

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 8 月 27 日(27.08.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/125587 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 51/44 (2006.01) H01L 51/46 (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/052684
- (22) 国際出願日: 2015 年 1 月 30 日(30.01.2015)
- (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 2014-032566 2014 年 2 月 24 日(24.02.2014) JP
特願 2014-084832 2014 年 4 月 16 日(16.04.2014) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社リコー(RICOH COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 田中 裕二(TANAKA, Yuuji) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込

1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内 Tokyo (JP).
堀内 保(HORIUCHI, Tamotsu) [JP/JP]; 〒1438555
東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社
リコー内 Tokyo (JP). 兼為 直道(KANEI, Naomi-
chi) [JP/JP]; 〒1438555 東京都大田区中馬込 1 丁目
3 番 6 号 株式会社リコー内 Tokyo (JP).

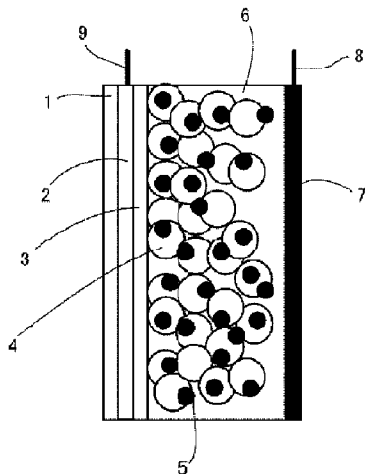
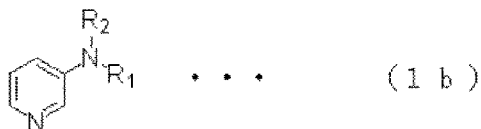
(74) 代理人: 廣田 浩一(HIROTA, Koichi); 〒1510053
東京都渋谷区代々木 1-24-10 TSビル
4 階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, 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.

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 光電変換素子及び太陽電池



(57) Abstract: Provided is a photoelectric conversion element which comprises a first electrode, a hole blocking layer, an electron transport layer, a first hole transport layer and a second electrode, and wherein the first hole transport layer contains at least one of the basic compounds that are represented by general formula (1a) or general formula (1b). (In general formula (1a) or (1b), R₁ and R₂ may be the same or different, and each represents a substituted or unsubstituted alkyl group or an aromatic hydrocarbon group, and R₁ and R₂ may combine together to form a substituted or unsubstituted heterocyclic group containing a nitrogen atom.)

(57) 要約: 第一の電極と、ホールブロッキング層と、電子輸送層と、第一のホール輸送層と、第二の電極と、を有する光電変換素子であって、前記第一のホール輸送層は、下記一般式(1a)及び一般式(1b)で表される塩基性化合物のうち少なくとも1つを含む光電変換素子を提供する。(式(1a)又は(1b)中、R₁、R₂は置換もしくは無置換のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよく、また、R₁、R₂は互いに結合して、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。)



(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, ST, 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))

明 細 書

発明の名称：光電変換素子及び太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子及び太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、化石燃料の代替エネルギーとして、また地球温暖化対策として太陽電池の重要性が高まっている。しかし、シリコン系太陽電池に代表される現行の太陽電池は、現状ではコストが高く、普及を妨げる要因となっている。

[0003] そのため、各種低コスト型の太陽電池の研究開発が進められており、これら中でも、スイスローザンヌ工科大学の G r a e t z e l らが発表した色素増感型太陽電池は、実用化への期待が高まっている（例えば、特許文献 1、非特許文献 1、2 参照）。

[0004] 前記太陽電池の構造は、透明導電性ガラス基板上に多孔質な金属酸化物半導体を設け、その表面に吸着した色素と、酸化還元対を有する電解質と、対向電極とからなる。

前記特許文献 1 及び前記非特許文献 1 及び 2 の前記色素増感型太陽電池は、酸化チタン等の金属酸化物半導体電極を多孔質化して表面積を大きくしたこと、並びに色素としてルテニウム錯体を単分子吸着させたことにより光電変換効率が著しく向上している。

[0005] また、光電変換素子の製造方法に印刷方式を適用できるため、高価な製造設備を必要としないことから製造コストを下げられることが期待されている。しかし、前記太陽電池はヨウ素と揮発性溶剤を含んでおり、ヨウ素レドックス系の劣化による発電効率の低下、電解液の揮発や漏れといった問題がある。

[0006] 前記欠点を補うものとして、次に示されるような固体型色素増感型太陽電池の発表が行われている。

1) 無機半導体を用いたもの（例えば、非特許文献 3、4 参照）

2) 低分子有機ホール輸送材料を用いたもの（例えば、特許文献2、非特許文献5、6参照）

3) 導電性高分子を用いたもの（例えば、特許文献3、非特許文献7参照）

[0007] 前記非特許文献3に記載の太陽電池では、p型半導体層の構成材料としてヨウ化銅が用いられている。作製直後は比較的良好な光電変換効率を有するが、ヨウ化銅の結晶粒の増大等を理由とする劣化により数時間で半減してしまうことが知られている。

そこで、前記非特許文献4に記載の太陽電池においては、イミダゾリニウムチオシアナートを加えることによってヨウ化銅の結晶化を抑制しているが、十分ではない。

[0008] 前記非特許文献5に記載の有機ホール輸送材料を用いたタイプの固体型色素増感太陽電池は、Hagenらによって報告され、Graetzelらによって改良されている（非特許文献6参照）。

[0009] 前記特許文献2に記載のトリフェニルアミン化合物を用いた固体型色素増感太陽電池は、トリフェニルアミン化合物を真空蒸着して電荷輸送層を形成している。

そのため、多孔質半導体の内部空孔へ前記トリフェニルアミン化合物が到達できず、低い変換効率しか得られていない。

[0010] 前記非特許文献6に記載の例は、スピロ型のホール輸送材料を有機溶媒に溶解し、スピンコートを利用してナノチタニア粒子とホール輸送材料の複合体を得ている。

しかしながら、この太陽電池におけるナノチタニア粒子膜厚の最適値は2 μm 程度とされており、ヨウ素電解液を使用する場合の10 μm ～20 μm と比較して非常に薄い。そのため、酸化チタンに吸着した色素量も少なく、十分な光吸収やキャリア発生を行うことが困難であり、電解液を用いた場合の特性は及ばない。

[0011] 前記導電性高分子を用いたタイプの固体型太陽電池として、大阪大学柳田らがポリピロールを用いたものを報告している（非特許文献7参照）。前記

固体型太陽電池においても、低い変換効率しか得られていない。また前記特許文献3に記載のポリチオフェン誘導体を用いた固体型色素増感太陽電池は、色素を吸着した多孔質酸化チタン電極上で、電解重合法を用いて電荷移動層を設けているが、色素が酸化チタンから脱着したり、あるいは色素の分解が生じたりする問題がある。更に、前記ポリチオフェン誘導体は耐久性に非常に問題がある。

[0012] 近年の技術開発により、電子回路における駆動電力が非常に少なくなり、室内光のような微弱な光を電気に変換することで、センサ等の様々な電子部品を駆動することができるようになった。

また、従来のヨウ素等を用いた電解液型色素増感太陽電池は、アモルファスシリコン太陽電池以上に微弱な室内光における光電変換特性を有することが報告されている（非特許文献8参照）。

しかしながら、前記電解液型色素増感太陽電池は、上述したヨウ素と揮発性溶剤を含んでおり、ヨウ素レドックス系の劣化による発電効率の低下、電解液の揮発や漏れといった問題がある。

[0013] さらに、室内光のような微弱な光を電気に変換する際には、光電変換素子における内部抵抗による損失電流が顕著であることが報告されている（非特許文献9参照）。

前記内部抵抗を高くすると短絡電流密度が悪くなり、光電変換特性悪化する。また、前記内部抵抗を低くすると開放電圧が悪くなり、光電変換特性が悪化する。すなわち、前記内部抵抗を高くすることと、良好な前記光電変換特性の両立は、非常に困難である。

[0014] また、擬似太陽光と比べて、前記室内光のような微弱な光においては、前記光電変換素子で得られる開放電圧が低くなる。そのため、電子回路を駆動する際に必要な出力電圧を得るためには、高い開放電圧を得る必要がある。

[0015] 高い開放電圧を得ることができる塩基性物質は従来から報告されている（非特許文献10参照）。しかしながら、ヨウ素等の電解液型色素増感太陽電池においては、従来から用いられている4-ターシャルブチルピリジンより

優れた光電変換性を得ることができる塩基性材料は存在しない。

[0016] 以上説明したように、これまでに検討されてきた固体型光電変換素子は、何れも満足いく特性のものが得られていないのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特許第2664194号公報

