

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-509978

(P2012-509978A)

(43) 公表日 平成24年4月26日(2012.4.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 9 B 57/00 (2006.01)	C 0 9 B 57/00 N	4 H 0 5 6
C 0 9 B 23/00 (2006.01)	C 0 9 B 23/00 C S P M	
	C 0 9 B 57/00 G	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号 特願2011-538539 (P2011-538539)
(86) (22) 出願日 平成21年3月23日 (2009. 3. 23)
(85) 翻訳文提出日 平成23年7月25日 (2011. 7. 25)
(86) 国際出願番号 PCT/KR2009/001475
(87) 国際公開番号 W02010/062015
(87) 国際公開日 平成22年6月3日 (2010. 6. 3)
(31) 優先権主張番号 10-2008-0117485
(32) 優先日 平成20年11月25日 (2008. 11. 25)
(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 500013751
東進セミケム株式会社
Dongjin Semichem Co.
, Ltd.
大韓民国 仁川市西區佳佐洞 472-2 番
地
472-2 Gajwa-dong, Se
o-ku, Incheon-city 4
04-250, Korea

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規なベンゾチアジアゾール発色団含有有機染料及びその製造方法

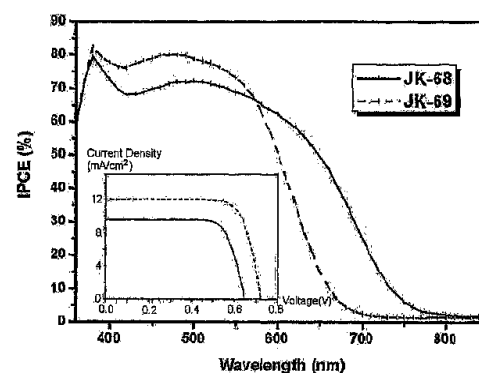
(57) 【要約】

【課題】 本発明はベンゾチアジアゾール発色団を含有する新規な有機染料化合物及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の染料化合物は従来の染料より高い光電池性能及び優れた安定性を有し染料感応太陽電池 (dye-sensitized solar cell、DSSC) に使用したとき電池の効率を大きく向上させることができる。

【選択図】 図4

[Fig. 4]



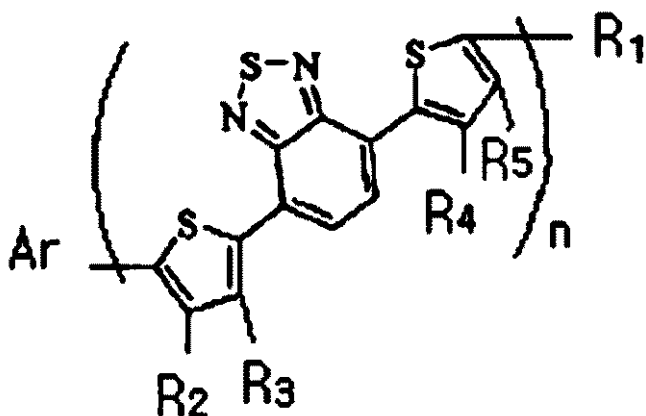
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1～3 のいずれか 1 つで示されるチオフエン系染料化合物：

【化 1】

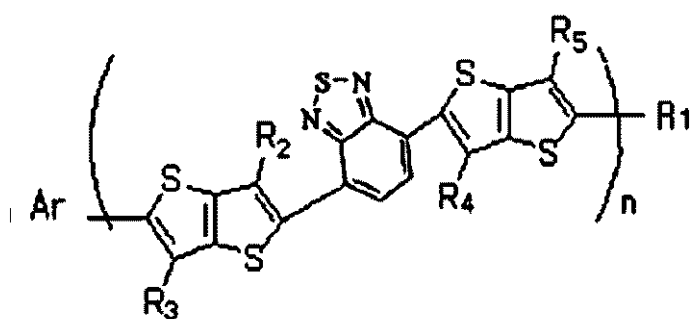
[化学式 1]



10

[化学式 2]

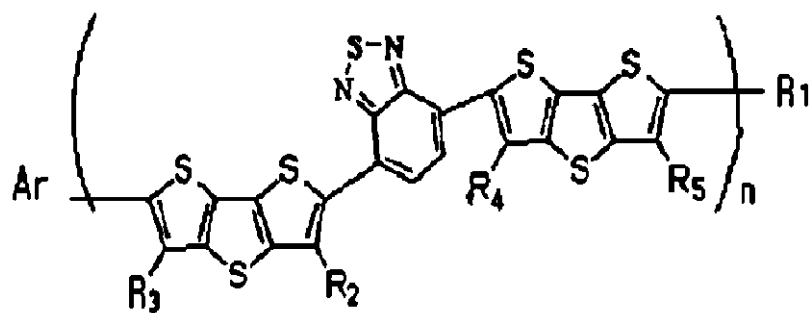
20



30

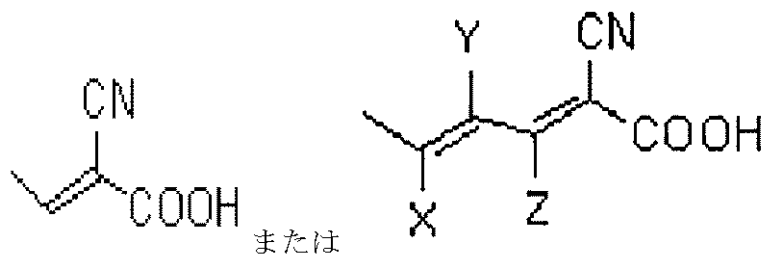
[化学式 3]

40



(式中、 R_1 は

【化 2】



を表し、前記 X、Y、及び Z はそれぞれ独立して水素原子または C 1 ～ 3 0 のアルキル、
アルコキシ、またはヘテロアルコキシを表し； 10

R₂、R₃、R₄及びR₅はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド、シアノ、ヒ
ドロキシル、ニトロ、アシル、C 1 ～ 3 0 のアルキル、C 1 ～ 3 0 のアルコキシ、C 1 ～
3 0 のアルキルカルボニルまたは C 6 ～ 2 0 のアリールを表し、C 1 ～ 3 0 のアルコキシ
を表す場合、R₂と R₃、または R₄と R₅は互いに結合して酸素含有ヘテロ環を形成する
ことができ；

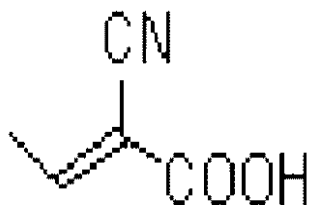
A r は C 1 ～ 5 0 のアルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アミド、シアノ、ヒドロキシ
ル、ニトロ、アシル、アリール、またはヘテロアリール基で置換されていてもよい C 1 ～
5 0 のアルキル、アリール、アルコキシ、またはヘテロアリールを表し；

n は 1 ～ 1 0 の整数である。） 20

【請求項 2】

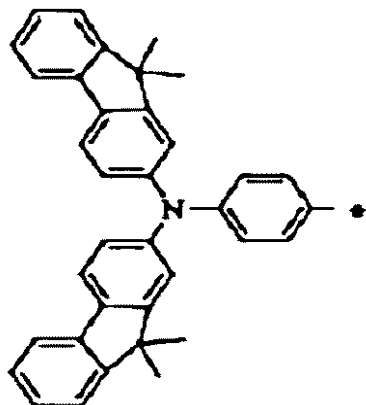
前記 R₁が

【化 3】



を表し、R₂、R₃、R₄及びR₅がそれぞれ独立して水素原子または C 4 ～ 1 0 アルキルを
表し、A r が 30

【化 4】



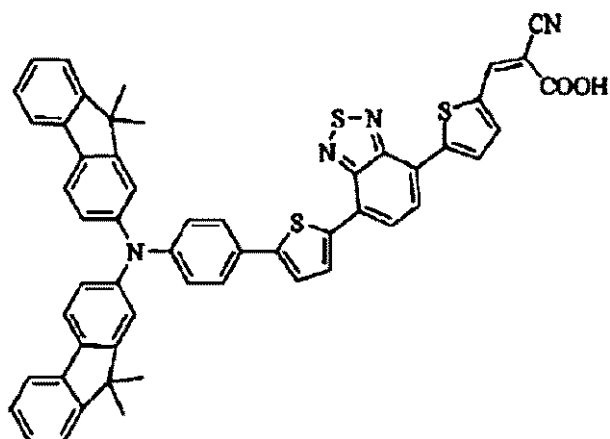
を表し、n が 1 である請求項 1 に記載のチオフェン系染料化合物。 40

【請求項 3】

前記染料化合物が下記化学式 1 a または 1 b

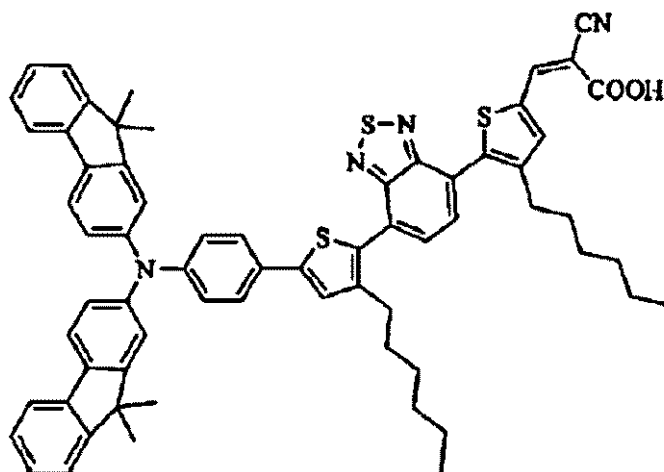
【化 5】

[化学式 1 a]



10

[化学式 1 b]



20

30

の化合物である請求項 1 に記載のチオフエン系染料化合物。

【請求項 4】

(1) 下記化学式 8 の化合物をスタニルチオフエンまたは 2- (3-ヘキシルチオフエン-2-イル)-4, 4, 5, 5-テトラメチル [1, 3, 2] ジオキサボロランとスティールまたは鈴木カップリング反応させて下記化学式 9 a または 9 b の化合物を製造する工程、

(2) 化学式 9 a または 9 b の化合物を有機溶媒中で N-ブロモスクシンイミドと反応させてブロム化して下記化学式 4 a または 4 b の化合物を製造する工程、

(3) 化学式 4 a または 4 b の化合物を下記化学式 5 の化合物と鈴木カップリング反応させて下記化学式 6 a または 6 b の化合物を製造する工程、

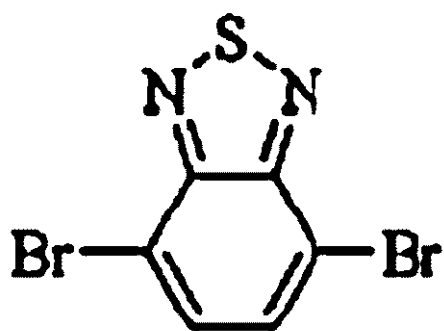
(4) 化学式 6 a または 6 b の化合物をビルスマイヤー-ハック反応によってアルデヒド化して下記化学式 7 a または 7 b の化合物を製造する工程、及び

(5) 化学式 7 a または 7 b の化合物をクロロホルム中でピペリジン存在下でシアノ酢酸と反応させる工程を含む化学式 1 a または 1 b で示される染料化合物の製造方法：

40

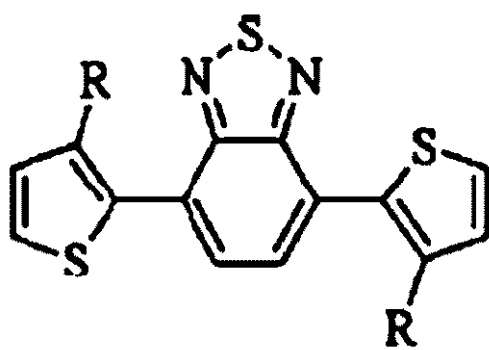
【化 6】

[化学式 8]



10

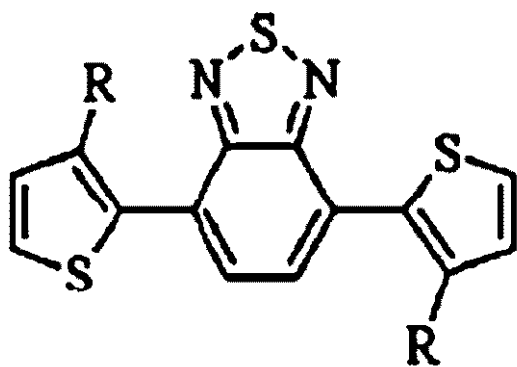
[化学式 9 a]



