

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-123013

(P2005-123013A)

(43) 公開日 平成17年5月12日(2005.5.12)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00	HO 1 M 14/00	4 HO 5 6
HO 1 L 31/04	HO 1 L 31/04	5 FO 5 1
// CO 9 B 23/00	CO 9 B 23/00	5 HO 3 2
	CO 9 B 23/00	K
	CO 9 B 23/00	L
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 45 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2003-356112 (P2003-356112)

(22) 出願日 平成15年10月16日 (2003.10.16)

(71) 出願人 000001270

コニカミノルタホールディングス株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目6番1号

(72) 発明者 大福 幸司

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

(72) 発明者 大津 信也

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

(72) 発明者 香川 宣明

東京都日野市さくら町1番地コニカミノル
タテクノロジーセンター株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換材料用半導体、光電変換素子及び太陽電池

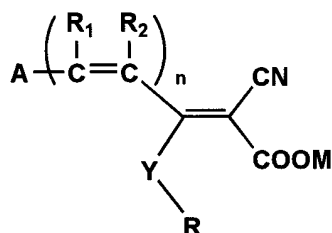
(57) 【要約】

【課題】 本発明の第一の目的は、高い光電変換効率と優れた安定性を示す光電変換材料用半導体、光電変換素子及び太陽電池を提供することである。

【解決手段】 一般式(1)で表される色素を含むことを特徴とする光電変換材料用半導体。

【化1】

一般式(1)



(式中、Aは置換基を有していてもよい芳香環または複素環基を示し、R₁及びR₂は水素原子又は置換基を示し、互いに結合し環状構造を形成してもよく、Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、Yは-O-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は置換基を表

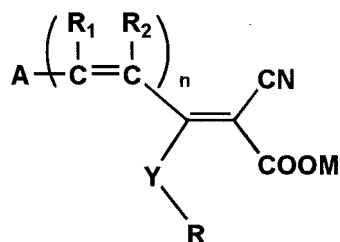
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式(1)で表される色素を含むことを特徴とする光電変換材料用半導体。

【化 1】

一般式(1)



10

(式中、Aは置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を示し、 R_1 及び R_2 は水素原子又は置換基を示し、互いに結合し環状構造を形成してもよく、Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、Yは-O-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は置換基を表しRはアルキル、アリール基を表し、nは0から4の整数である。)

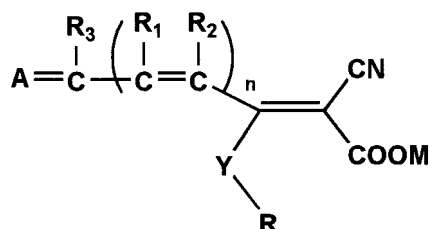
【請求項 2】

一般式(2)で表される色素を含むことを特徴とする光電変換材料用半導体。

20

【化 2】

一般式(2)



30

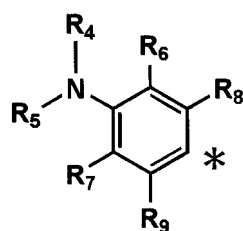
(式中、Aは置換基を有していてもよい複素環基を示し、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子又は置換基を示し、 $R_1 \sim R_3$ は互いに結合し環状構造を形成してもよく、Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、Yは-O-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は置換基を表しRはアルキル、アリール基を表し、nは1から4の整数である。)

【請求項 3】

一般式(1)においてAが下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換材料用半導体。

【化 3】

一般式(3)



40

(式中、 R_4 及び R_5 は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 R_6 又は

50

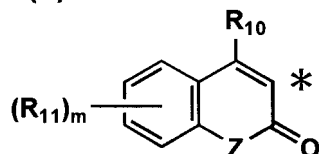
R_7 と結合し環を形成してもよく、 R_4 及び R_5 が互いに結合し複素環を形成してもよく、 $R_6 \sim R_9$ は水素原子又は置換基を表し、隣接する任意の2つは各々が結合し環を形成してもよい。なお、*は結合位置を示す。）

【請求項4】

一般式(1)においてAが下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換材料用半導体。

【化4】

一般式(4)



10

(式中、 R_{10} 及び R_{11} は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、 m は0～4を表し、 Z は酸素原子、硫黄原子又は NR_{12} を表し、 R_{12} は水素原子又は置換基を表す。なお、*は結合位置を示す。)

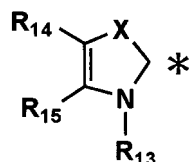
【請求項5】

一般式(2)においてAが下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求項2に記載の光電変換材料用半導体。

20

【化5】

一般式(5)