特許文献2：特開平11-144773号公報

特許文献3：特開2000-106223号公報

非特許文献

[0018] 非特許文献1：Nature, 353 (1991) 737

非特許文献2：J. Am. Chem. Soc., 115 (1993)
6382

非特許文献3：Semicond. Sci. Technol., 10
(1995) 1689

非特許文献4：Electrochemistry, 70 (2002)
432

非特許文献5：Synthetic Metals, 89 (1997)
215

非特許文献6：Nature, 398 (1998) 583

非特許文献7：Chem. Lett., (1997) 471

非特許文献8：パナソニック電工技報, 56 (2008) 87

非特許文献9：フジクラ技報, 121 (2011) 42

非特許文献10：Solar Energy Materials & Solar Cells, 181 (2004) 87

非特許文献11：J. Org. Chem., 67 (2002) 3029

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明の課題は、このような前記問題点を解決し、従来と比較して光電変換性の優れた固体型の光電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0020] 前記課題を解決するために鋭意検討した結果、ホール輸送層にある特定の塩基性化合物を含むことで高性能な固体型の光電変換素子を提供できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、前記課題は、第一の電極と、ホールブロッキング層と、電子輸送層と、第一のホール輸送層と、第二の電極と、を有する光電変換素子であって、

前記第一のホール輸送層は、下記一般式（1 a）及び一般式（1 b）で表される塩基性化合物のうち少なくとも1つを含む光電変換素子により解決される。

[化1]



[化2]



（式（1 a）又は（1 b）中、 R_1 、 R_2 は置換もしくは無置換のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよく、また、 R_1 、 R_2 は互いに結合して、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。）

発明の効果

[0021] 本発明によれば、従来と比較して光電変換性の優れた固体型の光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]図1は、本発明に係る光電変換素子の構造を積層方向に直交する断面を表わす一例の概略図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、光電変換素子及び太陽電池の構成について図1に基づいて説明する。

なお、図1は光電変換素子及び太陽電池の積層方向に直交する断面を表す概略図の一例である。

図1に示す態様においては、基板1上に第一の電極2が設けられ、酸化チタンからなるホールブロッキング層3、電子輸送層4、電子輸送層上に光増感材料5が吸着し、第二の電極7との間にホール輸送層6を挟み込んだ構成をとっている。

[0024] <第一の電極>

第一の電極2としては、可視光に対して透明な導電性物質であれば特に限定されるものではなく、通常の光電変換素子、あるいは液晶パネル等に用いられる公知のものを使用できる。

[0025] 第一の電極2の材料としては、例えば、インジウム・スズ酸化物（以下、ITOと称す）、フッ素ドープ酸化スズ（以下、FTOと称す）、アンチモンドープ酸化スズ（以下、ATOと称す）、インジウム・亜鉛酸化物、ニオブ・チタン酸化物、グラフェン等が挙げられる。これらが1種単独あるいは複数積層されていてもよい。

[0026] 第一の電極2の厚みは、5nm～100μmが好ましく、50nm～10μmがより好ましい。

第一の電極2は一定の硬性を維持するため、可視光に透明な材質からなる基板1上に設けることが好ましい。基板1としては、例えば、ガラス、透明プラスチック板、透明プラスチック膜、無機物透明結晶体などが用いられる。

[0027] 第一の電極2と基板1とが一体となっている公知のものを用いることもで

き、例えば、FTOコートガラス、ITOコートガラス、酸化亜鉛：アルミニウムコートガラス、FTOコート透明プラスチック膜、ITOコート透明プラスチック膜等が挙げられる。

[0028] また、酸化スズや酸化インジウムに原子価の異なる陽イオン若しくは陰イオンをドーピングした透明電極、メッシュ状、ストライプ状等、光が透過できる構造にした金属電極をガラス基板等の基板上に設けたものでもよい。

これらは1種単独あるいは2種以上の混合、または積層したものでも構わない。また抵抗を下げる目的で、金属リード線等を併用してもよい。

[0029] 前記金属リード線の材質としては、例えば、アルミニウム、銅、銀、金、白金、ニッケル等の金属が挙げられる。前記金属リード線は、基板1に蒸着、スパッタリング、圧着等で設置し、その上に前記ITOや前記FTOを設ける方法により形成できる。

[0030] <ホールブロッキング層>

ホールブロッキング層3としては、可視光に対して透明であり、かつ電子輸送性材料であれば特に限定されるものではないが、特に酸化チタンが好ましい。室内光等の弱い光でも使用可能にするために損失電流を抑制するには、高い内部抵抗を有することが必要であり、ホールブロッキング層3を形成する酸化チタンの製膜方法も重要である。

前記酸化チタンの製膜は一般的には、湿式製膜となるゾルゲル法や四塩化チタンからの加水分解法が挙げられるが、抵抗が低めである。乾式製膜となるスパッタリング法がより好ましい。

[0031] ホールブロッキング層3は、第一の電極2とホール輸送層6との電子的コンタクトを防ぐ目的でも形成される。ホールブロッキング層3の厚みとしては、特に制限はないが、5nm～1μmが好ましく、湿式製膜では500nm～700nmがより好ましく、乾式製膜では10nm～30nmがより好ましい。

[0032] <電子輸送層>

本発明の光電変換素子及び太陽電池は、ホールブロッキング層3上に多孔

質状の電子輸送層4を形成するものであり、単層であっても多層であってもよい。

前記多層の場合、粒径の異なる半導体微粒子の分散液を多層塗布すること、種類の異なる半導体や、樹脂、添加剤の組成が異なる塗布層を多層塗布することもできる。

一度の塗布で厚みが不足する場合には、前記多層塗布は有効な手段である。

[0033] 一般的に、電子輸送層4の厚みが増大するほど単位投影面積当たりの担持光増感材料量も増えるため光の捕獲率が高くなるが、注入された電子の拡散距離も増えるため電荷の再結合によるロスも大きくなってしまう。

したがって、電子輸送層4の厚みは100nm～100μmが好ましい。

[0034] 前記半導体としては、特に限定されるものではなく、公知のものを使用することができる。

具体的には、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、あるいは金属のカルコゲニドに代表される化合物半導体、またはペロブスカイト構造を有する化合物等を挙げることができる。

前記金属の前記カルコゲニドとしては、例えば、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、あるいはタンタルの酸化物、カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマスの硫化物、カドミウム、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。

他の化合物半導体としては、例えば、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム、等のリン化物、ガリウム砒素、銅ーインジウムーセレン化物、銅ーインジウムー硫化物等が挙げられる。

前記ペロブスカイト構造を有する化合物としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸バリウム、ニオブ酸カリウム等が挙げられる。これらは、1種単独、あるいは2種以上の混合で使用しても構わない。

これらの中でも、酸化物半導体が好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブが特に好ましい。これらの半導体の結晶型は特に限定されるものではなく、単結晶でも多結晶でも、あるいは非晶質でも構わない。

[0035] 前記半導体微粒子のサイズとしては、特に制限はないが、一次粒子の平均粒径は1 nm～100 nmが好ましく、5 nm～50 nmがより好ましい。

また、より大きい平均粒径の半導体粒子を混合あるいは積層して入射光を散乱させる効果により、効率を向上させることも可能である。この場合の前記半導体粒子の平均粒径は50 nm～500 nmが好ましい。

[0036] 電子輸送層4の作製方法としては、特に制限はなく、例えば、スパッタリング等の真空中で薄膜を形成する方法や湿式製膜法が挙げられる。

[0037] 製造コスト等を考慮した場合、前記湿式製膜法が好ましく、前記半導体微粒子の粉末あるいはゾルを分散したペーストを調製し、電子集電電極基板上に塗布する方法がより好ましい。

前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法については、特に制限はなく、公知の方法にしたがって行うことができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等の様々な方法を用いることができる。

[0038] 前記半導体微粒子の分散液を機械的粉砕、あるいはミルを使用して作製する場合、少なくとも半導体微粒子単独、あるいは半導体微粒子と樹脂の混合物を水あるいは有機溶剤に分散して形成される。

[0039] 前記樹脂としては、例えば、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等によるビニル化合物の重合体や共重合体、シリコン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、ポリエステル樹脂、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド

樹脂等が挙げられる。

[0040] 前記半導体微粒子を分散する溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、 α -テルピネオ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、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸 n -ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、 N ， N -ジメチルホルムアミド、 N ， N -ジメチルアセトアミド、あるいは N -メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、 o -ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -オクタン、1，5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、 o -キシレン、 m -キシレン、 p -キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらは、1種単独、あるいは2種以上の混合溶媒として用いることができる。

[0041] 前記半導体微粒子の分散液、あるいはゾルーゲル法等によって得られた前記半導体微粒子のペーストは、粒子の再凝集を防ぐため、塩酸、硝酸、酢酸等の酸、ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテル等の界面活性剤、アセチルアセトン、2-アミノエタノール、エチレンジアミン等のキレート化剤等を添加することができる。

[0042] また、製膜性を向上させる目的で増粘剤を添加することも有効な手段である。

前記増粘剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等の高分子、エチルセルロース等の増粘剤等が挙げられる。