(R = H)

20

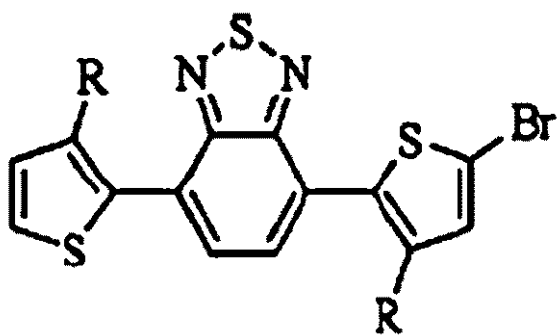
[化学式 9 b]



(R = ヘキシル)

30

[化学式 4 a]

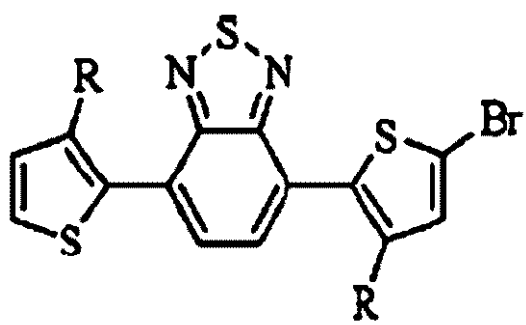


(R = H)

40

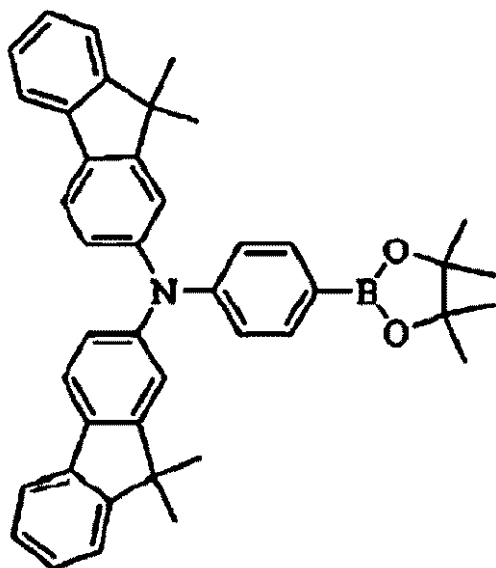
【化 7】

[化学式 4 b]



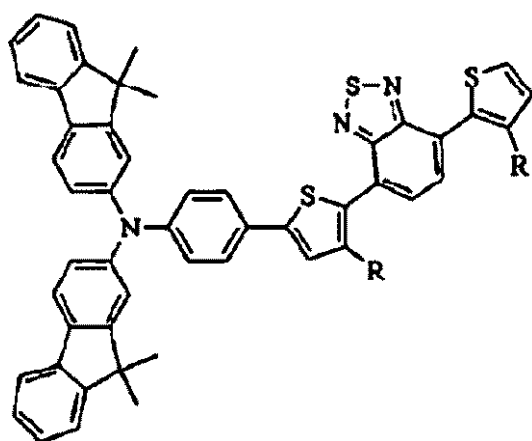
10

[化学式 5]



20

[化学式 6 a]



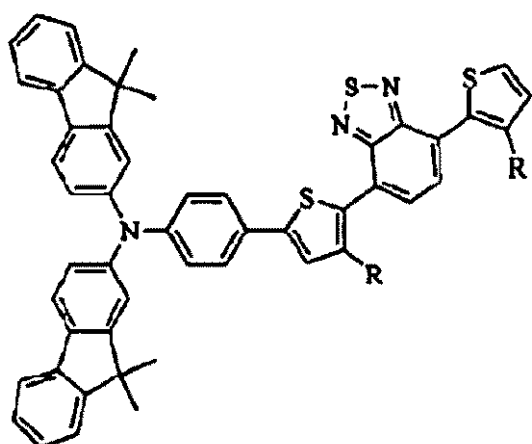
30

(R = H)

40

【化 8】

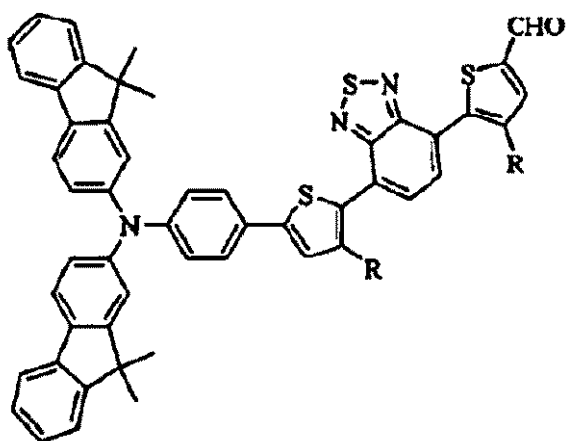
[化学式 6 b]



(R = ヘキシル)

10

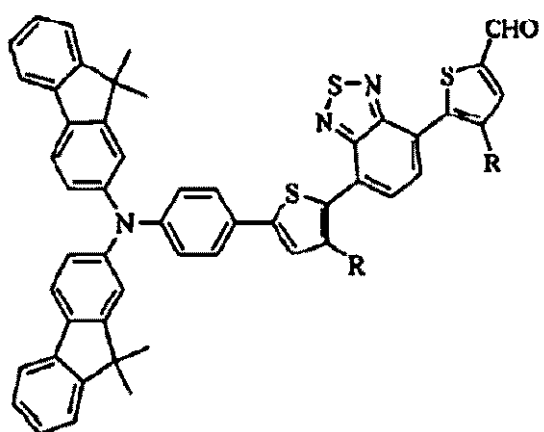
[化学式 7 a]



(R = H)

20

[化学式 7 b]



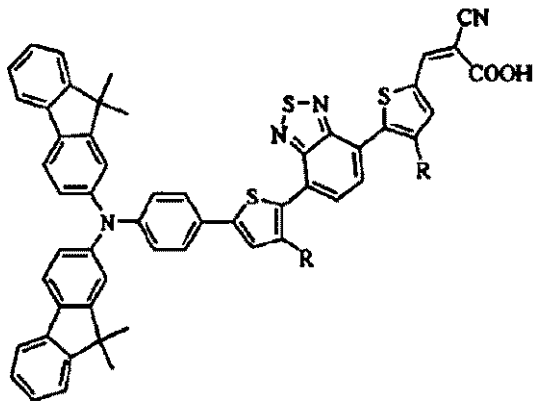
(R = ヘキシル)

30

40

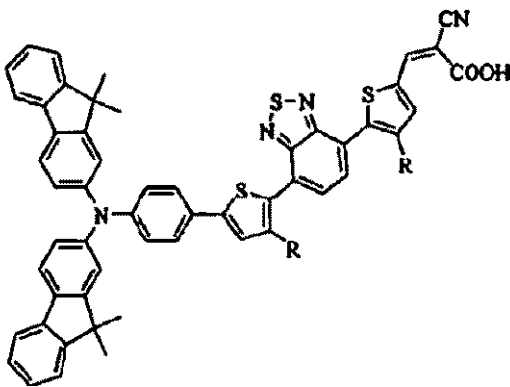
【化 9】

[化学式 1 a]



(R = H)

[化学式 1 b]



(R = ヘキシル)

【請求項 5】

前記工程（２）で使用される有機溶媒が酢酸とジクロロメチルの混合物である請求項 4 に記載の染料化合物の製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 のチオフェン系染料化合物を担持させた酸化物半導体微粒子を含む染料感応光電変換素子。

【請求項 7】

包接化合物の存在下で、前記チオフェン系染料化合物を担持させた酸化物半導体微粒子を含む請求項 6 に記載の染料感応光電変換素子。

【請求項 8】

前記酸化物半導体微粒子が二酸化チタンを必須成分として含む請求項 7 に記載の染料感応光電変換素子。

【請求項 9】

前記酸化物半導体微粒子の平均粒径が 1 ～ 500 nm である請求項 7 に記載の染料感応光電変換素子。

【請求項 10】

請求項 6 の染料感応光電変換素子を電極として含む染料感応太陽電池。

【請求項 11】

導電性透明基板上に酸化チタンペーストをコーティングする工程、ペーストがコーティングされた基板を焼成して酸化チタン薄膜を形成する工程、酸化チタン薄膜が形成された基板を化学式 1、2、または 3 で示される染料化合物が溶解した混合溶液に含浸させて染料化合物が吸着された酸化チタンフィルム電極を形成する工程、その上部に対電極が形成された第 2 ガラス基板を備える工程、第 2 ガラス基板及び対電極を貫通するホールを形成する工程、前記対電極及び前記染料が吸着された酸化チタンフィルム電極の間に熱可塑性

10

20

30

40

50

高分子フィルムを配置し、加熱圧着により前記対電極及び酸化チタンフィルム電極を接合させる工程、前記ホールを通して対電極と酸化チタンフィルム電極の間の熱可塑性高分子フィルムに電解質を注入する工程、及び前記熱可塑性高分子を密封する工程により製造される請求項10に記載の染料感応太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高い光電池性能及び優れた安定性を有し染料感応太陽電池（dye-sensitized solar cell；DSSC）に使用されるベンゾチアジアゾール発色団を有する新規な有機染料化合物及びその製造方法に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

1991年度スイス国立ローザンヌ高等技術院（EPFL）のマイケルグレッツェル（Michael Gratzel）研究チームによって染料感応ナノ粒子酸化チタン太陽電池が開発されて以来、この分野に関する多くの研究が進められている。染料感応太陽電池は既存のシリコン系太陽電池に比べて高効率であり、製造単価が顕著に低いため、既存の非晶質シリコン太陽電池を代替できる可能性を有している。シリコン太陽電池とは異なり、染料感応太陽電池は可視光線を吸収して電子-ホール（hole）対を生成することができる染料分子と、生成された電子を伝達する遷移金属酸化物を主構成材料とする光電気化学的太陽電池である。

20

【0003】

染料感応太陽電池に使用される染料として、10%以上の高い光電気変換効率を示すルテニウム金属錯体が広く使用されてきたが、このルテニウム金属錯体は価格が高く、精製し難いという短所があった。

【0004】

最近、吸光効率、酸化還元反応安定性及び分子内電荷-伝達（charge-transfer；CT）系吸収の側面で優れた物性を示す、金属を含有しない有機染料が、高価なルテニウム金属錯体を代替できる染料感応太陽電池用染料として使用できることが発見され、金属を含有しない有機染料に関する研究が重点的に行われている。

【0005】

30

有機染料は一般に、 π -結合ユニットによって連結される電子供与体（electron donor）-電子受容体（electron acceptor）残基の構造を有する。大部分の有機染料で、アミン誘導体が電子供与体の役割を果たし、2-シアノアクリル酸またはロダニン残基が電子受容体の役割を果たし、この両部位はメチン（methine）ユニットまたはチオフェン鎖のような π -結合系によって連結される。

【0006】

一般に、電子供与体であるアミンユニットの構造的変化は電子特性の変化、例えば吸光スペクトルが青色側にシフト（shift）する電子特性の変化をもたらす、 π -結合の長さを変化させて、吸光スペクトル及び酸化還元電位（redox potential）を調節することができる。

40

【0007】

しかし、今まで知られている大部分の有機染料は、可視光線の青色領域で急激かつ狭い吸光バンドを有し光吸収効率の低下をもたらす、熱安定性及び光安定性が比較的低いという短所を有する。

【0008】

そのために、光電池性能が高く、安定性が向上した有機染料を開発しようと努力した結果、有機骨格内に非平面的ビス-ジメチルフルオレニルアミノ残基及びビチオフェンまたはテルチオフェンユニットを含有する有機染料が提案されたが、この染料は、溶媒のないイオン液体電解質を使用する場合、7%の顕著に高い光電気変換効率を示すことが報告された。さらに、架橋性骨格にベンゾチアジアゾールのような低いバンドギャップ発色団を

50

導入することによって前記システムの光電池性能がさらに向上し、赤色領域でスペクトル反応が向上することが報告された。

【0009】

しかし、この場合も、溶媒のない条件下でイオン性液体電解質を使用して高い光電気変換効率は達成することができたが、液漏れ等に起因して長期間安定性は依然として満足できないため、高い光電気変換効率と共に長期間安定性が優れた有機染料を開発しようとする努力が持続的に行われているのが実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

したがって、本発明は、従来の金属錯体染料化合物及び有機染料より高い光電池性能及び優れた安定性を有し、染料感応太陽電池（DSSC）に使用され太陽電池の効率を大きく向上させることができる有機染料化合物、及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