30

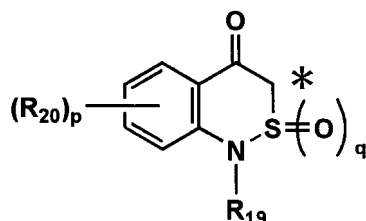
(式中、 R_{13} は水素原子又は置換基を表し、 R_{14} 又は R_{15} は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、 X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR_{16} 又は $C(R_{17})R_{18}$ を表し、 $R_{16} \sim R_{18}$ は水素原子又は置換基を表す。なお、*は結合位置を示す。)

【請求項6】

一般式(2)においてAが下記一般式(6)で表されることを特徴とする請求項2に記載の光電変換材料用半導体。

【化6】

一般式(6)



40

(式中、 R_{19} は水素原子又はアルキル、アリール又は複素環基を表し、 R_{20} は水素原子又

50

は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、 p は 0 ~ 4 を表し、 q は 0 ~ 2 を表す。なお、* は結合位置を示す。)

【請求項 7】

金属酸化物もしくは金属硫化物半導体であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料用半導体。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換材料用半導体を含有する層が導電性支持体上に設けられていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の光電変換素子、電荷移動層及び対向電極を有することを特徴とする太陽電池。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換材料用半導体、光電変換素子及び太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

光電変換材料とは、電極間の電気化学反応を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。光電変換材料に光を照射すると、一方の電極側で電子が発生し、対電極に移動する。対電極に移動した電子は、電解質中をイオンとして移動して一方の電極にもどる。 20

【0003】

すなわち、光電変換材料は光エネルギーを電気エネルギーとして連続して取り出せる材料であり、たとえば、太陽電池などに利用されている。太陽電池にはいくつかの種類があるが、住居設置用発電パネル、卓上計算機、時計、携帯用ゲーム機等に実用化されているものの大部分はシリコン太陽電池である。

【0004】

しかし、最近になって色素増感型太陽電池が注目され、実用化を目指して研究されている。色素増感型太陽電池は古くから研究されており、その基本構造は、具体的には金属酸化物半導体及びそこに吸着した色素、電解質溶液及び対向電極を構成として有するものである。 30

【0005】

上記のような、従来の色素増感型太陽電池においては、光電変換材料は、半導体表面に可視光領域に吸収をもつ分光増感色素を吸着させたものが用いられている。例えば、金属酸化物半導体の表面に、遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する太陽電池を記載しているもの（例えば、特許文献 1 参照。）、また、金属イオンをドーブした酸化チタン半導体層の表面に遷移金属錯体などの分光増感色素層を有する太陽電池を記載しているもの（例えば、特許文献 2 参照。）などが挙げられる。

【0006】

一方、光電変換能力を有する酸化物半導体電極としては、初期の頃は半導体の単結晶電極が用いられてきた。その種類としては、酸化チタン (TiO_2)、酸化亜鉛 (ZnO)、酸化スズ (SnO_2) 等がある。 40

【0007】

しかし、単結晶電極は色素の吸着量が少ないため効率は非常に低く、コストが高いというデメリットがあった。そこで考え出されてきたのが、微粒子を焼結して形成された多数の細孔を有する高表面積半導体電極である。

【0008】

例えば、坪村らによって有機色素を吸着した多孔質酸化亜鉛電極が非常に性能が高いことが報告されている（例えば、Nature, 261 (1976) p 402 参照。）。 50

【0009】

その後は、色素にも改良がされるようになり、G r a e t z e lらはルテニウム錯体系色素を多孔質酸化チタン電極に吸着させることで、現在、シリコン太陽電池並みの性能を有するまでになっている（例えば、J . A m . C h e m . S o c . 1 1 5 (1 9 9 3) 6 3 8 2 参照。）。

【 0 0 1 0 】

しかし、シリコン太陽電池を代替する実用化のためには、今まで以上に高いエネルギー変換効率や、さらに高い短絡電流、開放電圧、形状因子が求められており、現在のところ、多孔質半導体電極で報告されている物質としてZ n O、T i O₂、酸化ジルコニウム（Z r O₂）、酸化ニオブ（N b₂O₅）等を用いて、これらの技術開発が行われている。

【 0 0 1 1 】

また、色素増感型湿式太陽電池はシリコン太陽電池に比べ製造コストが非常に安いと、将来的には先述の種々の製品に用いられているシリコン太陽電池を代替する可能性があるが、その際には各々の製品に応じた太陽電池の特性が重要になる。太陽電池の特性には様々なものがあり中でも、下記に示す