[0043] 前記半導体微粒子は、塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために焼成、マイクロ波照射、

電子線照射、あるいはレーザー光照射を行なうことが好ましい。これらの処理は単独で行なってもあるいは二種類以上組み合わせて行なってもよい。

[0044] 前記焼成する場合、焼成温度の範囲に特に制限はないが、温度を上げ過ぎると基板の抵抗が高くなったり、熔融したりすることもあるため、30℃～700℃が好ましく、100℃～600℃がより好ましい。また、焼成時間にも特に制限はないが、10分間～10時間が好ましい。

[0045] 前記マイクロ波照射は、電子輸送層4形成側から照射しても、裏側から照射しても構わない。

照射時間には特に制限がないが、1時間以内で行うことが好ましい。

[0046] 焼成後、前記半導体微粒子の表面積の増大や、光増感材料から前記半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば、四塩化チタンの水溶液や有機溶剤との混合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なってもよい。

[0047] 直径が数十nmの前記半導体微粒子を焼結等によって積層した膜は、多孔質状態を形成する。このナノ多孔構造は、非常に高い表面積を持ち、その表面積はラフネスファクターを用いて表わすことができる。

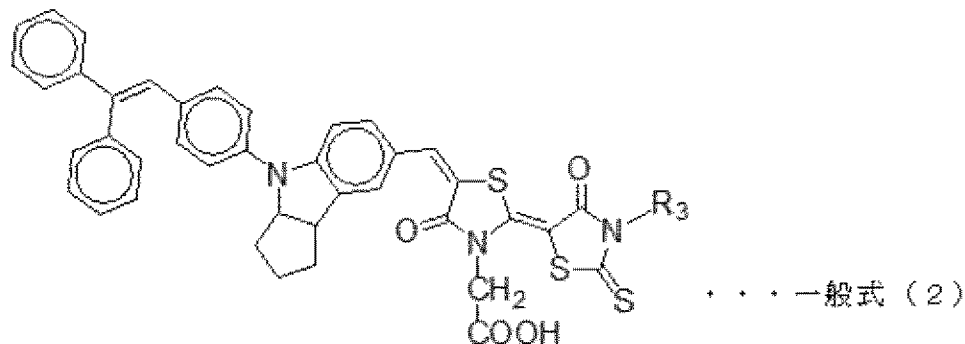
[0048] この前記ラフネスファクターは、基板に塗布した前記半導体微粒子の面積に対する多孔質内部の実面積を表わす数値である。したがって、前記ラフネスファクターは大きいほど好ましいが、電子輸送層4の膜厚との関係もあり、本発明においては20以上が好ましい。

[0049] <光増感材料>

本発明では変換効率のさらなる向上のため、光増感材料を電子輸送層4である電子輸送性半導体の表面に吸着させる。前記光増感材料としては一般式(2)に示すものが好ましい。

[0050]

[化3]



(式中、 R_3 は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。)

[0051] 以下に前記一般式(2)における具体的な例示化合物を示すが、何らこれらに限定されるものではない。

Dye 1 $R_3 = CH_2CH_3$ (日本科学物質辞書番号: J 2. 477. 478 C、J 3. 081. 465 G)

Dye 2 $R_3 = (CH_2)_3CH_3$

Dye 3 $R_3 = C(CH_3)_3$

Dye 4 $R_3 = (CH_2)_9CH_3$

Dye 5 $R_3 = (CH_2)_2COOH$

Dye 6 $R_3 = (CH_2)_4COOH$

Dye 7 $R_3 = (CH_2)_7COOH$

Dye 8 $R_3 = (CH_2)_{10}COOH$ (日本科学物質辞書番号: J 3. 113. 583 D)

[0052] 前記一般式(2)で表わされる化合物は、Dye and Pigments 91 (2011) 145-152に記載の方法で合成できる。

[0053] 前記光増感材料5は、使用される励起光により光励起される化合物であれば上記に限定されないが、具体的には以下の化合物も挙げられる。

特表平7-500630号公報、特開平10-233238号公報、特開2000-26487号公報、特開2000-323191号公報、特開2001-59062号公報等に記載の金属錯体化合物、特開平10-93118号公報、特開2002-164089号公報、特開2004-9545

0号公報、J. Phys. Chem. C, 7224, Vol. 111 (2007) 等に記載のクマリン化合物、特開2004-95450号公報、Chem. Commun., 4887 (2007) 等に記載のポリエン化合物、特開2003-264010号公報、特開2004-63274号公報、特開2004-115636号公報、特開2004-200068号公報、特開2004-235052号公報、J. Am. Chem. Soc., 12218, Vol. 126 (2004)、Chem. Commun., 3036 (2003)、Angew. Chem. Int. Ed., 1923, Vol. 47 (2008) 等に記載のインドリン化合物、J. Am. Chem. Soc., 16701, Vol. 128 (2006)、J. Am. Chem. Soc., 14256, Vol. 128 (2006) 等に記載のチオフェン化合物、特開平11-86916号公報、特開平11-214730号公報、特開2000-106224号公報、特開2001-76773号公報、特開2003-7359号公報等に記載のシアニン色素、特開平11-214731号公報、特開平11-238905号公報、特開2001-52766号公報、特開2001-76775号公報、特開2003-7360号公報等に記載のメロシアニン色素、特開平10-92477号公報、特開平11-273754号公報、特開平11-273755号公報、特開2003-31273号公報等に記載の9-アリールキサンテン化合物、特開平10-93118号公報、特開2003-31273号公報等に記載のトリアリールメタン化合物、特開平9-199744号公報、特開平10-233238号公報、特開平11-204821号公報、特開平11-265738号公報、J. Phys. Chem., 2342, Vol. 91 (1987)、J. Phys. Chem. B, 6272, Vol. 97 (1993)、Electroanal. Chem., 31, Vol. 537 (2002)、特開2006-032260号公報、J. Porphyrins Phthalocyanines, 230, Vol. 3 (1999)、Angew. Chem. Int. Ed., 373, Vol. 46 (2007)、Lan

g m u i r, 5 4 3 6, V o l. 2 4 (2 0 0 8) 等に記載のフタロシアニン化合物、ポルフィリン化合物等を挙げることができる。

これらの中でも、前記金属錯体化合物、前記クマリン化合物、前記ポリエン化合物、前記インドリン化合物、前記チオフェン化合物が好ましい。

[0054] 電子輸送層 4 に光増感材料 5 を吸着させる方法としては、光増感材料溶液中あるいは分散液中に半導体微粒子を含有する電子集電電極を浸漬する方法、溶液あるいは分散液を電子輸送層に塗布して吸着させる方法を用いることができる。

[0055] 前記光増感材料溶液中あるいは分散液中に半導体微粒子を含有する電子集電電極を浸漬する方法としては、例えば、浸漬法、ディップ法、ローラ法、エアナイフ法等を用いることができる。

前記溶液あるいは分散液を電子輸送層に塗布して吸着させる方法としては、例えば、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等を用いることができる。

また、二酸化炭素などを用いた超臨界流体中で吸着させても構わない。

[0056] 前記光増感材料 5 を吸着させる際、縮合剤を併用してもよい。

前記縮合剤としては、無機物表面に物理的あるいは化学的に光増感材料と電子輸送化合物を結合すると思われる触媒的作用をするもの、または化学量論的に作用し、化学平衡を有利に移動させるものの何れであってもよい。

さらに、前記縮合助剤としてチオールやヒドロキシ化合物を添加してもよい。

[0057] 前記光増感材料 5 を溶解、あるいは分散する溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、あるいはイソプロピ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、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸 *n*-ブチル等のエステル系溶媒、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、あるいは *N*-メチルー

2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブromベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらは1種単独、あるいは2種以上の混合として用いることができる。

[0058] 前記光増感材料は、その種類によっては化合物間の凝集を抑制した方がより効果的に働くものが存在するため、凝集解離剤を併用しても構わない。

[0059] 前記凝集解離剤としては、例えば、コール酸、ケノデオキシコール酸などのステロイド化合物、長鎖アルキルカルボン酸または長鎖アルキルホスホン酸が好ましく、用いる色素に対して適宜選ばれる。

前記凝集解離剤の添加量は、色素1質量部に対して0.01質量部～500質量部が好ましく、0.1質量部～100質量部がより好ましい。

[0060] 光増感材料が単体で吸着する際の温度、あるいは光増感材料と凝集解離剤とが吸着する際の温度としては、-50℃以上、200℃以下が好ましい。

また、この吸着は静置しても攪拌しながら行なっても構わない。

[0061] 前記攪拌する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スターラー、ボールミル、ペイントコンディショナー、サンドミル、アトライター、ディスパーザー、あるいは超音波分散等が挙げられる。

[0062] 前記吸着に要する時間は、5秒間以上、1000時間以下が好ましく、10秒間以上、500時間以下がより好ましく、1分間以上、150時間がさらに好ましい。