また、本発明は、前記染料化合物を含む光電気変換効率が顕著に向上し、 J_{sc} （短絡回路光電流密度；short circuit photocurrent density）とモル吸光係数が優れた染料感応光電変換素子、及び効率が顕著に向上した太陽電池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】

【0012】

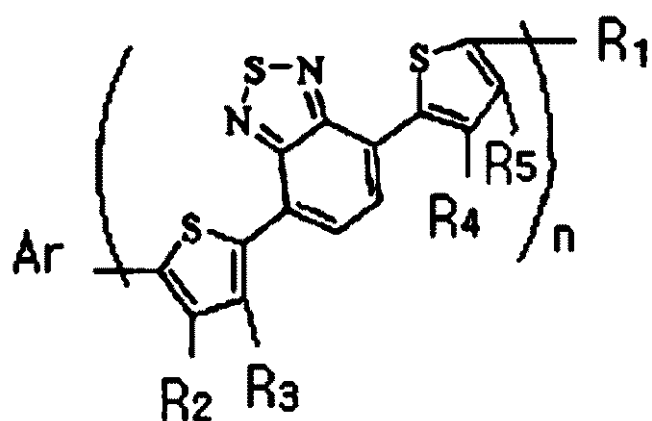
前記目的を達成するために、本発明は、下記化学式1～3のいずれか1つで示されるチオフエン系染料化合物を提供する。

10

20

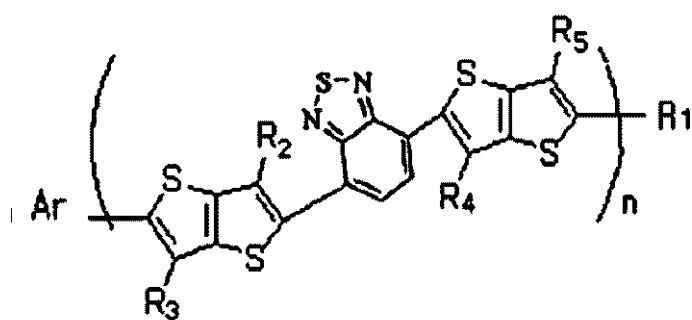
【化 1】

〔化学式 1〕



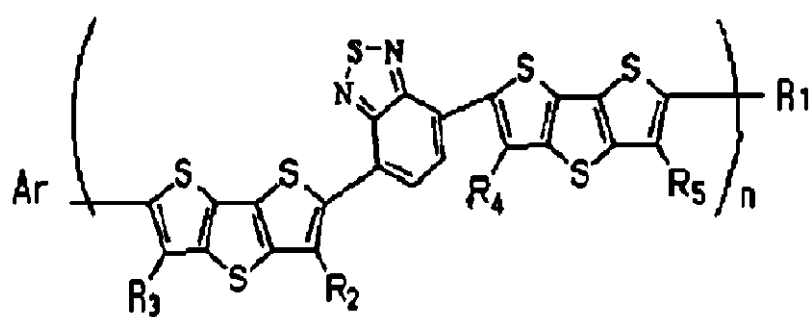
10

〔化学式 2〕



20

〔化学式 3〕

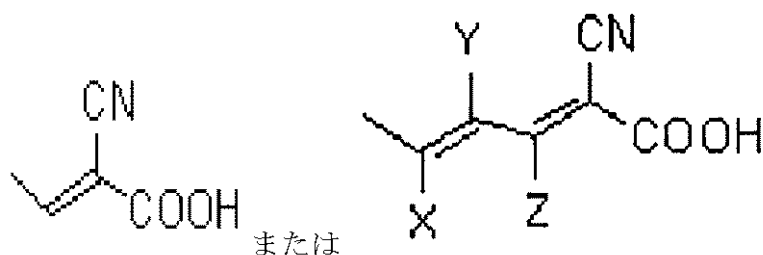


40

【 0 0 1 3 】

上記式で、 R_1 は

【化 2】



を表し、前記 X、Y、及び Z はそれぞれ独立して水素原子または C 1 ～ 3 0 のアルキル、アルコキシ、またはヘテロアルコキシを表し； 10

R₂、R₃、R₄ 及び R₅ はそれぞれ独立して水素原子、ハロゲン原子、アミド、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アシル、C 1 ～ 3 0 のアルキル、C 1 ～ 3 0 のアルコキシ、C 1 ～ 3 0 のアルキルカルボニルまたは C 6 ～ 2 0 のアリールを表し、C 1 ～ 3 0 のアルコキシを表す場合、R₂ と R₃、または R₄ と R₅ は互いに結合して酸素含有ヘテロ環を形成することができ；

A r は C 1 ～ 5 0 のアルキル、アルコキシ、ハロゲン原子、アミド、シアノ、ヒドロキシル、ニトロ、アシル、アリール、またはヘテロアリール基で置換されていてもよい C 1 ～ 5 0 のアルキル、アリール、アルコキシ、またはヘテロアリールを表し；

n は 1 ～ 1 0 の整数である。 20

【0 0 1 4】

また、本発明は、

(1) 下記化学式 8 の化合物をスタニルチオフェンまたは 2 - (3 - ヘキシルチオフェン - 2 - イル) - 4, 4, 5, 5 - テトラメチル [1, 3, 2] ジオキサボロランとスティール (Stille) または鈴木 (Suzuki) カップリング反応させて下記化学式 9 a または 9 b の化合物を製造する工程、

(2) 化学式 9 a または 9 b の化合物を有機溶媒中で N - プロモスクシンイミドと反応させてプロム化して下記化学式 4 a または 4 b の化合物を製造する工程、

(3) 化学式 4 a または 4 b の化合物を下記化学式 5 の化合物と鈴木カップリング反応させて下記化学式 6 a または 6 b の化合物を製造する工程、 30

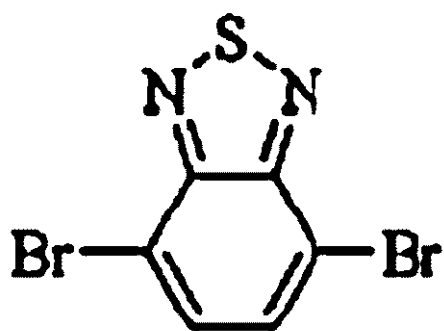
(4) 化学式 6 a または 6 b の化合物をビルスマイヤー - ハック (vilsmeier-Haack) 反応によってアルデヒド化して下記化学式 7 a または 7 b の化合物を製造する工程、及び

(5) 化学式 7 a または 7 b の化合物をクロロホルム中でピペリジン存在下でシアノ酢酸 (cyanoacetic acid) と反応させる工程を含む、化学式 1 a または 1 b で示される染料化合物の製造方法を提供する。

【0 0 1 5】

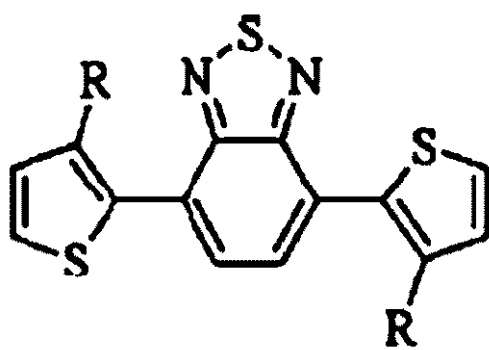
【化 3】

[化学式 8]



10

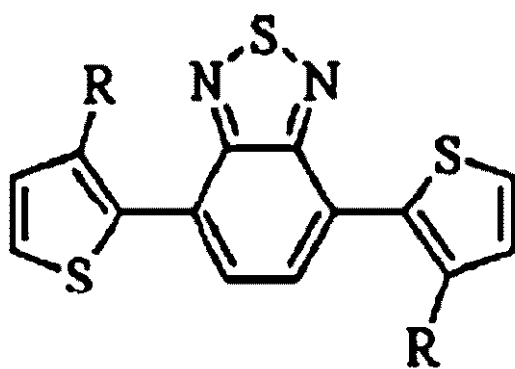
[化学式 9 a]



(R = H)

20

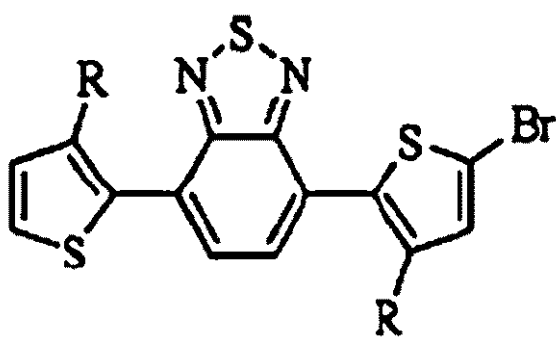
[化学式 9 b]



(R = ヘキシル)

30

[化学式 4 a]



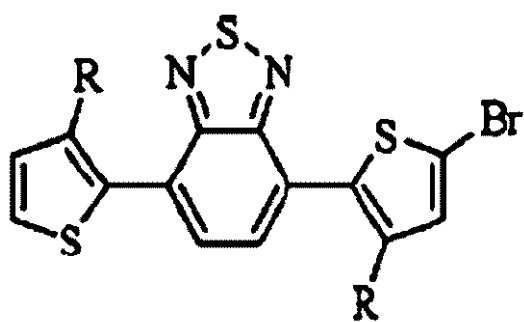
(R = H)

40

【 0 0 1 6】

【化 4】

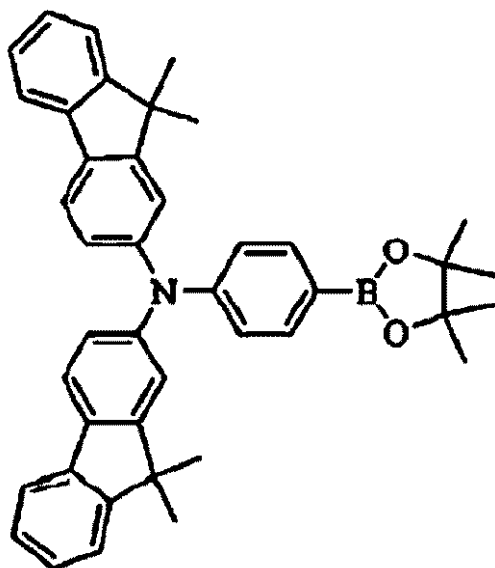
[化学式 4 b]



(R=ヘキシル)

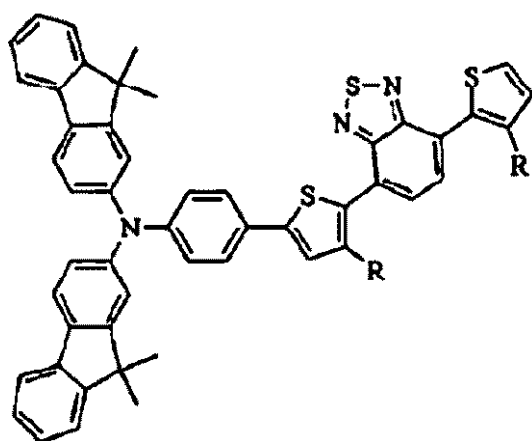
10

[化学式 5]



20

[化学式 6 a]



(R=H)

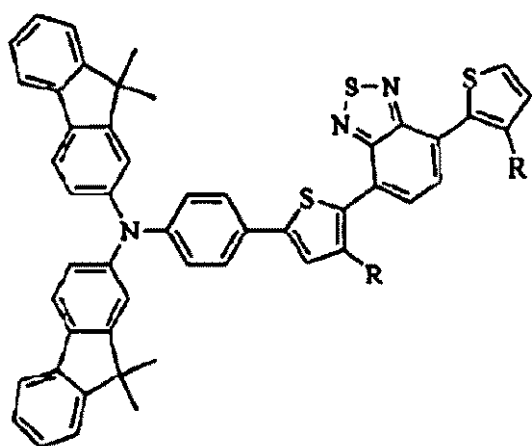
40

【 0 0 1 7 】

30

【化 5】

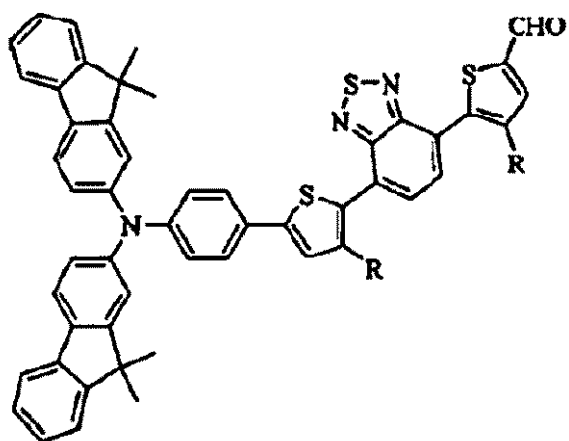
[化学式 6 b]



