化合物25	730	5.5	2.7
比較例1	21	化合物101	670	4.1	1.9
比較例2	22	化合物102	650	3.1	1.4
実施例14	14	化合物2	780	6.8	3.5
実施例15	15	化合物3	820	7.4	4.3
実施例16	16	化合物5	810	7.2	4.1
実施例17	17	化合物6	800	7.9	4.2
実施例18	18	化合物11	810	5.3	2.9
実施例19	19	化合物20	780	6.9	3.8
実施例20	20	化合物25	800	4.8	2.6
比較例3	23	化合物101	720	3.3	1.7
比較例4	24	化合物102	690	2.1	1.0

## 請求の範囲

[請求項1] 基体、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、電荷輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子において、

前記増感色素は、下記一般式(1)：

[化1]



式中、

$Ar_1$ は、置換または非置換の2価の芳香族基または複素環基であり；

$X$ は、カルボン酸基 ( $-C(=O)(OH)$ )、スルホン酸基 ( $-S(=O)_2(OH)$ )、リン酸基 ( $-O-P(=O)(OH)_2$ )、またはホスフィン酸基 ( $-PR_a(=O)(OH)$ )、 $R_a$ は水素原子又は炭素数1~24のアルキル基)であり；

$Y$ は、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子、 $-COR_b$ 、 $-COOR_b$ 、 $-S(=O)_2R_b$  (この際、 $R_b$ は、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数2~24のアルキニル基、置換もしくは非置換の炭素数6~24のアリール基、置換もしくは非置換の1~24のアシル基、置換もしくは非置換の複素環基またはアミノ基)であり；

$R_1$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~24のアルキル基を表わし；

$Ar_2$ は、それぞれ独立して、2価の芳香環含有基または複素環含有基であり；

$m$ は、0以上の整数であり；

$R_2$ は、それぞれ独立して、置換または非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換または非置換の炭素数3～24のシクロアルキル基、置換または非置換の炭素数2～24のアルケニル基、置換または非置換の炭素数2～24のアルキニル基、置換または非置換の炭素数6～24の炭化水素環含有基または置換または非置換の複素環含有基を表わし；

$n$ は、2または3であり；

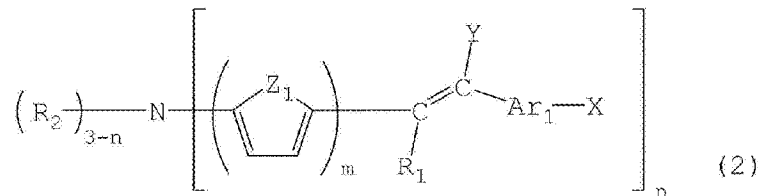
炭素-炭素二重結合は、 $Ar_1$ および $Ar_2$ が、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい；

で表される、光電変換素子。

[請求項2] 前記一般式(1)において、 $n$ は2である、請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記一般式(1)は、下記一般式(2)：

[化2]



式中、

$Ar_1$ 、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ 、 $Y$ および $m$ は、前記一般式(1)と同様の定義であり；

$n$ は2であり；

$Z_1$ は、SまたはC=Cであり；

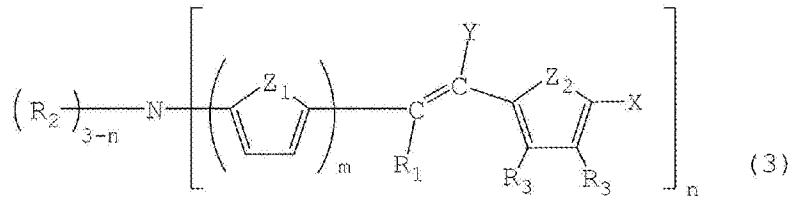
炭素-炭素二重結合は、 $R_1$ および $Y$ が、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい；

で表される、請求項2に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記一般式(1)は、下記一般式(3)：



[化3]



式中、

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $X$ 、 $Y$ および $m$ は、前記一般式(1)と同様の定義であり；