また、前記吸着は暗所で行なうことが好ましい。

[0063] <ホール輸送層>

ホール輸送材料 6 としては、有機ホール輸送材料、及び一般式 (1 a) 又は一般式 (1 b) で表される塩基性化合物のうち少なくとも 1 つを含有していれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

なお、一般的なホール輸送層としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した電解液、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリックスに含浸したゲル電解質、酸化還元対を含有する熔融塩、固体電解質、無機ホール輸送材料、有機ホール輸送材料等が用いられる。

[0064] <<有機ホール輸送材料>>

前記有機ホール輸送材料としては、単一材料からなる単層構造のホール輸送層 6、又は複数の化合物からなる積層構造のホール輸送層 6 のいずれにも用いることができる。

[0065] 前記単一材料からなる単層構造において用いられる有機ホール輸送材料としては、公知の有機ホール輸送性化合物が用いられる。

その具体例としては特公昭 3 4 - 5 4 6 6 号公報等 に示されているオキサジアゾール化合物、特公昭 4 5 - 5 5 5 号公報等 に示されているトリフェニルメタン化合物、特公昭 5 2 - 4 1 8 8 号公報等 に示されているピラゾリン化合物、特公昭 5 5 - 4 2 3 8 0 号公報等 に示されているヒドラゾン化合物、特開昭 5 6 - 1 2 3 5 4 4 号公報等 に示されているオキサジアゾール化合物、特開昭 5 4 - 5 8 4 4 5 号公報 に示されているテトラアリアルベンジジン化合物、特開昭 5 8 - 6 5 4 4 0 号公報あるいは特開昭 6 0 - 9 8 4 3 7 号公報 に示されているスチルベン化合物、Adv. Mater., 8 1 3, vol. 1 7, (2 0 0 5) 記載の spiro-OMeTAD などのスピロビフルオレン系化合物等を挙げることができる。

これらの中でも、前記 spiro-OMeTAD と称されるホール輸送材料が優れた光電変換特性を示す点で好ましい。

[0066] 前記積層構造において用いられる第二の電極 7 に近いホール輸送層 6 に用いられる前記高分子材料としては、公知のホール輸送性高分子材料が用いられる。

その具体例としては、ポリ（3-n-ヘキシルチオフェン）、ポリ（3-n-オクチルオキシチオフェン）、ポリ（9, 9'-ジオクチルフルオレン-コービチオフェン）、ポリ（3, 3'-'-'-ジドデシルクォーターチオフェン）、ポリ（3, 6-ジオクチルチエノ〔3, 2-b〕チオフェン）、ポリ（2, 5-ビス（3-デシルチオフェン-2-イル）チエノ〔3, 2-b〕チオフェン）、ポリ（3, 4-ジデシルチオフェン-コーチエノ〔3, 2-b〕チオフェン）、ポリ（3, 6-ジオクチルチエノ〔3, 2-b〕チオフェン-コーチエノ〔3, 2-b〕チオフェン）、ポリ（3, 6-ジオクチルチエノ〔3, 2-b〕チオフェン-コーチオフェン）、ポリ（3, 6-ジオクチルチエノ〔3, 2-b〕チオフェン-コービチオフェン）等のポリチオフェン化合物、

ポリ〔2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1, 4-フェニレンビニレン〕、ポリ〔2-メトキシ-5-（3, 7-ジメチルオクチルオキシ）-1, 4-フェニレンビニレン〕、ポリ〔（2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1, 4-フェニレンビニレン）-コー（4, 4'-ビフェニレン-ビニレン）〕等のポリフェニレンビニレン化合物、

ポリ（9, 9'-ジドデシルフルオレニル-2, 7-ジイル）、ポリ〔（9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレン）-a l t-コー（9, 10-アントラセン）〕、ポリ〔（9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレン）-a l t-コー（4, 4'-ビフェニレン）〕、ポリ〔（9, 9-ジオクチル-2, 7-ジビニレンフルオレン）-a l t-コー（2-メトキシ-5-（2-エチルヘキシルオキシ）-1, 4-フェニレン）〕、ポリ〔（9, 9-ジオクチル-2, 7-ジイル）-コー（1, 4-（2, 5-ジヘキシルオキシ）ベンゼン）〕等のポリフルオレン化合物、

ポリ〔2, 5-ジオクチルオキシ-1, 4-フェニレン〕、ポリ〔2, 5-ジ（2-エチルヘキシルオキシ-1, 4-フェニレン）〕等のポリフェニレン化合物、

ポリ〔（9, 9-ジオクチルフルオレニル-2, 7-ジイル）-a l t-

コー（N，N′－ジフェニル）－N，N′－ジ（p－ヘキシルフェニル）－1，4－ジアミノベンゼン]、ポリ[(9，9－ジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル)－alt－コー（N，N′－ビス（4－オクチルオキシフェニル）ベンジジン－N，N′－（1，4－ジフェニレン）]、ポリ[(N，N′－ビス（4－オクチルオキシフェニル）ベンジジン－N，N′－（1，4－ジフェニレン）]、ポリ[(N，N′－ビス（4－（2－エチルヘキシルオキシ）フェニル）ベンジジン－N，N′－（1，4－ジフェニレン）]、ポリ[フェニルイミノ－1，4－フェニレンビニレン－2，5－ジオクチルオキシ－1，4－フェニレンビニレン－1，4－フェニレン]、ポリ[p－トリルイミノ－1，4－フェニレンビニレン－2，5－ジ（2－エチルヘキシルオキシ）－1，4－フェニレンビニレン－1，4－フェニレン]、ポリ[4－（2－エチルヘキシルオキシ）フェニルイミノ－1，4－ビフェニレン]等のポリアリールアミン化合物、

ポリ[(9，9－ジオクチルフルオレニル－2，7－ジイル)－alt－コー（1，4－ベンゾ（2，1′，3）チアジアゾール]、ポリ（3，4－ジデシルチオフェン－コー（1，4－ベンゾ（2，1′，3）チアジアゾール）等のポリチアジアゾール化合物を挙げることができる。

これらの中でも、キャリア移動度やイオン化ポテンシャルを考慮すると前記ポリチオフェン化合物と前記ポリアリールアミン化合物が特に好ましい。

[0067] また、前記有機ホール輸送材料に各種添加剤を加えても構わない。

前記添加剤としては、例えば、ヨウ素、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化セシウム、ヨウ化カルシウム、ヨウ化銅、ヨウ化鉄、ヨウ化銀等の金属ヨウ化物、

ヨウ化テトラアルキルアンモニウム、ヨウ化ピリジニウム等の4級アンモニウム塩、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化セシウム、臭化カルシウム等の金属臭化物、

臭化テトラアルキルアンモニウム、臭化ピリジニウム等の4級アンモニウム化合物の臭素塩、

塩化銅、塩化銀等の金属塩化物、酢酸銅、酢酸銀、酢酸パラジウム等の酢酸金属塩、

硫酸銅、硫酸亜鉛等の金属硫酸塩、フェロシアン酸塩－フェリシアン酸塩、フェロセナーフェリシニウムイオン等の金属錯体、

ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール－アルキルジスルフィド等のイオン化合物、

ビオロゲン色素、ヒドロキノン等、ヨウ化 1, 2－ジメチル－3－*n*－プロピルイミダゾニウム塩、ヨウ化 1－メチル－3－*n*－ヘキシルイミダゾリニウム塩、1, 2－ジメチル－3－エチルイミダゾリウムトリフルオロメタンスルホン酸塩、1－メチル－3－ブチルイミダゾリウムノナフルオロブチルスルホン酸塩、1－メチル－3－エチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメチル）スルホニルイミド等の *Inorg. Chem.* 35（1996）1168 に記載のイオン液体、ピリジン、4－*t*－ブチルピリジン、ベンズイミダゾール等の塩基性化合物、

リチウムトリフルオロメタンスルホニルイミド、リチウムジイソプロピルイミド等のリチウム化合物などが挙げられる。

[0068] <<塩基性化合物>>

本発明においては、前記有機ホール輸送材料に下記一般式（1 a）又は一般式（1 b）で表される塩基性化合物を添加することで、特に高い開放電圧を得ることができる。

また、光電変換素子における内部抵抗が高まり、室内光等の微弱光における損失電流を低減することができる。よって、従来の塩基性化合物より高い開放電圧を得られる。

[0069] [化4]



[0070]

[化5]



(式 (1 a) 又は (1 b) 中、 R_1 、 R_2 は置換もしくは無置換のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 は互いに結合し、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。前記置換基としては、アルキル基または芳香族炭化水素基、置換もしくは無置換のアルコキシ基が挙げられる。)

[0071] 従来から一般式 (1 a) 又は一般式 (1 b) と類似構造である下記に表される塩基性化合物に分類される化合物自体は知られている。また、その一部の化合物は、ヨウ素電解液型色素増感太陽電池においては、塩基性化合物として用いることが知られている。しかし、これは開放電圧が高いが、短絡電流密度が大幅に減少し、光電変換特性は著しく悪化することが報告されている。