10

(R = ヘキシル)

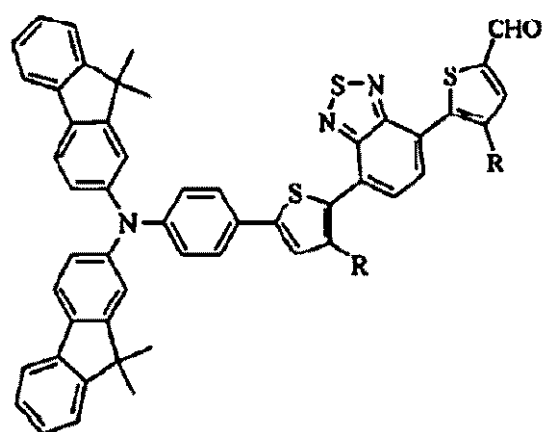
[化学式 7 a]



20

(R = H)

[化学式 7 b]



30

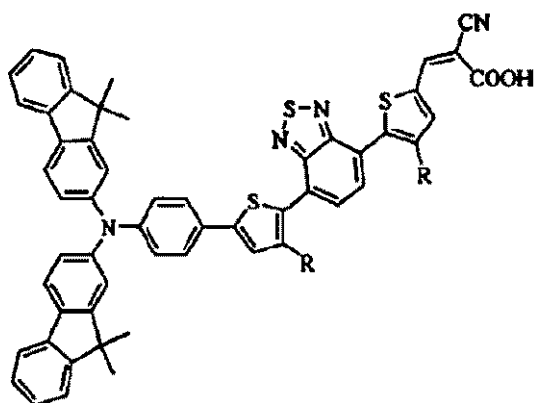
(R = ヘキシル)

【 0 0 1 8 】

40

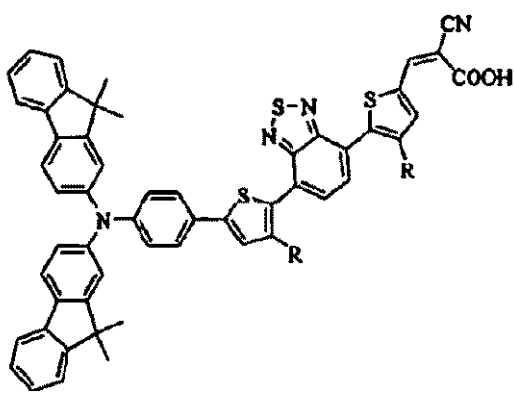
【化 6】

[化学式 1 a]



10

[化学式 1 b]



20

【0019】

また、本発明は、前記化学式 1～3 のいずれか 1 つで示される化合物を担持させた酸化物半導体微粒子を含むことを特徴とする染料感応光電変換素子を提供する。

また、本発明は、前記染料感応光電変換素子を含むことを特徴とする染料感応太陽電池を提供する。

30

【発明の効果】

【0020】

本発明の新規なチオフェン系染料化合物は、従来の金属錯体染料及び有機染料化合物に比べより向上した光電池性能、即ち高いモル吸光係数、 J_{sc} （短絡回路光電流密度）、及び光電気変換効率を示し、優れた安定性を有し、太陽電池の効率を大きく向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】実施例 1 及び 2 で製造した染料 JK-68 及び JK-69 をそれぞれテトラヒドロフラン（THF）中で測定した吸光及び発光スペクトルである。

40

【図 2】実施例 1 及び 2 で製造した染料 JK-68 及び JK-69 のそれぞれに対して B3LYP/3-21G に対する TD-DFT で算出した最適構造の模式図である。

【図 3】実施例 1 及び 2 で製造した染料 JK-68 及び JK-69 のそれぞれに対して B3LYP/3-21G を用いて算出した幾何学的構造を最高被占軌道（Highest Occupied Molecular Orbital）（HOMO）及び最低空軌道（Lowest Unoccupied Molecular Orbital）（LUMO）の等密度（Isodensity）表面プロットとして示したものである。

【図 4】実施例 3 で製造された DSSC（dye-sensitized solar cell）の光電池性能（単色入射光子－対－電流変換効率（IPCEs）のスペクトル）及び光電流密度－電圧（J－V）曲線である。

50

【図 5】実施例 3 で製造された D S S C を加速化されたエージング条件下で 1 0 0 0 時間維持させながら、時間が経過するにつれて測定した、短回路光電流密度 (J_{sc})、開回路電圧 (V_{oc})、充填因子 (fill factor)、及び光電気変換効率のグラフである。

【図 6】実施例 3 で製造された D S S C 及び従来の染料である J K - 2 を含む染料感応太陽電池 (比較例) の電子放出係数 (α) 及び寿命 (β) の測定結果である。

【図 7】実施例 3 で製造された D S S C 従来の染料である J K - 2 を含む染料感応太陽電池 (比較例) の電気化学インピーダンスのスペクトルを明条件 (a) 及び暗条件 (b) 下で測定した結果である。

【発明を実施するための形態】

【0 0 2 2】

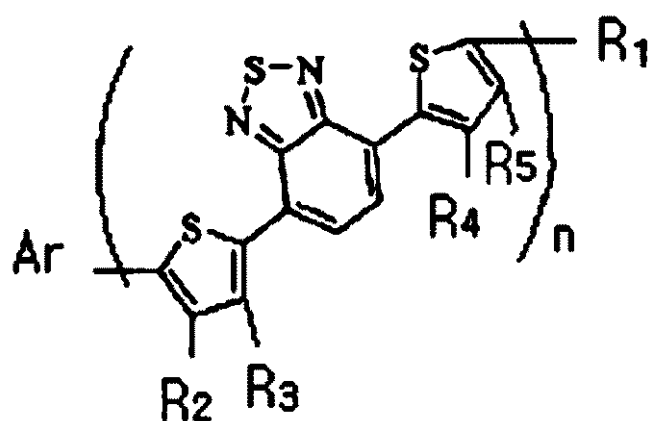
本発明者は、ベンゾチアジアゾール発色団を含有する新規な有機染料の構造を有する化学式 1 ~ 3 で示されるチオフェン系染料化合物を酸化物半導体微粒子に担持させて染料感応太陽電池を製造する場合、光電気変換効率、 J_{sc} (短回路光電流密度) 及びモル吸光係数が高く、安定性に優れ、既存の染料感応太陽電池より優れた効率を示すことを確認し、本発明を完成するに至った。

【0 0 2 3】

本発明の有機染料は、下記化学式 1 ~ 3 のいずれか 1 つで示されることを特徴とする。

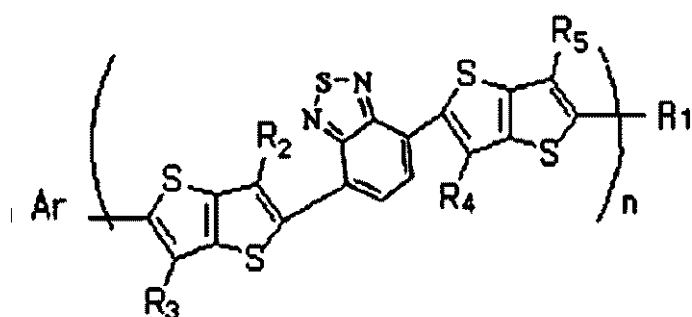
【化 7】

〔化学式 1〕



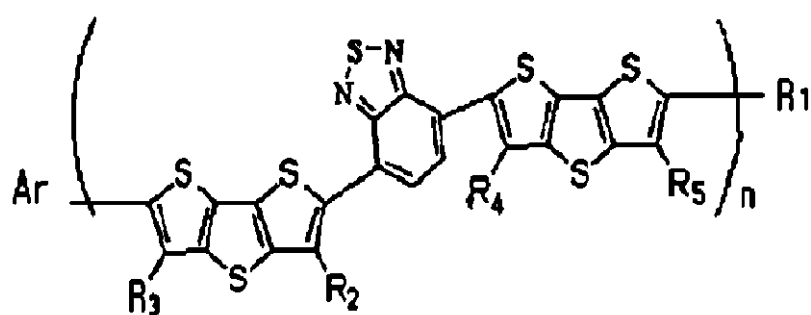
10

〔化学式 2〕



20

〔化学式 3〕

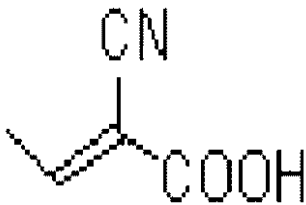


40

【 0 0 2 4】

上記式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 Ar 及び n は前記で定義したとおりであり、好ましくは、前記 R_1 は

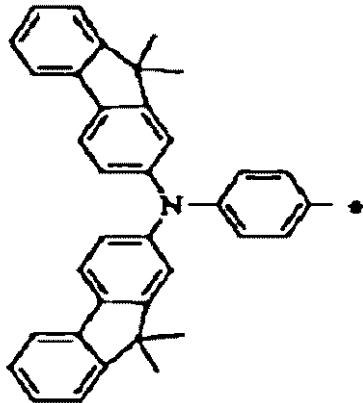
【化 8】



を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 はそれぞれ独立して水素原子またはC 4～10アルキルを表し、Arは

10

【化 9】



20

(＊：結合部)を表し、nは1である。

【0025】

また、本発明による化学式1aまたは1bで示される染料は、下記反応式1に示すように、

(1) 下記化学式8の化合物をトリブチル(2-チエニル)スタナンまたは2-(3-ヘキシルチオフェン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル[1,3,2]ジオキサボロランとスティル(Stille)または鈴木(Suzuki)カップリング反応させて下記化学式9aまたは9bの化合物を製造する工程、

30

(2) 化学式9aまたは9bの化合物を有機溶媒(例えば、酢酸とジクロロメチルの化合物)中でN-ブロモスクシンイミドと反応させてブロム化して下記化学式4aまたは4bの化合物を製造する工程、

(3) 化学式4aまたは4bの化合物を下記化学式5の化合物と鈴木カップリング反応させて下記化学式6aまたは6bの化合物を製造する工程、

(4) 化学式6aまたは6bの化合物をビルスマイヤー-ハック(vilsmeier-Haack)反応によってアルデヒド化して下記化学式7aまたは7bの化合物を製造する工程、

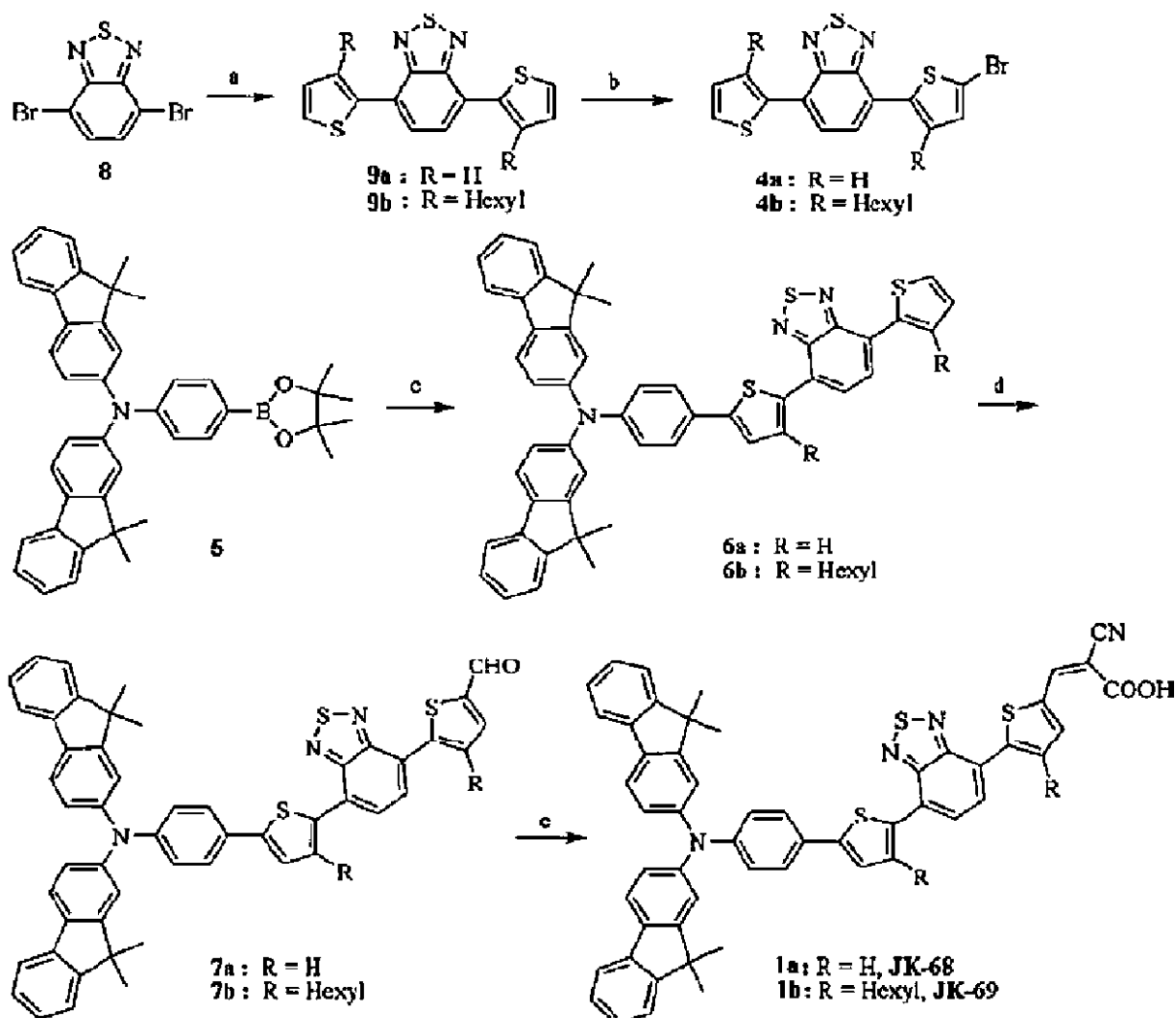
(5) 化学式7aまたは7bの化合物をクロロホルム中でピペリジン存在下でシアノ酢酸(cyanoacetic acid)と反応させる工程によって製造される。