$n$ は2であり；

$Z_1$ および $Z_2$ は、それぞれ独立して、 $S$ または $C=C$ であり；

$R_3$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1～24のアルキル基、置換もしくは非置換の炭素数2～24のアルケニル基、置換もしくは非置換の炭素数2～24のアルキニル基、置換もしくは非置換の炭素数1～24のアルコキシ基、置換もしくは非置換の炭素数6～24のアリール基、または置換もしくは非置換の複素環基であり、ふたつの $R_3$ が一緒になって環を形成してもよく；

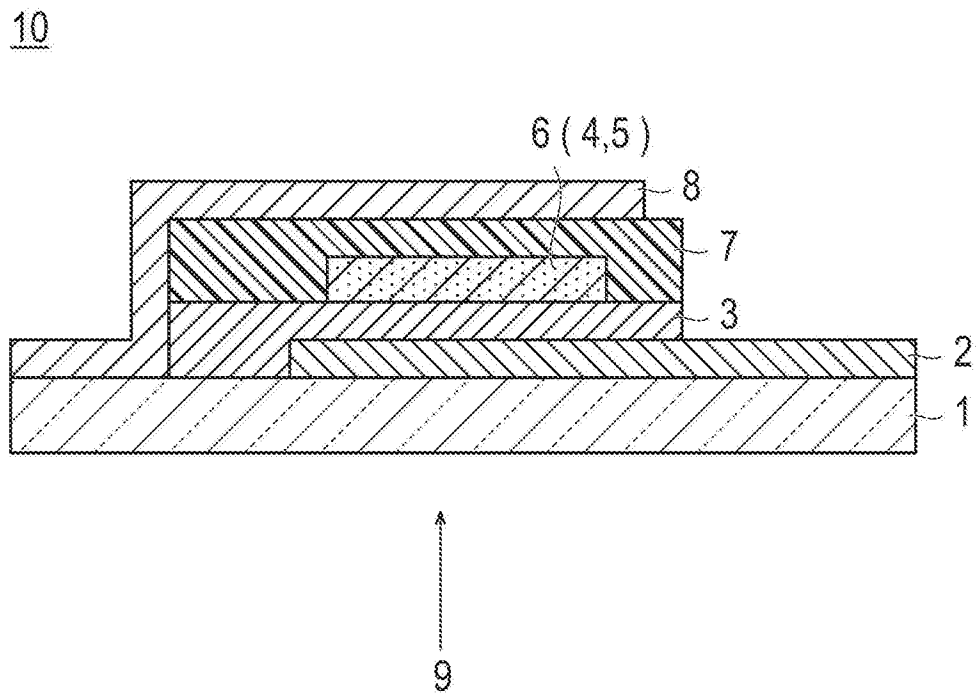
炭素-炭素二重結合は、 $R_1$ および $Y$ が、シスまたはトランスのいずれの関係であってもよい；

で表される、請求項2または3に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記一般式(1)において、 $X$ はカルボン酸基である、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] 請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子を有する、太陽電池。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053102

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2014.01)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)

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)

CAplus/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2013-239384 A (Konica Minolta, Inc.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims (Family: none)	1-6
A	MIKROYANNIDIS et al. Low band gap vinylene compounds with triphenylamine and benzothiadiazole segments for use in photovoltaic cells, Organic Electronics, 2009, 10(7), p.1320-1333	1-6

 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  
10 March, 2014 (10.03.14)Date of mailing of the international search report  
18 March, 2014 (18.03.14)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2014.01)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. H01M14/00, H01L31/04		
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) CPlus/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
PA	JP 2013-239384 A(コニカミノルタ株式会社) 2013. 11. 28, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
A	MIKROYANNIDIS et al. Low band gap vinylene compounds with triphenylamine and benzothiadiazole segments for use in photovoltaic cells, Organic Electronics, 2009, 10(7), p. 1320-1333	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	10.03.2014	国際調査報告の発送日
		18.03.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 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) 近藤 政克	4 X 9734
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477	