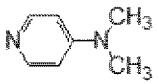
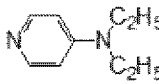
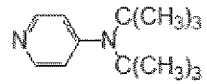
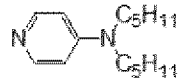
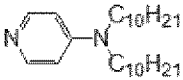
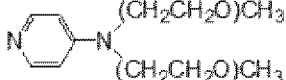
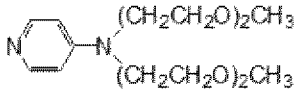
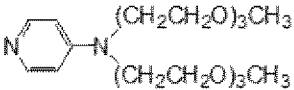
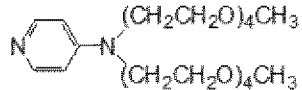
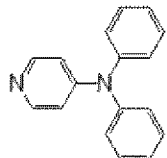
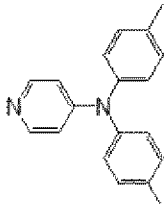
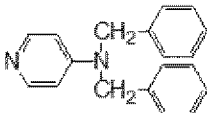
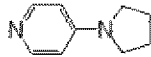
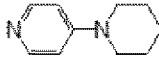
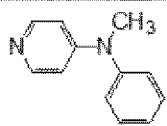
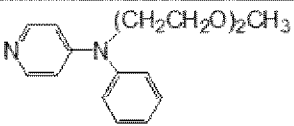
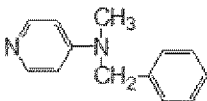
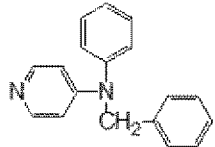
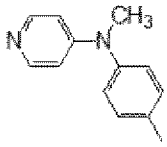
[0072] ホール輸送層 6 は、前記有機ホール輸送材料を用いるものであり、前記ヨウ素電解液等による正孔輸送モデルとは異なるものである。

したがって、短絡電流密度の低下量が少なく、高い開放電圧が得られることで、優れた光電変換特性を得ることができる。さらに、報告例が少ない室内光等の微弱光における光電変換する際に、特に際立って優位性が現れることを検証することができた。

[0073] 以下に一般式 (1 a) 又は一般式 (1 b) における具体的な例示化合物を表 1 (表 1-1、及び表 1-2) に記すが、何らこれらに限定されるものではない。

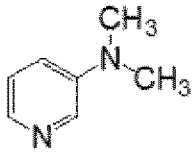
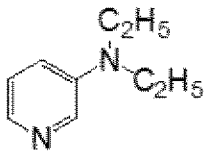
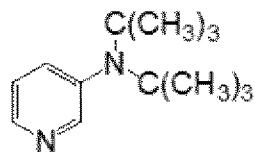
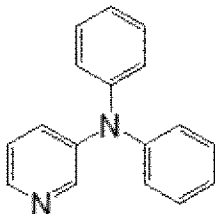
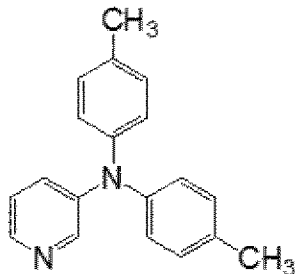
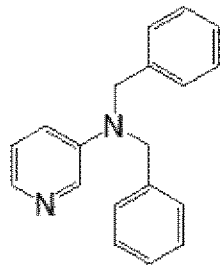
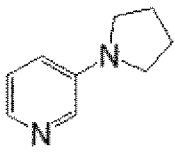
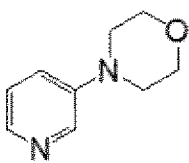
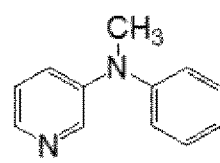
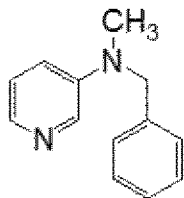
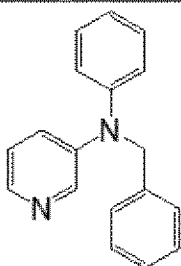
[0074]

[表1-1]

化合物No. 1  J 31. 394 G	化合物No. 2  J 482. 060 F	化合物No. 3  J 482. 060 F
化合物No. 4  J 2. 657. 343 B	化合物No. 5  J 2. 657. 344 K	化合物No. 6  J 2. 657. 344 K
化合物No. 7  J 2. 657. 344 K	化合物No. 8  J 2. 657. 344 K	化合物No. 9  J 2. 657. 344 K
化合物No. 10  J 2. 748. 250 C	化合物No. 11  J 2. 748. 250 C	化合物No. 12  J 2. 748. 250 C
化合物No. 13  J 174 K	化合物No. 14  J 236. 412 C	化合物No. 15  J 50. 635 D
化合物No. 16  J 880. 469 I	化合物No. 17  J 880. 469 I	化合物No. 18  J 1. 983. 963 J
化合物No. 19  J 1. 983. 963 J	化合物No. 20  J 1. 983. 963 J	

[0075]

[表1-2]

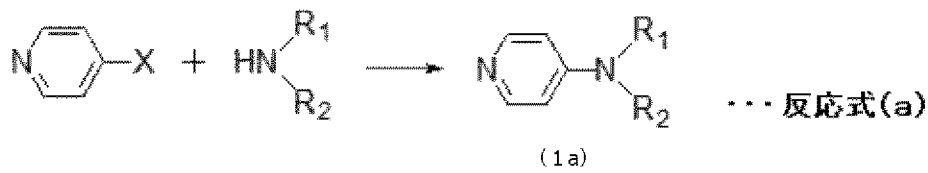
化合物No. 21	化合物No. 22	化合物No. 23
		
化合物No. 24	化合物No. 25	化合物No. 26
		
化合物No. 27	化合物No. 28	化合物No. 29
		
化合物No. 30	化合物No. 31	
		

[0076] 前記一般式(1a)又は一般式(1b)で表される塩基性化合物のホール輸送層6中の添加量は、前記有機ホール輸送材料100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下であることが好ましく、5質量部以上15質量部以下であることがより好ましい。

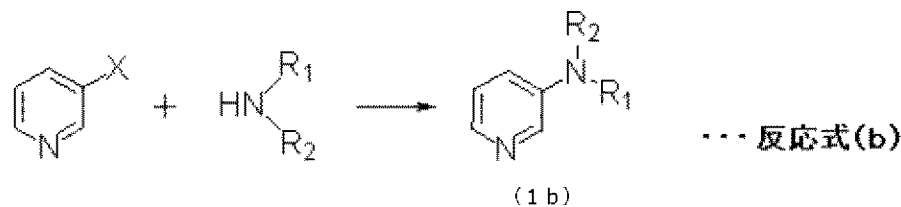
[0077] <本発明で使用する塩基性材料(1a)、(1b)の合成方法>
報告例(J. Org. Chem., 67 (2002) 3029)同様に下記ルートから容易に合成することができる。

[0078]

[化6]



[0079] [化7]



(式(a)、(b)中、 R_1 、 R_2 は置換もしくは無置換のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよい。また、 R_1 、 R_2 は互いに結合し、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。 X は、ハロゲン元素を表す。)

[0080] また、導電性を向上させる目的で、前記有機ホール輸送材料の一部をラジカルカチオンにするための酸化剤を添加しても構わない。

前記酸化剤としては、例えば、ヘキサクロロアンチモン酸トリス(4-ブロモフェニル)アミニウム、ヘキサフルオロアンチモネート銀、ニトロソニウムテトラフルオボラート、硝酸銀、コバルト錯体系化合物等が挙げられる。

[0081] 前記酸化剤の添加によって全ての前記有機ホール輸送材料が酸化される必要はなく、一部のみが酸化されていればよい。また添加した前記酸化剤は、添加した後、系外に取り出しても、取り出さなくてもよい。

[0082] ホール輸送層6は光増感材料を担持した電子輸送層4の上に、直接ホール輸送層6を形成する。ホール輸送層6の作製方法には特に制限はなく、真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法や湿式製膜法が挙げられる。製造コスト等を考慮した場合、特に前記湿式製膜法が好ましく、電子輸送層4上に塗布する方法が好ましい。

[0083] 前記湿式製膜法を用いた場合、塗布方法としては、特に制限はなく、公知の方法にしたがって行なうことができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。

[0084] また、超臨界流体あるいは臨界点より低い温度・圧力の亜臨界流体中で製膜してもよい。

前記超臨界流体は、気体と液体が共存できる限界（臨界点）を超えた温度・圧力領域において非凝集性高密度流体として存在し、圧縮しても凝集せず、臨界温度以上、かつ臨界圧力以上の状態にある流体である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、臨界温度が低いものが好ましい。