【0026】

40

【化 10】

[反応式 1]



10

20

30

【0027】

化学式 1 a または 1 b の染料化合物の製造において出発物質として使用される化学式 8 の化合物は通常の方法で製造することができる。

【0028】

また、本発明は染料感応光電変換素子を提供し、前記染料感応光電変換素子は酸化物半導体微粒子に前記化学式 1、2 または 3 で示される染料化合物を担持させることを特徴とする。本発明に係る染料感応光電変換素子は前記化学式 1、2 または 3 で示される染料化合物を使用すること以外に、従来の染料を用いて太陽電池用染料感応光電変換素子を製造する方法を適用することができるのはもちろんであり、好ましくは、本発明の染料感応光電変換素子は酸化物半導体微粒子を用いて基板上に酸化物半導体の薄膜を製造し、その次に前記薄膜上に本発明の染料を担持させる。

40

【0029】

本発明において酸化物半導体の薄膜を形成する基板としては、その表面が導電性であるものが好ましく、市販されているものを使用することもできる。具体例として、ガラスの表面またはポリエチレンテレフタレートあるいはポリエーテルスルホン等の透明性のある高分子材料の表面にインジウム、フッ素、アンチモンをドーピングした酸化スズ等の導電性金属酸化物や銅、銀、金等の金属薄膜を形成したものをを用いることができる。このとき、導電性は通常 1000 Ω 以下が好ましく、特に 100 Ω 以下が好ましい。

【0030】

また、酸化物半導体の微粒子としては金属酸化物が好ましい。具体例としては、チタン

50

、錫、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ガリウム、インジウム、イットリウム、ニオブ、タンタル、バナジウム等の酸化物を使用することができる。これらのうちチタン、錫、亜鉛、ニオブ、インジウム等の酸化物が好ましく、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズがさらに好ましく、酸化チタンが最も好ましい。前記酸化物半導体は単独で、あるいは混合して使用することができる。また、半導体の表面にコーティングさせて使用することもできる。

【0031】

また、上記酸化物半導体の微粒子の平均粒径は1～500nmが好ましく、1～100nmがより好ましい。また、この酸化物半導体の微粒子は大きな粒径のものと小さな粒径のものを混合して用いることもでき、また、多層にして用いることもできる。

10

【0032】

前記酸化物半導体薄膜は、酸化物半導体微粒子をスプレー噴霧等で直接基板上に薄膜を形成する方法、基板を電極にして電氣的に半導体微粒子薄膜を析出させる方法、半導体微粒子のスラリーまたは半導体アルコキシド等の半導体微粒子の前駆体を加水分解することによって得ることができる微粒子を含有するペーストを基板上に塗布した後、乾燥、硬化あるいは焼成する方法等によって製造することができ、ペーストを基板上に塗布する方法が好ましい。この方法の場合、スラリーは2次凝集している酸化物半導体微粒子を通常の方法によって分散媒中に平均1次粒径が1～200nmになるように分散させることにより得ることができる。

【0033】

20

スラリーを分散させる分散媒としては、半導体微粒子を分散させることができるものであれば特に制限なく使用することができ、水、エタノール等のアルコール、アセトン、アセチルアセトン等のケトンまたはヘキサン等の炭化水素を用いることができ、これらは混合して使用することができる。このうち、水がスラリーの粘度変化を少なくするという点で好ましい。また、酸化物半導体微粒子の分散状態を安定化させる目的で分散安定剤を使用することができる。使用できる分散安定剤の具体例としては、酢酸、塩酸、硝酸等の酸、またはアセチルアセトン、アクリル酸、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等が挙げられる。

【0034】

スラリーを塗布した基板は焼成することができ、その焼成温度は100℃以上、好ましくは200℃以上であり、上限は基材の融点（軟化点）であって、通常900℃、好ましくは600℃である。本発明で焼成時間は特に限定されないが、4時間以内が好ましい。

30

【0035】

基板上の薄膜の厚さは1～200μmであり、好ましくは1～50μmである。焼成を実施する場合、酸化物半導体微粒子の薄層が一部溶着するが、このような溶着は本発明には特に支障にならない。

【0036】

また、前記酸化物半導体薄膜に二次処理を実施することもできる。一例として、半導体と同一の金属のアルコキシド、塩化物、窒素化物、硫化物等の溶液に薄膜を浸漬させて乾燥あるいは再焼成することにより半導体薄膜の性能を向上させることもできる。金属アルコキシドとしてはチタンエトキシド、チタンイソプロポキシド、チタン t -ブトキシド、 n -ジブチル-ジアセチルスズ等が挙げられ、それらのアルコール溶液を用いることができる。塩化物としては例えば、四塩化チタン、四塩化スズ、塩化亜鉛等が挙げられ、その水溶液を用いることができる。このようにして得られた酸化物半導体薄膜は酸化物半導体の微粒子からなる。

40

【0037】

また、薄膜状に形成された酸化物半導体微粒子に染料を担持させる方法は特に限定されず、具体的例として、前記化学式1、2または3で示される染料化合物を溶解することができる溶媒で溶解して得られた溶液、または染料化合物を分散させて得た分散液に前記酸化物半導体薄膜が設けられた基板を浸漬させる方法が挙げられる。溶液または分散液中の

50

濃度は、染料化合物によって適宜決められる。浸漬温度はだいたい常温から溶媒の沸点までであり、また浸漬時間は1分から48時間程度である。染料化合物の溶解に使用できる溶媒の具体的例としては、メタノール、エタノール、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、アセトン、*t*-ブタノール等が挙げられる。溶液の染料濃度は通常、 $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$ が適し、好ましくは $1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ である。このようにして薄膜状の酸化物半導体微粒子を有する本発明の染料感応光電変換素子を得ることができる。

【0038】

前記化学式1、2または3で示される染料化合物は単独で、または数種類混合して使用することができる。混合する場合には本発明の染料化合物と共に他の染料化合物や金属錯体染料化合物を混合することもできる。混合できる金属錯体染料化合物の例は特に制限されないが、ルテニウム錯体やその4級塩、フタロシアニン、ポルフィリン等が好ましく、混合使用される有機染料化合物としては、無金属のフタロシアニン、ポルフィリンやシアニン、メロシアニン、オキソノール、トリフェニルメタン系、W02002/011213号に記載のアクリル酸系染料化合物等のメチン系染料化合物や、キサントゲン系、アゾ系、アントラキノ系、ペリレン系等の染料化合物が挙げられる（文献 [M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Gratzel, J.Am.Chem.Soc., 第15冊、6382頁（1993年）] 参照）。染料化合物を2種以上使用する場合には、染料化合物を半導体薄膜に順次に吸着させることもでき、混合溶解して吸着させることもできる。

【0039】

また、酸化物半導体微粒子の薄膜に染料を担持するとき、染料同士の結合を防止するために、包接化合物の存在下で染料を担持するのがよい。前記包接化合物としては、デオキシコール酸、デヒドロデオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸メチルエステル、コール酸ナトリウム等コール酸類、ポリエチレンオキシド、コール酸等のステロイド系化合物、クラウンエーテル、シクロデキストリン、カリックスアレーン、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

【0040】

また、染料を担持させた後、4-*t*-ブチルピリジン等のアミン化合物や、酢酸、プロピオン酸等の酸性基を有する化合物等で半導体電極の表面を処理することができる。処理方法は、例えば、アミンのエタノール溶液に染料化合物を担持した半導体微粒子薄膜が設けられた基板を浸す方法等を使用することができる。

【0041】

また、本発明は、前記染料感応光電変換素子を含むことを特徴とする染料感応太陽電池を提供する。前記化学式1、2または3で示される染料化合物を担持させた酸化物半導体微粒子を用いた染料感応電変換素子を使用すること以外に、従来の光電変換素子を使用して太陽電池を製造する通常の方法を適用することができるのは勿論である。具体的例として、前記酸化物半導体微粒子に化学式1、2または3で示される染料化合物を担持させた光電変換素子の電極（陰極）、対電極（陽極）、酸化還元電解質、正孔輸送材料またはp型半導体等で構成することができる。

【0042】

好ましくは、本発明の染料感応太陽電池の具体的な製造方法の一例としては、導電性透明基板上に酸化チタンペーストをコーティングする工程、ペーストをコーティングした基板を焼成して酸化チタン薄膜を形成する工程、酸化チタン薄膜が形成された基板を前記化学式1、2または3で示される染料が溶解された混合溶液に含浸させて染料が吸着された酸化チタンフィルム電極を形成する工程、その上部に対電極が形成された第2ガラス基板を備える工程、第2ガラス基板及び対電極を貫通するホール（hole）を形成する工程、前記対電極及び前記染料が吸着された酸化チタンフィルム電極の間に熱可塑性高分子フィルムを配置し、加熱圧着により前記対電極及び酸化チタンフィルム電極を接合させる工程、前記ホールを通して対電極と酸化チタンフィルム電極の間の熱可塑性高分子フィルムに電解質を注入する工程、及び前記熱可塑性高分子を密封する工程によって製造することがで

きる。

【0043】

酸化還元電解質、正孔輸送材料、p型半導体等の形態は、液体、凝固体（ゲル及びゲル状）、固体のいずれでもよい。液状のものとしては酸化還元電解質、溶解塩、正孔輸送材料、p型半導体等をそれぞれ溶媒に溶解させたものや常温溶解塩等が挙げらる。凝固体（ゲル及びゲル状）の場合にはこれらをポリマーマトリックスや低分子ゲル化剤等に含有させたもの等が挙げられる。固体のものとしては酸化還元電解質、溶解塩、正孔輸送材料、p型半導体等を使用することができる。

【0044】

正孔輸送材料としてはアミン誘導体やポリアセチレン、ポリアニリン、ポリチオフェン等の導電性高分子、トリフェニレン系化合物等のディスコテック液晶相を利用するもの等を使用することができる。また、p型半導体としてはCuI、CuSCN等を使用することができる。対電極としては導電性を有し、酸化還元電解質の還元反応を触媒的に作用するものが好ましい。例えば、ガラスまたは高分子フィルムに白金、カーボン、ロジウム、ルテニウム等を蒸着したり、導電性微粒子を塗布したものを使用することができる。

【0045】

本発明の太陽電池に用いる酸化還元電解質としてはハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物及びハロゲン分子で構成されるハロゲン酸化還元系電解質、フェロシアン酸塩－フェロシアン酸塩やフェロセン－フェロセニウムイオン、コバルト錯体等の金属錯体等の金属酸化還元系電解質、アルキルチオール－アルキルジスルフィド、ビオロゲン染料、ヒドロキノン－キノン等の有機酸化還元系電解質等を用いることができ、ハロゲン酸化還元系電解質が好ましい。ハロゲン化合物－ハロゲン分子で構成されるハロゲン酸化還元系電解質におけるハロゲン分子としてはヨード分子が好ましい。また、ハロゲンイオンを対イオンとするハロゲン化合物としてはLiI、NaI、KI、CaI₂、MgI₂、CuI等のハロゲン化金属塩、またはテトラアルキルアンモニウムヨード、イミダゾリウムヨード、ピリジウムヨード等のハロゲンの有機アンモニウム塩、またはI₂を使用することができる。