- 1 . 短絡電流
- 2 . 開放電圧
- 3 . 形状因子
- 4 . エネルギー変換効率
- 5 . 光吸収スペクトル

などが重要であるが、特に4 . のエネルギー変換効率は太陽電池の最大の課題であり、その改良が強く望まれていた。その効率を左右する技術課題の一つとして、光励起された電子を効率的に半導体に移動する能力を有する増感色素が求められている。これまでに検討された種々の色素のうち、前記ルテニウム錯体系色素は比較的優れた特性を有することがわかっているが、色素が高価であること、および錯体の中心金属であるルテニウムが稀少元素であり将来にわたる安定的な供給に懸念がもたれることから、より安価で安定的に供給可能な有機色素がより好ましい。こうした要請からこれまでも多くの有機色素が検討されているが、その光電変換効率は未だ十分なものではなく、さらに変換効率の高い光電変換素子を構成できる有機色素が待望されていた。

【 0 0 1 2 】

ルテニウム錯体系色素の他、検討が行われており、よく知られているのはメロシアニン色素、キサンテン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、フェニルメタン系色素等である。

【 0 0 1 3 】

これらの色素は例えば酸化チタン上の水酸基にカルボキシル基などを利用して吸着或いはエステル類似の結合をさせる事で固定化していることが知られている（非特許文献1）。固定化の手段としてはその他にも、クロロスルホン酸基やヒドロキサム酸基、ボロン酸基、ジカルボン酸基或いは燐酸基を有する色素を用いた方法などが公開されている（特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5）が吸着力が十分でないものが多い。また、特許文献6にはシアノ酢酸部位を分子内に有する色素についての記載があるが、シアノ基はその電子吸引性が強く、得られる色素の酸化電位を大きく低下させてしまいう欠点も有しており、何れの色素も満足いく性能を有していないため、吸着力が強く長波長領域まで高効率な色素の更なる開発が望まれている。

【特許文献1】特開2003-7358号公報

【特許文献2】特開2003-7359号公報

【特許文献3】特開2002-75475号公報

【特許文献4】特開2000-299139号公報

【特許文献5】特開平11-86916号公報

【特許文献6】特開2002-164089号公報

【非特許文献1】J . P h y s . C h e m . B , 1 0 7 , 4 3 5 6 - 4 3 6 3 (2 0 0 3)

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明の第一の目的は、高い光電変換効率と優れた安定性を示す光電変換材料用半導体、光電変換素子及び太陽電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明の上記目的は、下記により達成された。

(請求項1)

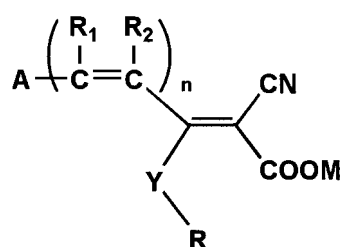
一般式(1)で表される色素を含むことを特徴とする光電変換材料用半導体。

10

【0016】

【化1】

一般式(1)



20

【0017】

(式中、Aは置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を示し、 R_1 及び R_2 は水素原子又は置換基を示し、互いに結合し環状構造を形成してもよく、Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、Yは-O-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は置換基を表しRはアルキル、アリール基を表し、nは0から4の整数である。)

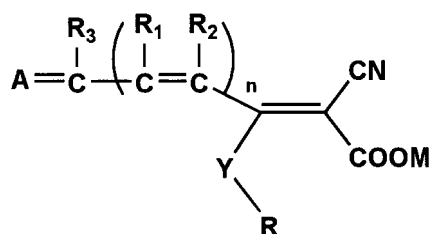
(請求項2)

一般式(2)で表される色素を含むことを特徴とする光電変換材料用半導体。

【0018】

【化2】

一般式(2)



40

【0019】

(式中、Aは置換基を有していてもよい複素環基を示し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は水素原子又は置換基を示し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_3$ は互いに結合し環状構造を形成してもよく、Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、Yは-O-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は置換基を表しRはアルキル、アリール基を表し、nは1から4の整数である。)

(請求項3)

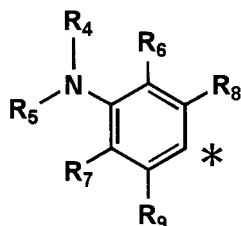
一般式(1)においてAが下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換材料用半導体。

【0020】

50

【化 3】

一般式(3)



10

【0021】

(式中、 R_4 及び R_5 は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、 R_6 又は R_7 と結合し環を形成してもよく、 R_4 及び R_5 が互いに結合し複素環を形成してもよく、 $R_6 \sim R_9$ は水素原子又は置換基を表し、隣接する任意の2つは各々が結合し環を形成してもよい。なお、*は結合位置を示す。)

(請求項4)

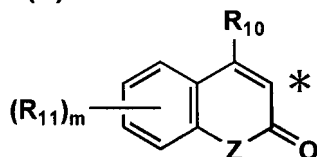
一般式(1)においてAが下記一般式(4)で表されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換材料用半導体。

【0022】

20

【化 4】

一般式(4)



【0023】

30

(式中、 R_{10} 及び R_{11} は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、 m は0～4を表し、 Z は酸素原子、硫黄原子又は NR_{12} を表し、 R_{12} は水素原子又は置換基を表す。なお、*は結合位置を示す。)