[0085] 前記超臨界流体としては、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、窒素、水、メタノール、エタノール、*n*-ブタノールなどのエルコール系溶媒、エタン、プロパン、2,3-ジメチルブタン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロトリフロロメタンなどのハロゲン系溶媒、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒が好適である。これらの中でも、前記二酸化炭素は、臨界圧力7.3 MPa、臨界温度31℃であることから、容易に超臨界状態をつくり出せるとともに、不燃性で取扱いが容易であり、特に好ましい。

また、これらの流体は、1種単独であっても二種以上の混合であっても構わない。

[0086] 前記亜臨界流体としては、臨界点近傍の温度及び圧力領域において、高圧液体として存在する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記超臨界流体として挙げられる化合物は、前記亜臨界流体としても好適に使用することができる。

[0087] 前記超臨界流体の臨界温度及び臨界圧力は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記臨界温度としては、 -273°C 以上 300°C 以下が好ましく、 0°C 以上 200°C 以下が特に好ましい。

[0088] さらに、前記超臨界流体及び前記亜臨界流体に加え、有機溶媒やエントレーナーを併用することもできる。

前記有機溶媒及び前記エントレーナーの添加により、前記超臨界流体中での溶解度の調整をより容易に行うことができる。

[0089] 前記有機溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸 n -ブチル等のエステル系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、 N 、 N -ジメチルホルムアミド、 N 、 N -ジメチルアセトアミド、 N -メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ブromoホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、 o -ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブromoベンゼン、ヨードベンゼン、1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -オクタン、1, 5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、 o -キシレン、 m -キシレン、 p -キシレン、エチルベンゼン、クメン等の炭化水素系溶媒などが挙げられる。

[0090] 前記光増感材料を被覆した電子輸送材料を設けた第一の電極2上に前記有機ホール輸送材料を設けた後、プレス処理工程を施しても構わない。

[0091] 前記プレス処理を施すことによって、前記有機ホール輸送材料がより多孔質電極と密着するため効率が改善すると考えている。

前記プレス処理方法としては、特に制限はないが、例えば、IR錠剤整形器に代表されるような平板を用いたプレス成型法、ローラなどを用いたロールプレス法などが挙げられる。

[0092] 前記プレス処理における圧力としては 10 kgf/cm^2 以上が好ましく、 30 kgf/cm^2 以上がより好ましい。前記プレス処理する時間については、特に制限はないが、1時間以内で行なうことが好ましい。

また、前記プレス処理時に熱を加えても構わない。

[0093] また、前記プレス処理の際、プレス機と電極間に離型材を挟んでも構わない。

前記離型材としては、例えば、ポリ四フッ化エチレン、ポリクロロ三フッ化エチレン、四フッ化エチレン六フッ化プロピレン共重合体、ペルフルオロアルコキシフッ化樹脂、ポリフッ化ビニリデン、エチレン四フッ化エチレン共重合体、エチレンクロロ三フッ化エチレン共重合体、ポリフッ化ビニルなどのフッ素樹脂などが挙げられる。

[0094] 前記プレス処理工程を行った後、対極を設ける前に、前記有機ホール輸送材料と第二の電極 7 との間に金属酸化物を設けてもよい。前記金属酸化物としては、例えば、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化ニッケルなどが挙げられる。これらの中でも、前記酸化モリブデンが特に好ましい。

[0095] 上述したように、ホール輸送層 6 は、単一材料からなる単層構造でも複数の化合物からなる積層構造でも構わない。前記積層構造の場合、第二の電極 7 に近い有機ホール輸送材料層に高分子材料を用いることが好ましい。

[0096] 製膜性に優れる前記高分子材料を用いることで多孔質状の電子輸送層 4 の表面をより平滑化させることができ、光電変換特性を向上させることができるためである。

また、前記高分子材料は多孔質状の電子輸送層 4 内部へ浸透することが困難であるため、逆に多孔質状の電子輸送層 4 表面の被覆にも優れ、電極を設ける際の短絡防止にも効果を発揮するため、より高い性能を得ることが可能となる。

[0097] <第二の電極>

前記金属酸化物を前記有機ホール輸送材料上に設ける方法としては、特に

制限はなく、スパッタリングや真空蒸着等の真空中で薄膜を形成する方法や湿式成膜法などが挙げられる。

[0098] 前記湿式製膜法においては、前記金属酸化物の粉末あるいはゾルを分散したペーストを調製し、ホール輸送層 6 上に塗布する方法が好ましい。

前記湿式成膜法を用いた場合、塗布方法は特に制限はなく、公知の方法にしたがって行なうことができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法などが挙げられる。また、湿式印刷方法として、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷等様々な方法を用いることができる。前記第二の電極の厚みとしては、0.1 nm～50 nm が好ましく、1 nm～10 nm がより好ましい。

[0099] 第二の電極 7 は、ホール輸送層 6 形成後あるいは前記金属酸化物上に新たに付与する。

第二の電極 7 は、通常前述の第一の電極 2 と同様のものを用いることができ、強度や密封性が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要ではない。

[0100] 第二の電極 7 の材料としては、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム等の金属、グラファイト、フラーレン、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素系化合物、ITO、FTO、ATO等の導電性金属酸化物、ポリチオフェン、ポリアニリン等の導電性高分子が挙げられる。

[0101] 第二の電極 7 の厚みには特に制限はないため、第二の電極 7 の材料を単独あるいは2種以上の混合で用いても構わない。

第二の電極 7 の塗設については、用いられる材料の種類やホール輸送層 6 の種類により、適宜ホール輸送層 6 上に塗布、ラミネート、蒸着、CVD、貼り合わせ等の手法により形成可能である。

[0102] 色素増感型太陽電池として動作するためには、第一の電極 2 と第二の電極 7 の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。

本発明の色素増感型太陽電池においては、第一の電極 2 側が透明であり、

太陽光を第一の電極 2 側から入射させる方法が好ましい。この場合、第二の電極 7 側には光を反射させる材料を使用することが好ましく、金属、導電性酸化物を蒸着したガラス、プラスチック、あるいは金属薄膜が好ましい。

また、太陽光の入射側に反射防止層を設けることも有効な手段である。

[0103] <用途>

本発明の色素増感型太陽電池は、太陽電池を用いた電源装置に応用できる。

応用例としては、従来から太陽電池やそれを用いた電源装置を利用している機器類であれば、いずれのものでも可能である。

[0104] 例えば、電子卓上計算機や腕時計用の太陽電池に用いてもよいが、本発明の光電変換素子の特徴を活用する一例として、携帯電話、電子手帳、電子ペーパー等に備えられる電源装置が挙げられる。また充電式や乾電池式の電気器具の連続使用時間を長くするための補助電源として用いることもできる。

実施例

[0105] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の形態はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0106] [実施例 1]

(酸化チタン半導体電極の作製)

チタニウムテトラ－n－プロポキシド 2 m l、酢酸 4 m l、イオン交換水 1 m l、及び 2－プロパノール 4 0 m l を混合し、F T O ガラス基板上にスピコートし、室温で乾燥後、空气中 4 5 0℃で 3 0 分間焼成し、酸化チタン半導体電極を作製した。

再度同一溶液を用いて、得た電極上に膜厚 1 0 0 n m になるようにスピコートで塗布し、空气中 4 5 0℃で 3 0 分間焼成してホールブロッキング層を形成した。

[0107] 酸化チタン（日本エアロジル社製、P 9 0）3 g、アセチルアセトン 0. 2 g、及び界面活性剤（和光純薬社製、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル：T r i t o n X－1 0 0）0. 3 g を水 5. 5 g、及びエタ

ノール 1.0 g と共にビーズミル処理を 12 時間施した。

得られた分散液にポリエチレングリコール (#20,000) 1.2 g を加えてペーストを作製した。

このペーストを、上記ホールブロッキング層上に厚み 1.5 μm になるように塗布し、室温で乾燥後、空气中 500°C で 30 分間焼成し、多孔質状の電子輸送層を形成した。

[0108] (色素増感型太陽電池の作製)

上記酸化チタン半導体電極を、増感色素として前記 Dye 8 (0.5 mM、アセトニトリル/トールuenol (体積比 1:1) 溶液) に浸漬し、1 時間暗所にて静置し光増感材料を吸着させた。

光増感剤を担持した半導体電極上に、有機ホール輸送材料 (メルク株式会社製、銘柄: 2,2',7,7'-tetrakis (N,N-dimethoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene、品番: SHT-263) を溶解したクロロベンゼン (固形分 14 質量%) 溶液に、関東化学社製リチウムビス (トリフルオロメタンスルホン) イミド (固形分 1 質量%)、及び例示塩基性化合物 No. 1 (固形分 1.4 質量%) を加えて得た溶液を、光増感剤を担持した半導体電極上にスピンコートにてホール輸送層を成膜した。この上に銀を厚み 100 nm に真空蒸着して色素増感型太陽電池を作製した。

[0109] (色素増感型太陽電池の評価)