【0046】

また、酸化還元電解質が前記材料を含む溶液形態の場合、その溶媒としては電気化学的に不活性であるものを使用することができる。具体的例として、アセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3－メトキシプロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチロラクトン、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、1, 3－ジオキサラン、メチルホルメート、2－メチルテトラヒドロフラン、3－メトキシ－オキサゾリジン－2－オン、スルホラン、テトラヒドロフラン、水等が挙げられ、特にアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、3－メトキシプロピオニトリル、エチレングリコール、3－メトキシ－オキサゾリジン－2－オン、ブチロラクトン等が好ましい。前記溶媒は単独でまたは混合して使用することができる。ゲル状陽電解質の場合にはオリゴマー及びポリマー等のマトリックスに電解質または電解質溶液を含有させたものや、ゲル化したデンプンに電解質または電解質溶液を含有させたものを使用することができる。酸化還元電解質の濃度は0.01～99質量％が好ましく、0.1～30質量％がさらに好ましい。

【0047】

本発明の太陽電池は、基板上の酸化物半導体微粒子に染料を担持した光電変換素子（陰極）及びそれに対向する対電極（陽極）を配置し、それらの間に酸化還元電解質を含有する溶液を充填することによって得ることができる。

【実施例】

【0048】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示するが、下記の実施例は、本発明を例示するものに過ぎず、本発明の範囲が下記の実施例に限定されるわけではない。

染料化合物の合成

全ての反応はアルゴン雰囲気で行い、溶媒はシグマアルドリッチ (Sigma-Aldrich) 社から購入した適当な試薬を蒸留した。 ^1H NMRスペクトルはバリアンマーキュリー 300 (Varian Mercury 300) スペクトロメータで測定した。吸光及び発光スペクトルはそれぞれパーキンエルマー (Perkin-Elmer) Lambda 2 S UV-visibleスペクトロメータ及びパーキン (Perkin) L S 蛍光スペクトロメータで測定した。

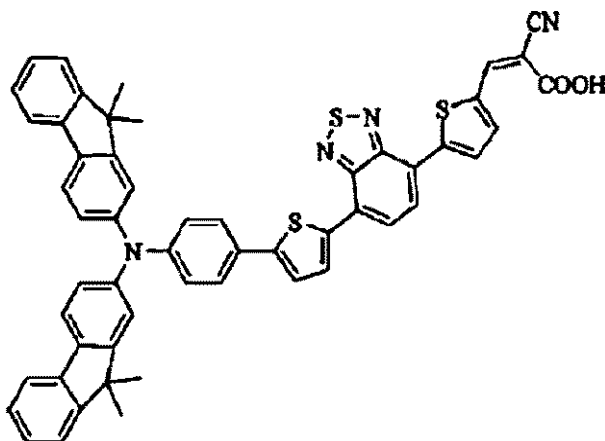
【0049】

実施例1：化合物1a (JK-68) の合成

【化11】

[化学式1a]

10



20

(1-1) 4, 7-ジチオフェン-2-イル-ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール (化合物9a)

4, 7-ジブロモ-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール (化合物8) (2 g、6.8 mmol)、及びトリブチル (2-チエニル) スタナン (5.2 mL、16.4 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (THF) (50 mL) に入れ攪拌しながら、 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (97 mg、2 mol%) を添加した。混合物を窒素雰囲気下で3時間還流した。減圧下で溶媒を除去し、残渣をシリカゲル上でカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 : ヘキサン = 1 : 2、 $R_f = 0.32$) にかけて精製した後、再結晶して赤-オレンジ色の針状の表題の化合物を得た (収率88%)。

30

融点：124~125℃。

^1H NMR (CDCl_3) : δ 8.10 (d、2H、 $J = 2.4$ Hz)、7.84 (s、2H)、7.45 (d、2H、 $J = 4.5$ Hz)、7.21 (dd、2H、 $J = 3.9$ 及び 5.1 Hz)。

^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 153.0、139.8、128.4、127.9、127.2、126.4、126.2。

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{S}_3$ に対する理論値：C、55.97；H、2.68、実測値：C、55.78；H、2.71。

40

【0050】

(1-2) 4-(5-プロモチオフェン-2-イル)-7-(チオフェン-2-イル)ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール (化合物4a)

4, 7-ジ-2-チエニル-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール (化合物9a) (350 mg、1.17 mmol) を酢酸 (50 mL) と CH_2Cl_2 (50 mL) の混合物に入れ、常温で攪拌しながらN-ブロモスクシンイミド (NBS) (229 mg、1.28 mmol) を少量で30分かけて添加した。溶液を一晚攪拌した後、混合物を水 (100 mL) に注ぎ、分離された有機層を硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を蒸留した。粗生成物をシリカゲル上でフラッシュカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 : ヘキサン = 1 :

50

4、 $R_f = 0.46$ で分離して、オレンジ色粉末の表題の化合物を得た（収率70%）。

融点：126℃。

^1H NMR (CDCl_3) : δ 8.12 (d, 1H, $J = 3.3$ Hz)、7.82 (m, 3H)、7.47 (d, 1H, $J = 5.1$ Hz)、7.21 (dd, 1H, $J = 3.9$ 及び 4.5 Hz)、7.15 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz)。

^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 152.6、152.3、140.8、139.3、130.8、128.2、127.8、127.2、127.1、126.4、125.7、125.2、125.0、114.6。

$\text{C}_{14}\text{H}_7\text{BrN}_2\text{S}_3$ に対する理論値：C、44.33；H、1.86、実測値：C、44.46；H、2.00。

10

【0051】

(1-3) ビス(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - {4 - [5 - (7-チオフェン-2-イルベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール-4-イル) - チオフェン-2-イル] - フェニル} アミン (化合物6a)

化合物4a (170mg、0.45mmol)、ビス(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - [4 - (4, 4, 5, 5-テトラメチル- [1, 3, 2] - ジオキサボロラン-2-イル) - フェニル] アミン (化合物5) (272mg、0.45mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (56mg) 及び Na_2CO_3 (50mg) をトルエン (20mL) とエタノール (20mL) と水 (20mL) の混合物に溶解させ、得られた混合物を12時間還流した。減圧条件下で溶媒を蒸留した後、水 (50mL) と塩化メチレン (50mL) を添加した。有機層を分離し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧条件下で除去し、溶離液として CH_2Cl_2 を用いてシリカゲル上でカラムクロマトグラフィー ($R_f = 0.63$) にかけて表題の化合物を得た（収率68%）。

20

融点：137℃。

^1H NMR (CDCl_3) : δ 8.13 (d, 2H, $J = 3.3$ Hz)、7.88 (s, 2H)、7.68-7.13 (m, 6H)、7.46-7.13 (m, 15H)、1.44 (s, 12H)。

^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 155.3、153.7、152.8、152.6、147.9、147.1、145.7、139.6、139.1、139.0、137.8、134.6、134.2、128.9、128.2、127.5、127.2、126.9、126.7、126.1、126.0、125.7、125.2、123.8、123.5、123.3、122.7、120.8、119.6、119.0、47.0、29.8。

30

$\text{C}_{50}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{S}_3$ に対する理論値：C、77.38；H、4.81、実測値：C、77.98；H、4.84。

【0052】

(1-4) 5 - [7 - (5 - {4 - [ビス(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル) - アミノ] フェニル} チオフェン-2-イル) ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール-4-イル] チオフェン-2-カルバルデヒド (化合物7a)

40

化合物6aをN, N-ジメチルホルムアミド (DMF、5mL) に溶解させた後、ここにオキシ塩化リンを0℃で添加し、80℃で24時間攪拌した。真空下でDMFを除去した後、反応混合物を酢酸ナトリウムで中和し、塩化メチレンで抽出した。溶離液として塩化メチレンを使用して粗生成物をカラムクロマトグラフィー ($R_f = 0.34$) で精製して表題の化合物を得た（収率65%）。

融点：145℃。

^1H NMR (CDCl_3) : δ 9.97 (s, 1H)、8.20 (m, 2H)、8.01 (d, 1H, $J = 7.9$ Hz)、7.91 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz)、7.84 (d, 1H, $J = 3.9$ Hz)、7.68-7.59 (m, 6H)、7.42-7.12 (m, 13H)、1.43 (s, 12H)。

50

^{13}C NMR (CDCl_3) : δ 182. 2、155. 7、155. 1、155. 8、147. 4、146. 9、145. 1、143. 5、143. 1、143. 3、142. 7、139. 8、138. 2、134. 4、130. 2、130. 0、129. 1、129. 0、128. 2、127. 0、126. 7、126. 4、125. 7、124. 8、123. 6、123. 4、122. 4、120. 8、119. 5、118. 3、46. 7、29. 6。

$\text{C}_{51}\text{H}_{37}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$ に対する理論値：C、76. 18；H、4. 64、実測値：C、76. 02；H、4. 50。

【0053】

(1-5) 3- {5- [7- (5- {4- [ビス(9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-アミノ] フェニル} チオフェン-2-イル) ベンゾ [1, 2, 5] チアジアゾール-4-イル] チオフェン-2-イル} -2-シアノアクリル酸 (化合物1a、JK-68)

10

化合物7a (48mg、0. 06mmol)、及びシアノ酢酸 (10mg、0. 12mmol) の混合物を真空乾燥した後、ここに CHCl_3 とピペリジンを添加し、15時間還流させた。反応液に水 (50mL) を添加し、有機層を分離して硫酸マグネシウムで乾燥させた。続いて、減圧下で溶媒を除去し、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 : メタノール = 6 : 1、 $R_f = 0. 27$) にかけて精製し表題の化合物を得た (収率58%)。

融点：290℃。

20

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 8. 49 (s、1H)、8. 24-8. 04 (m、5H)、7. 74-7. 49 (m、9H)、7. 31 (m、6H)、7. 10 (m、4H)、1. 37 (s、12H)。

^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$) : δ 169. 9、163. 1、154. 9、153. 2、151. 7、151. 5、147. 3、146. 4、145. 7、143. 5、140. 9、138. 4、138. 2、136. 6、135. 6、134. 2、129. 6、129. 4、127. 8、127. 1、127. 0、126. 8、126. 5、126. 0、125. 0、124. 1、123. 7、123. 3、123. 2、122. 7、121. 3、119. 7、119. 1、118. 7、46. 5、26. 7。

$\text{C}_{54}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}_3$ に対する理論値：C、74. 46；H、4. 40、実測値：C、74. 11；H、4. 30。

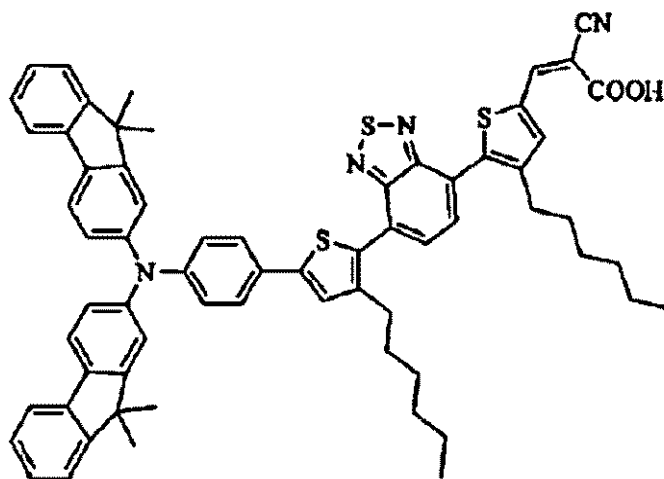
30

【0054】

実施例2：化合物1b (JK-69) の合成

【化12】

[化合物1b]



40

(2-1) 4, 7-ビス-(3-ヘキシルチオフェン-2-イル) ベンゾ [1, 2, 5]