得られた色素増感型太陽電池の白色 LED 照射下 (0.05 mW/cm²) における光電変換効率を測定した。白色 LED はコスモテクノ社製デスクランプ CDS-90 α (スタディーモード)、評価機器は NF 回路設計ブロック社製太陽電池評価システム As-510-PV03 にて測定した。その結果、開放電圧 = 0.82 V、短絡電流密度 8.20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、形状因子 = 0.78、変換効率 = 10.48% という優れた特性を示した。

[0110] [実施例 2]

実施例 1 における塩基性化合物を例示化合物 No. 3 の塩基性化合物に変

更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。
結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0111] [実施例 3]

実施例 1 における塩基性化合物を例示化合物 N o. 5 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。
結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0112] [実施例 4]

実施例 1 における塩基性化合物を例示化合物 N o. 8 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。
結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0113] [実施例 5]

実施例 1 における塩基性化合物を例示化合物 N o. 10 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。
結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0114] [実施例 6]

実施例 1 における塩基性化合物を例示化合物 N o. 12 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。
結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0115] [実施例 7]

実施例 1 における色素を D y e 1 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o. 13 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0116] [実施例 8]

実施例 1 における色素を D y e 1 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o. 15 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0117] [実施例 9]

実施例 1 における色素を D y e 1 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N

o. 16の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0118] [実施例10]

実施例1における色素をDye4の色素に、塩基性化合物を例示化合物No. 18の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0119] [実施例11]

実施例1における色素をDye4の色素に、塩基性化合物を例示化合物No. 20の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0120] [実施例12]

実施例1における色素をDye4の色素に、塩基性化合物を例示化合物No. 13の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0121] [実施例13]

実施例1における色素をDye8の色素に、塩基性化合物を例示化合物No. 13の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0122] [実施例14]

実施例1における、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを1-n-ヘキシル-3-メチルイミダゾリニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドに変更した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0123] [実施例15]

実施例1における、ホール輸送層と銀電極の間に、下記ホール輸送層を挿入した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

アルドリッチ社製ポリ（3-n-ヘキシルチオフェン）を溶解したクロロ

ベンゼン（固形分2質量%）に、1-n-ヘキシル-3-メチルイミダゾリニウムトリフルオロスルホニルジイミド（27 mM）を加えて得た溶液をホール輸送層上にスプレー塗布して約100 nm製膜した。

[0124] [実施例16]

実施例1における色素をDye 8の色素に、塩基性化合物を例示化合物No. 21の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0125] [実施例17]

実施例1における塩基性化合物を例示化合物No. 23の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0126] [実施例18]

実施例1における塩基性化合物を例示化合物No. 24の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0127] [実施例19]

実施例1における塩基性化合物を例示化合物No. 26の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0128] [実施例20]

実施例1における塩基性化合物を例示化合物No. 28の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0129] [実施例21]

実施例1における塩基性化合物を例示化合物No. 29の塩基性化合物に変更した以外は、実施例1と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表2及び表3に示した。

[0130] [実施例22]

実施例 1 における色素を D y e 1 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o . 2 6 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0131] [実施例 2 3]

実施例 1 における色素を D y e 1 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o . 3 0 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0132] [実施例 2 4]

実施例 1 における色素を D y e 1 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o . 3 1 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0133] [実施例 2 5]

実施例 1 における色素を D y e 4 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o . 2 1 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0134] [実施例 2 6]

実施例 1 における色素を D y e 4 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o . 2 6 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0135] [実施例 2 7]

実施例 1 における色素を D y e 4 の色素に、塩基性化合物を例示化合物 N o . 2 8 の塩基性化合物に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0136] [実施例 2 8]

実施例 1 における、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを 1 - n - ヘキシル - 3 - メチルイミダゾリニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、色素増感型太陽電池を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0137] [実施例 29]

実施例 16 における、ホール輸送層と銀電極の間に、下記ホール輸送層を挿入した以外は、実施例 16 と同様にして、色素増感型太陽電池を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

アルドリッチ社製ポリ(3-n-ヘキシルチオフェン)を溶解したクロロベンゼン(固形分 2 質量%)に、1-n-ヘキシル-3-メチルイミダゾリニウムトリフルオロスルホニルジイミド(27 mM)を加えて得た溶液をホール輸送層上にスプレー塗布して約 100 nm 製膜した。

[0138] [比較例 1]

実施例 1 における塩基性化合物を、アルドリッチ社製ターシャルブチルピリジンに変更した以外は、実施例 1 と同様にして、光電変換素子を作製し、評価した。結果を表 2 及び表 3 に示した。

[0139]

[表2]

実施例 No.	Dye	有機ホール輸送材料を溶解した溶液に添加した材料		備考
		塩基性 化合物	電解質	
1	8	No.1	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
2	8	No.3	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
3	8	No.5	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
4	8	No.8	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
5	8	No.10	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
6	8	No.12	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
7	1	No.13	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
8	1	No.15	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
9	1	No.16	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
10	4	No.18	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
11	4	No.20	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
12	4	No.13	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
13	8	No.13	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
14	8	No.1	^{1-n-ヘキシル-3} -メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド	
15	8	No.1	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	ホール輸送層と銀電極の間に 別のホール輸送層を挿入
16	8	No.21	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
17	8	No.23	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
18	8	No.24	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
19	8	No.26	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
20	8	No.28	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
21	8	No.29	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
22	1	No.26	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
23	1	No.30	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
24	1	No.31	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
25	4	No.21	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
26	4	No.26	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
27	4	No.28	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	
28	8	No.21	^{1-n-ヘキシル-3} -メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド	
29	8	No.21	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	ホール輸送層と銀電極の間に 別のホール輸送層を挿入
比較例1	8	ターシャルブ チルピリジン	リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド	

[0140]

[表3]

実施例 No.	開放電圧 (V)	短絡電流密度 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	形状因子	変換効率 (%)
1	0.82	8.20	0.78	10.48
2	0.83	7.95	0.76	10.02
3	0.83	8.04	0.75	10.00
4	0.81	8.32	0.76	10.24
5	0.75	8.52	0.79	10.09
6	0.81	8.45	0.78	10.67
7	0.85	8.28	0.78	10.97
8	0.87	7.85	0.76	10.38
9	0.80	8.25	0.79	10.42
10	0.82	8.25	0.78	10.55
11	0.78	8.31	0.79	10.24
12	0.84	8.25	0.77	10.67
13	0.86	8.35	0.79	11.34
14	0.79	8.53	0.77	10.37
15	0.83	8.15	0.77	10.41
16	0.83	8.30	0.79	10.88
17	0.82	8.15	0.77	10.29
18	0.80	8.22	0.76	10.00
19	0.83	8.34	0.75	10.38
20	0.84	8.41	0.78	11.02
21	0.81	8.24	0.79	10.55
22	0.82	8.31	0.79	10.77
23	0.82	8.18	0.77	10.33
24	0.80	8.03	0.79	10.15
25	0.82	8.11	0.79	10.51
26	0.82	8.35	0.77	10.54
27	0.83	8.41	0.76	10.61
28	0.78	8.49	0.77	10.20
29	0.82	8.16	0.79	10.57
比較例1	0.72	8.05	0.69	7.99

[0141] 以上明らかなように、本発明の色素増感型太陽電池は優れた光電変換特性を示すことがわかる。

[0142] 本発明の態様としては、例えば、以下のとおりである。

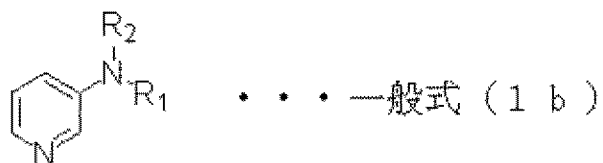
<1> 第一の電極と、ホールブロッキング層と、電子輸送層と、第一のホール輸送層と、第二の電極と、を有する光電変換素子であって、

前記第一のホール輸送層は、下記一般式（1 a）及び一般式（1 b）で表される塩基性化合物のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする光電変換素子である。

[化8]



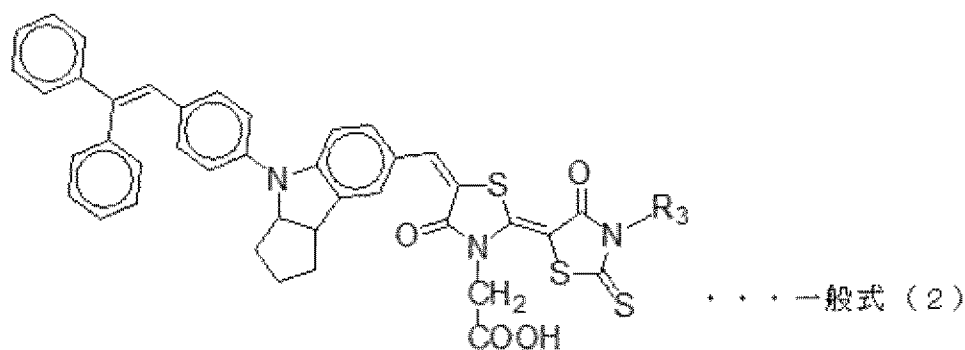
[化9]



(式 (1 a) 又は (1 b) 中、 R_1 、 R_2 は置換もしくは無置換のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよく、また、 R_1 、 R_2 は互いに結合して、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。)

<2> 前記電子輸送層は、下記一般式 (2) で表される光増感材料で光増感された電子輸送性材料を含む前記<1>に記載の光電変換素子である。

[化10]



(式中、 R_3 は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。)

<3> 前記電子輸送性材料が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、及び酸化ニオブから選択される少なくとも1種である前記<2>に記載の光電変換素子である。

<4> 前記ホールブロッキング層は、酸化チタンを含むことを特徴とする前記<1>乃至<3>のいずれか一項に記載の光電変換素子である。

<5> 前記第一のホール輸送層は、イオン液体を含む前記<1>乃至<4>のいずれか一項に記載の光電変換素子である。

<6> 前記イオン液体は、イミダゾリウム化合物を含む前記<5>に記載の光電変換素子である。

<7> 前記第一のホール輸送層と前記第二の電極との間に、ホール輸送性の高分子材料を含む第二のホール輸送層を有する前記<1>乃至<6>のいずれか一項に記載の光電変換素子である。

<8> 前記<1>乃至<7>のいずれか一項に記載の光電変換素子を具備することを特徴とする太陽電池である。

前記<8>記載の「太陽電池」によれば、第一の電極と、ホールブロッキング層と、電子輸送層と、第一のホール輸送層と、第二の電極と、を有し、前記第一のホール輸送層は、前記一般式（1 a）又は一般式（1 b）で表される塩基性材料のうち少なくとも1を用いたものであることにより、内部抵抗及び開放電圧が高くなることで、室内光における良好な特性の太陽電池を得ることが可能である。

符号の説明

[0143]	1	基板
	2	第一の電極定着装置
	3	ホールブロッキング層
	4	電子輸送層
	5	光増感化合物
	6	ホール輸送層
	7	第二の電極
	8	リードライン
	9	リードライン

請求の範囲

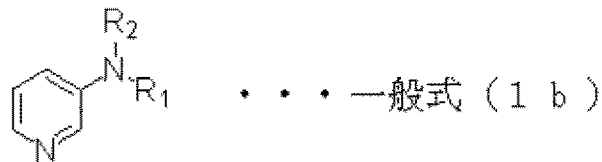
[請求項1] 第一の電極と、ホールブロッキング層と、電子輸送層と、第一のホール輸送層と、第二の電極と、を有する光電変換素子であって、

前記第一のホール輸送層は、下記一般式（1 a）及び一般式（1 b）で表される塩基性化合物のうち少なくとも1つを含むことを特徴とする光電変換素子。

[化1]



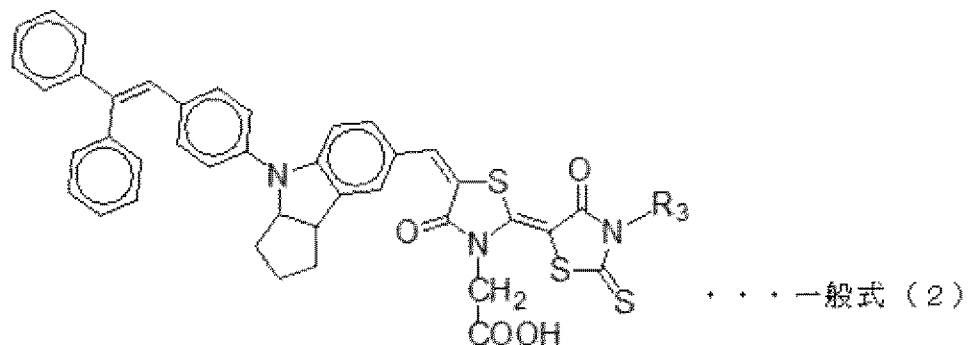
[化2]



（式（1 a）又は（1 b）中、 R_1 、 R_2 は置換もしくは無置換のアルキル基または芳香族炭化水素基を表し、同一でも異なってもよく、また、 R_1 、 R_2 は互いに結合して、窒素原子を含む置換もしくは無置換の複素環基を形成してもよい。）

[請求項2] 前記電子輸送層は、下記一般式（2）で表される光増感材料で光増感された電子輸送性材料を含む請求項1に記載の光電変換素子。

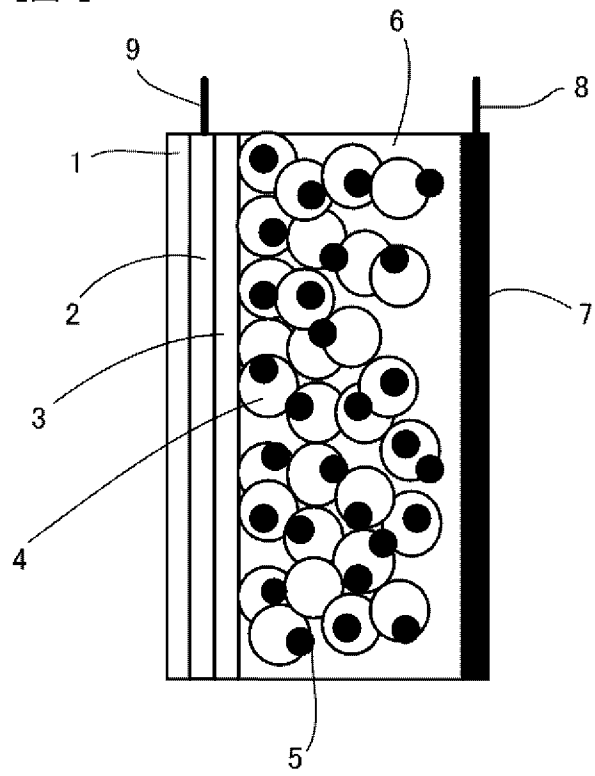
[化3]



(式中、 R_3 は置換もしくは無置換のアルキル基を表す。)

- [請求項3] 前記電子輸送性材料が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、及び酸化ニオブから選択される少なくとも1種である請求項2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記ホールブロッキング層は、酸化チタンを含む請求項1乃至3のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記第一のホール輸送層は、イオン液体を含む請求項1乃至4のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記イオン液体は、イミダゾリウム化合物を含む請求項5に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記第一のホール輸送層と前記第二の電極との間に、ホール輸送性の高分子材料を含む第二のホール輸送層を有する請求項1乃至6のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 請求項1乃至7のいずれか一項に記載の光電変換素子を具備することを特徴とする太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L51/44(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i, H01L51/46(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)

H01L51/44, H01G9/20, H01L51/46

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2004-047229 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 February 2004 (12.02.2004), claims 1 to 9; paragraphs [0011], [0015] to [0017] (Family: none)	1-8
Y	H. Kusama et al., Influence of alkylaminopyridine additives in electrolytes on dye-sensitized solar cell performance, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, Vol.81, No.1, pp.87-99	1-8

☒ 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
24 March 2015 (24.03.15)

Date of mailing of the international search report
31 March 2015 (31.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/052684

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-109965 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0035] to [0039], [0089] to [0091], [0126] to [0129], [0154]; fig. 1 & US 2013/0125987 A1 & CN 103137875 A	1-8
Y	JP 2011-181286 A (TDK Corp.), 15 September 2011 (15.09.2011), claim 1; paragraphs [0059] to [0068], [0072] to [0080] (Family: none)	2
Y	CN 102290257 A (Inner Mongolia University), 21 December 2011 (21.12.2011), paragraphs [0011], [0018] to [0020] (Family: none)	2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/44(2006.01)i, H01G9/20(2006.01)i, H01L51/46(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L51/44, H01G9/20, H01L51/46

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	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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）

CAplus/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
Y	JP 2004-047229 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2004.02.12, 請求項1-9、段落[0011], [0015] - [0017] (ファミリーなし)	1-8
Y	H. Kusama et al., Influence of alkylaminopyridine additives in electrolytes on dye-sensitized solar cell performance, Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, Vol.81, No.1, pp.87-99	1-8

☒ 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

24.03.2015

国際調査報告の発送日

31.03.2015

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）

磯野 光司

2 L

3 4 1 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3293

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
Y	JP 2013-109965 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2013.06.06, 段落 [0035] - [0039], [0089] - [0091], [0126] - [0129], [0154]、図1 & US 2013/0125987 A1 & CN 103137875 A	1-8
Y	JP 2011-181286 A (TDK株式会社) 2011.09.15, 請求項1、段落 [0059] - [0068], [0072] - [0080] (ファミリーなし)	2
Y	CN 102290257 A (内蒙古大学) 2011.12.21, 段落 [0011], [0018] - [0020] (ファミリーなし)	2