50

チアジアゾール（化合物 9 b）

4, 7-ジブromo-2, 1, 3-ベンゾチアジアゾール（化合物 8）（673 mg、2.3 mmol）及び 2-（3-ヘキシルチオフェン-2-イル）-4, 4, 5, 5-テトラメチル-[1, 3, 2]-ジオキサボロラン（1.35 g、4.59 mmol）、Pd（PPh₃）₄（266 mg、5 mol%）及び Na₂CO₃（488 mg、4.6 mmol）をトルエン（30 mL）とエタノール（20 mL）と水（20 mL）の混合物に溶解させて得られた混合物を 20 時間還流した。減圧条件下で溶媒を蒸発させた後、水（50 mL）及び塩化メチレン（50 mL）を添加した。有機層を分離して硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧条件下で除去し、シリカゲル上でカラムクロマトグラフィー（CH₂Cl₂：ヘキサン＝1：2、R_f＝0.41）にかけて表題の化合物を得た（収率 70%）

融点：124-125℃。

¹H NMR（CDCl₃）：δ 7.64（s、2H）、7.44（d、2H、J＝5.7 Hz）、7.10（d、2H、J＝5.1 Hz）、2.66（t、4H、J＝7.8 Hz）、1.62（m、2H）、1.20（m、12H）、0.80（t、6H、J＝6.9 Hz）。

¹³C NMR（CDCl₃）：δ 154.4、141.8、132.3、130.0、129.4、127.6、126.0、31.7、30.8、29.5、29.2、22.7、14.2。

C₂₆H₃₂N₂S₃に対する理論値：C、66.62；H、6.88、実測値：C、66.76；H、6.43。

【0055】

（2-2）4-（5-ブromo-3-ヘキシルチオフェン-2-イル）-7-（3-ヘキシルチオフェン-2-イル）ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール（化合物 4 b）

化合物 9 a の代わりに化合物 9 b を使用して、前記実施例 1 の（1-2）と同一の方法で表題の化合物を得た（収率 56%）。

融点：126℃。

¹H NMR（CDCl₃）：δ 7.63（m、2H）、7.44（d、1H、J＝5.1 Hz）、7.11（d、1H、J＝4.5 Hz）、7.07（d、1H、J＝1.2 Hz）、2.65（m、4H）、1.61（m、4H）、1.21（m、12H）、0.81（m、6H）。

¹³C NMR（CDCl₃）：δ 154.2、153.9、142.3、141.8、133.8、132.0、131.9、129.8、129.2、127.9、126.1、126.0、113.0、31.6、31.5、30.7、30.5、29.4、29.1、29.0、22.5、14.1。

C₂₆H₃₁BrN₂S₃に対する理論値：C、57.02；H、5.71、実測値：C、56.90；H、5.53。

【0056】

（2-3）ビス（9, 9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル）-（4-〔4-ヘキシル-5-〔7-（3-ヘキシルチオフェン-2-イル）ベンゾ[1, 2, 5]チアジアゾール-4-イル〕-チオフェン-2-イル〕フェニル）アミン（化合物 6 b）

化合物 4 a の代わりに化合物 4 b を使用して、前記実施例 1 の（1-3）と同一の方法で表題の化合物を得た（収率 71%）。

融点：100℃。

¹H NMR（CDCl₃）：δ 7.74-7.64（m、8H）、7.50-7.16（m、15H）、2.76（m、4H）、1.74（m、4H）、1.51（s、12H）、1.29（m、12H）、0.90（m、6H）。

¹³C NMR（CDCl₃）：δ 155.2、154.4、154.2、153.6、147.6、147.1、144.5、142.9、141.7、139.0、134.4、132.3、131.1、130.0、129.6、129.3、128.5、127

. 5、127.3、127.1、126.6、126.0、124.7、123.9、123.4、122.6、120.8、119.5、118.8、46.9、31.7、30.8、29.8、29.5、29.2、29.1、27.1、22.7、22.6、14.2、14.1。

$C_{62}H_{61}N_3S_3$ に対する理論値：C、78.85；H、6.51、実測値：C、78.69；H、6.88。

【0057】

(2-4)5-[7-(5-{4-[ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-アミノ]フェニル}-3-ヘキシルチオフェン-2-イル)ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール-4-イル]-4-ヘキシルチオフェン-2-カルバルデヒド(化合物7b)

化合物6aと過量のオキシ塩化リン(10当量)の代わりに化合物6bを使用して、前記実施例1の(1-4)と同一の方法で表題の化合物を得た(収率60%)。

融点：93℃。

1H NMR($CDCl_3$)： δ 9.96(s, 1H)、7.79-7.13(m, 22H)、2.70(m, 4H)、1.66(m, 4H)、1.44(s, 12H)、1.25(m, 12H)、0.87(m, 6H)。

^{13}C NMR($CDCl_3$)： δ 183.1、155.2、154.1、153.8、153.7、147.8、147.1、145.1、143.4、143.2、143.0、142.7、139.0、138.0、134.5、130.6、130.5、129.2、129.1、128.3、127.2、126.7、126.6、125.7、124.9、123.8、123.5、122.6、120.8、119.6、118.9、47.0、31.7、31.6、30.8、30.5、29.9、29.5、29.3、29.1、27.2、22.7、22.6、14.2、14.1。

$C_{63}H_{61}N_3O S_3$ に対する理論値：C、77.82；H、6.32、実測値：C、77.87；H、6.43。

【0058】

(2-5)3-{5-[7-(5-{4-[ビス(9,9-ジメチル-9H-フルオレン-2-イル)-アミノ]フェニル}-(3-ヘキシルチオフェン-2-イル)ベンゾ[1,2,5]チアジアゾール-4-イル]-4-ヘキシルチオフェン-2-イル}-2-シアノアクリル酸(化合物1b、JK-69)

化合物7aの代わりに化合物7bを使用して、前記実施例1の(1-5)と同一の方法で表題の化合物を得た(収率64%)。

融点：224℃。

1H NMR($DMSO-d_6$)： δ 8.32(s, 1H)、7.75-7.11(m, 22H)、3.42(m, 4H)、2.45(m, 4H)、1.36(s, 12H)、1.10(m, 12H)、0.71(m, 6H)。

^{13}C NMR($DMSO-d_6$)： δ 168.5、162.7、155.1、153.5、151.6、151.3、147.7、146.4、145.5、143.3、140.6、138.0、137.7、136.5、135.8、134.1、129.6、129.3、127.3、127.1、126.9、126.8、126.3、126.0、124.9、124.0、123.6、123.1、123.0、122.7、121.8、120.0、118.9、117.7、47.5、33.7、32.6、30.7、30.5、30.0、29.6、29.2、29.1、27.0、22.0、21.6、13.9、13.8。

$C_{66}H_{62}N_4O_2 S_3$ に対する理論値：C、76.26；H、6.01、実測値：C、76.61；H、6.31。

【0059】

実施例3：染料感応太陽電池の製造

本発明による染料化合物の電流-電圧特性を評価するために、 $10+4\mu m TiO_2$

10

20

30

40

50

重層を用いて太陽電池を製造した。TiO₂ペースト (Solaronix、Ti-Nanoxide T/S P) をフッ素ドーピングされた錫酸化物 (FTO) ガラス基板上にスクリーンプリンティングして10 μm厚の第1 TiO₂透明層を形成し、光散乱のために他のペースト (CCIC、PST-400C) で4 μm厚の第2 TiO₂散乱層を形成した。このTiO₂電極を70℃で30分間、40 mM TiCl₄溶液で処理し、500℃で30分間焼結した。続いて、このTiO₂電極を前記実施例1及び2で製造された本発明の染料化合物JK-68溶液 (10 mMのケノデオキシコール酸含有テトラヒドロフラン中に0.3 mM染料化合物) とJK-69溶液 (テトラヒドロフラン中に0.3 mM染料化合物) それぞれに含浸させた後、常温で24時間放置した。染料化合物が吸着されたTiO₂電極と白金対電極の間にスペーサーとして高温溶融フィルム (Surlyn) を配置し、80℃で加熱して、密封されたサンドイッチ型電池を組み合わせた。電解質溶液としては、3-メトキシプロピオニトリル (MPN) 中に1, 2-ジメチル-n-プロピルイミダゾリウムイオダイド (DMPImI) (0.6 M)、I₂ (0.1 M)、NMBI (0.5 M) 及びポリ (ビニリデンフルオリド-コーヘキサフルオロ) プロピレン (PVDF-HFP) (5 質量%) を溶解させたものを使用した。

【0060】

試験例：実施例で製造された染料化合物及びそれを含む染料感応太陽電池の物性測定

前記実施例1及び2で製造された有機染料化合物について測定した物性を図1～3に示し、前記有機染料化合物を含む染料感応太陽電池について測定した物性を図4～7に示し、その結果を下記表1にまとめて示した。

【0061】

【表1】

表1

染料	最大ピーク 波長 λ _{abs} ^a (nm) (ε /M ¹ cm ⁻¹)	酸化 ポテンシャル E _{ox} ^b (V)	E ₀₋₀ ^c (V)	E _{ox} - E ₀₋₀ E _{LUMO} ^d (V)	短絡回路 光電流 密度J _{sc} (mAcm ⁻²)	開回路 光電圧 V _{oc} (V)	充電因子 FF	光電気 変換 効率η ^e (%)
JK-68	534(19 740); 374(36 690)	0.98	1.93	-0.95	9.58	0.643	75.54	4.66
JK-69	468(19 290); 370(72 000)	1.08	2.07	-0.99	12.03	0.720	76.19	6.61

a : エタノール溶液中で測定した吸光スペクトル

b : 0.1 M (n-C₄H₉)₄NPF₆と共にCH₃CN中で測定した (スキャン速度; 50 mV s⁻¹) TiO₂上に担持された染料のNHE (normal hydrogen electrode; 標準水素電極) に対する酸化ポテンシャル

c : エタノール中での吸光スペクトルと発光スペクトルの交点

d : E_{ox} - E₀₋₀から算出した値

e : 0.18 cm²作業面積に対して測定されたDSSCの性能

【0062】

実施例1及び2で製造された染料化合物JK-68及びJK-69それぞれのテトラヒドロフラン (THF) 中で測定した吸光スペクトル及び発光スペクトルを図1に示した。JK-68の吸光スペクトルは共役システムのπ-π遷移に起因して534 nm及び374 nmで2つの最大吸光ピークを示し、チオフェン上にヘキシル基を有するJK-69の場合は468 nm及び370 nmで最大吸光ピークを示す。このように、JK-69と比較すると、JK-68はかなり赤色側へシフトし (レッドシフトし)、染料化合物JK-68及びJK-69それぞれをTiO₂電極に吸着させた場合にも前記と類似したレッド

シフトを示す。

【0063】

実施例1及び2で製造された染料化合物JK-68及びJK-69それぞれに対してB3LYP/3-21Gに対するTD-DFTで算出された最適な構造を図2に示した[a) JK-69及びb) JK-68]。JK-68の基底状態の構造は、N、N-ビス(9,9-ジメチルフルオレン-2-イル)アニリンとチエニルユニットの間に20.6度ツイスト(twist)を有し、チエニルとベンゾチアジアゾールユニットの間に5.8度の二面角(dihedral angle)を有する。JK-69の場合はそれぞれ21.2度と44.4度のツイスト角を有する。

したがって、JK-69と比較すると、JK-68の相当なレッドシフトは共役系全体にまたがる位置移動に起因すると考えられる。

10

【0064】

実施例1及び2で製造された染料化合物JK-68及びJK-69それぞれに対してB3LYP/3-21Gを利用して算出した幾何学的形態をHOMO及びLUMOの等密度(isodensity)表面プロットとして図3に示した[a) JK-68及びb) JK-69]。

【0065】

また、実施例3で製造されたDSSC(3-メトキシプロピオニトリル(MPN)中に溶解した1,2-ジメチル-n-プロピルイミダゾリウムイオダイド(DMPImI)(0.6M)、 I_2 (0.1M)、NMBI(0.5M)、及びポリ(ビニリデンフルオリド-コーヘキサフルオロ)プロピレン(PVDF-HFP)(5質量%)を含む重合体ゲル電解質を使用)の光電池性能(単色入射光子-対-電流変換効率(IPCEs)のスペクトル)及び光電流密度-電圧(J-V)曲線を図4に示した。JK-68及びJK-69それぞれを含有する太陽電池は9.58及び12.03 mA cm^{-2} の短回路光電流密度(J_{sc})、0.643及び0.720 Vの開回路電圧(V_{oc})、0.75及び0.76の充電因子(fill factor)及び4.66及び6.61%の光電気変換効率(η)を示す。JK-69の光電気変換効率6.61%は今まで報告された6.1%よりはるかに高いものであり、このようなJK-69の高い光電気変換効率及び高い開回路電圧等は、チオフエニユニットに置換されたヘキシル基の導入に起因したものである。

20

【0066】

実施例3で製造されたDSSC(MPN中に溶解したDMPImI(0.6M)、 I_2 (0.1M)、NMBI(0.5M)及びPVDF-HFP(5質量%)を含む重合体ゲル電解質を使用)を加速化したエージング条件(60℃、過多の可視光の照射-AM1.5G、100 mW cm^{-2})下で1000時間維持させながら、短回路光電流密度(J_{sc})、開回路電圧(V_{oc})、充填因子、及び光電気変換効率それぞれの時間の経過による変化を測定して図5に示した(▲: JK-68、■: JK-69)。この時、照明を照らす間に420 nmカットオフ(cut-off)フィルターを電池の表面上に配置した。図5から分かるように、JK-69を含む電池の場合に、とりわけ優れた長期間安定性を示した。

30

【0067】

実施例3で製造されたDSSC及び従来の染料であるJK-2を含む染料感応太陽電池(比較例)の電子放出係数(a)及び寿命(b)を測定して図6に示した。

40

また、実施例3で製造されたDSSC及び従来の染料であるJK-2を含む染料感応太陽電池(比較例)の電気化学インピーダンス(impedance)スペクトルを明条件(照明100 mW cm^{-2} (a)及び暗条件(b)下で測定して図7に示した。

【0068】

前記多様な結果から分かるように、低いバンドギャップ発色団を含有する本発明の新規な染料化合物は、優秀なモル吸光係数、 J_{sc} (短回路光電流密度)、光電気変換効率及び安定性を示し太陽電池の効率を大きく向上させることができる。特に、JK-69を用いた太陽電池は顕著に優れた光電気変換効率及び安定性を示す。

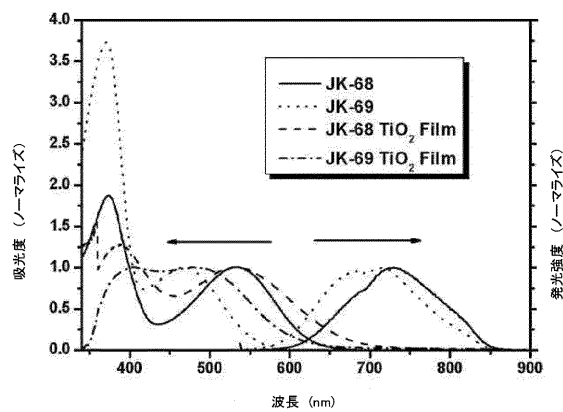
【産業上の利用可能性】

50

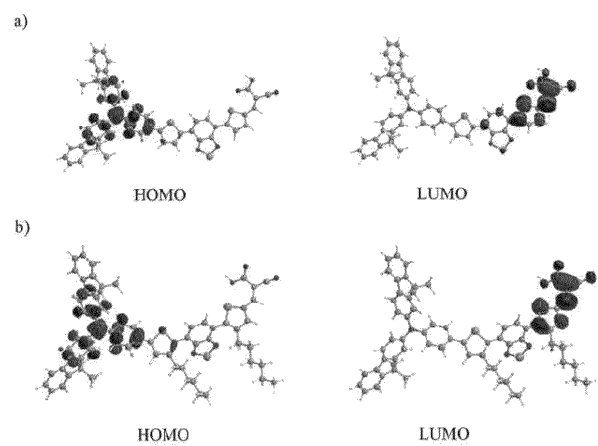
【 0 0 6 9 】

本発明の新規なチオフェン系染料化合物は、従来の金属錯体染料及び有機染料化合物より向上した光電池性能、すなわち高いモル吸光係数、 J_{sc} （短回路光電流密度）、及び光電気変換効率を示し、優れた安定性を有し、太陽電池の効率を大きく向上させることができる。

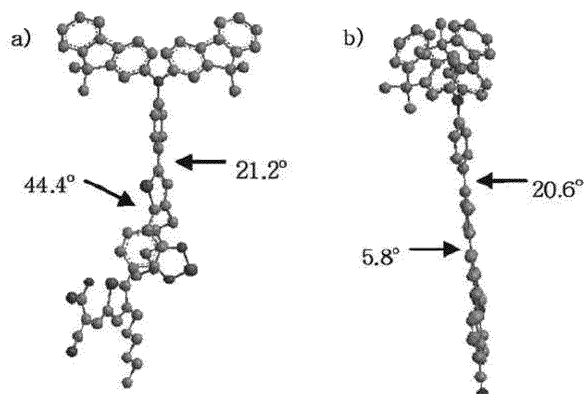
【 図 1 】



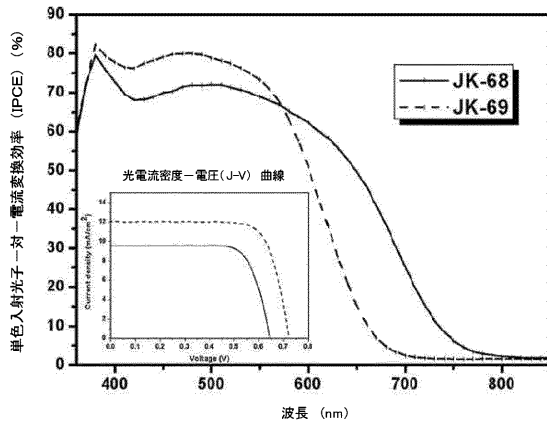
【 図 3 】



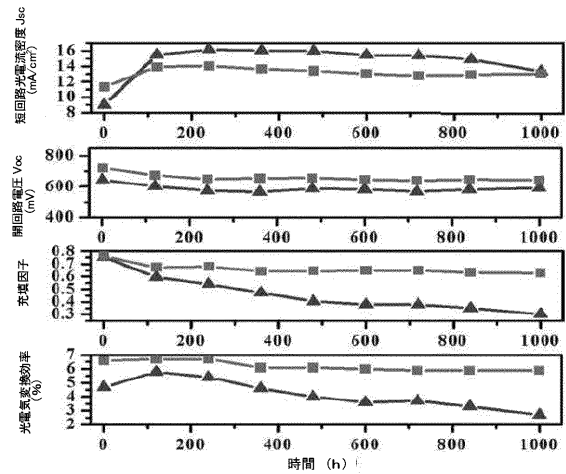
【 図 2 】



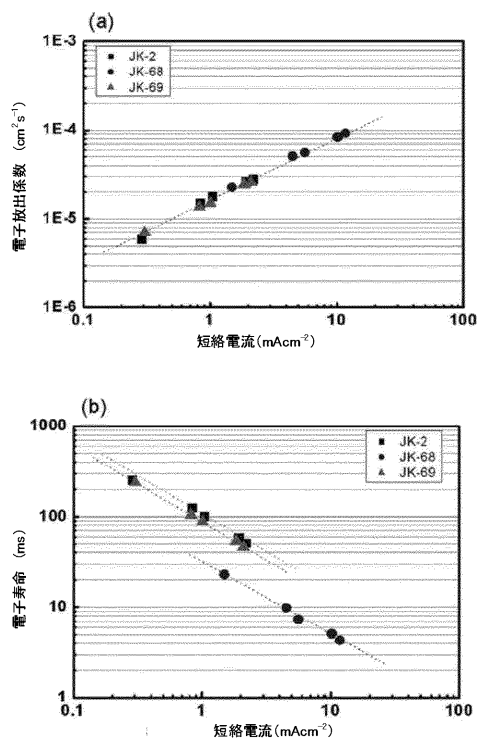
【図 4】



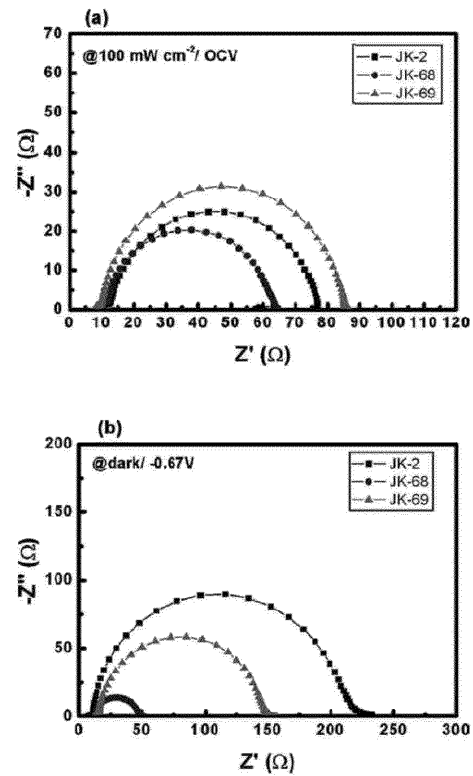
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2009/001475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09B 29/045(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)

IPC C09B 29/045

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

Korean Utility models and applications for Utility models since 1975

Japanese Utility models and applications for Utility models since 1975

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

e-KOMPASS (KIPO internal) benzothiadiazol, thiophene, dye-sensitized solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6353083 B1 (MICHAEL INBASEKARAN et al.) 05 March 2002 See abstract, the claims	1-10
A	US 2004/0229925 A1 (CHUNMING ZHANG) 18 November 2004 See abstract, the claims	1-10
A	US 4017313 A (HARRIS DALE HARTZLER) 12 April 1977 See abstract, the claims	1-10
A	KR 2008-18238 A (KYE, KWANG YEOL) 27 February 2008 See abstract, the claims, the figures	1-10

☐ 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

26 NOVEMBER 2009 (26.11.2009)

Date of mailing of the international search report

26 NOVEMBER 2009 (26.11.2009)

Name and mailing address of the ISA/


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
 Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2009/001475

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 06353083 B1	05.03.2002	NONE	
US 2004-229925 A1	18.11.2004	US 07217824 B2	15.05.2007
US 04017313 A	12.04.1977	NONE	
KR 10-2008-0018238 A	27.02.2008	KR 10-2008-0019669 A	04.03.2008
		KR 10-2008-0039863 A	07.05.2008
		KR 10-2009-0086032 A	10.08.2009
		WO 2009-099302 A2	13.08.2009
		WO 2009-099302 A3	13.08.2009

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2009/001475

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))		
C09B 29/045(2006.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) IPC C09B 29/045		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 1975년 이후 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보 1975년 이후 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) e-KOMPASS (특허청 내부검색시스템) 벤조디아다이아졸, 티오펜, 염료감응 태양전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 6353083 B1 (MICHAEL INBASEKARAN et al.) 05 March 2002 요약, 청구항 참조	1-10
A	US 2004/0229925 A1 (CHUNMING ZHANG) 18 November 2004 요약, 청구항 참조	1-10
A	US 4017313 A (HARRIS DALE HARTZLER) 12 April 1977 요약, 청구항 참조	1-10
A	KR 2008-18238 A (KYE, KWANG YEOL) 27 February 2008 요약, 청구항, 도면 참조	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2009년 11월 26일 (26.11.2009)	국제조사보고서 발송일 2009년 11월 26일 (26.11.2009)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 선사로 139, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140	심사관 조호정 전화번호 82-42-481-5587	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2008년 7월)



국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2009/001475

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 06353083 B1	05.03.2002	없음	
US 2004-229925 A1	18.11.2004	US 07217824 B2	15.05.2007
US 04017313 A	12.04.1977	없음	
KR 10-2008-0018238 A	27.02.2008	KR 10-2008-0019669 A	04.03.2008
		KR 10-2008-0039863 A	07.05.2008
		KR 10-2009-0086032 A	10.08.2009
		WO 2009-099302 A2	13.08.2009
		WO 2009-099302 A3	13.08.2009
//			

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(71)出願人 505176556

코리아 ユニバーシティ インダストリアル アンド アカデミック コラボレイション ファウンデーション

大韓民国, ソウル 136-701, ソンブクーク, アナムードン, 5-カ, 1, 코리아 ユニバーシティ内

(74)代理人 100081086

弁理士 大家 邦久

(74)代理人 100121050

弁理士 林 篤史

(72)発明者 リー・チョン-チャン

大韓民国, 363-883, チュンチョンブクード, チョンウォン-グン, オチャン-ミュン, ガクーリ 637-1(34/6), ハラ ヴィバルディ アパート 811-1204

(72)発明者 コ・ジェ-ジュン

大韓民国, 361-736, チュンチョンブクード, チョンギューシティ, ヘウンデク-グ, ガキョンドン ヒョスン アパート, ガードン 1003

(72)発明者 キム・ジェム-ジョン

大韓民国, 664-801, ギョンサンナムード, サチェン-シ, サチェン-ヌプ, グアム-リエナエ アパート 524, 102-902

Fターム(参考) 4H056 CA01 CB06 CC01 CC04 CD08 CD09 CE03 DD12 DE38 FA05