(請求項5)

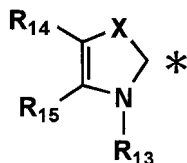
一般式(2)においてAが下記一般式(5)で表されることを特徴とする請求項2に記載の光電変換材料用半導体。

【0024】

【化 5】

一般式(5)

40



【0025】

(式中、 R_{13} は水素原子又は置換基を表し、 R_{14} 又は R_{15} は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、 X は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR_{16} 又は $C(R_{17})R_{18}$ を表し、 $R_{16} \sim R_{18}$ は水素原子又は置換基を表す。なお、*は結合位置を示

50

す。)

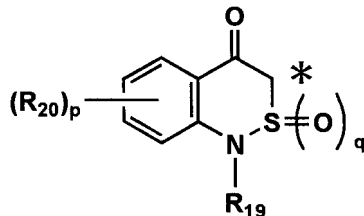
(請求項6)

一般式(2)においてAが下記一般式(6)で表されることを特徴とする請求項2に記載の光電変換材料用半導体。

【0026】

【化6】

一般式(6)



10

【0027】

(式中、 R_{19} は水素原子又はアルキル、アリール又は複素環基を表し、 R_{20} は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、 p は0~4を表し、 q は0~2を表す。なお、*は結合位置を示す。)

20

(請求項7)

金属酸化物もしくは金属硫化物半導体であることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の光電変換材料用半導体。

(請求項8)

請求項1~7のいずれか1項に記載の光電変換材料用半導体を含む層が導電性支持体上に設けられていることを特徴とする光電変換素子。

(請求項9)

請求項8に記載の光電変換素子、電荷移動層及び対向電極を有することを特徴とする太陽電池。

【発明の効果】

30

【0028】

本発明により、高い光電変換効率と優れた安定性を示す光電変換材料用半導体、光電変換素子及び太陽電池を提供することが出来た。

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下日本発明を実施するための最良の形態について説明するが、これにより限定されるものではない。

【0030】

本発明者等は上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、請求項1~6に各々記載されている、前記一般式(1)、(2)及び(3)~(6)で表されるような特定構造を有する化合物を用いて増感した光電変換材料用半導体により、本発明に記載の効果、すなわち、高い光電変換効率と優れた安定性を示す光電変換材料用半導体を得ることに成功した。

40

【0031】

《光電変換材料用半導体》

本発明の光電変換材料用半導体に用いられる半導体としては、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)、金属窒化物等を使用することができる。

【0032】

50

好ましい金属のカルコゲニドとして、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。他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム - ヒ素または銅 - インジウムのセレン化物、銅 - インジウムの硫化物、チタンの窒化物等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

本発明の光電変換材料用半導体に係る半導体の具体例としては、 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 等が挙げられるが、好ましく用いられるのは、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 PbS であり、好ましく用いられるのは、これらのうち金属酸化物もしくは金属硫化物半導体である。これらのうち更に好ましく用いられるのは、金属酸化物半導体であり、なかでも TiO_2 または Nb_2O_5 であり、より好ましく用いられるのは TiO_2 である。

10

【 0 0 3 4 】

本発明の光電変換材料用半導体に用いる半導体は、上述した複数の半導体を併用して用いてもよい。例えば、上述した金属酸化物もしくは金属硫化物の数種類を併用することでもできるし、また、酸化チタン半導体に20質量%の窒化チタン(Ti_3N_4)を混合して使用してもよい。また、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 15 (1999) 記載の酸化亜鉛 / 酸化錫複合としてもよい。このとき、半導体として金属酸化物もしくは金属硫化物以外に成分を加える場合、追加成分の金属酸化物もしくは金属硫化物半導体に対する質量比は30%以下であることが好ましい。

20

【 0 0 3 5 】

上記の光電変換材料用半導体を前記一般式(1)、(2)及び(3)~(6)で表されるいずれか1種の化合物により増感処理することにより、本発明に記載の目的のひとつである、高い光電変換効率と優れた安定性を示す本発明の光電変換材料用半導体を得ることが出来る。

【 0 0 3 6 】

以下、前記一般式(1)~(6)で各々表される化合物について説明する。

30

【 0 0 3 7 】

《一般式(1)で表される化合物》

本発明に係る前記一般式(1)で表される化合物について説明する。

Aは置換基を有していてもよいアリール基または複素環基を表し、 R_1 及び R_2 は水素原子又は置換基を表し、互いに結合し環状構造を形成してもよく、形成される環構造としては脂肪族環、芳香族環のいずれでもよく、炭化水素環であっても複素環であってもよい。 R_1 と R_2 が結合して形成された環も、後述する置換基によって置換されていてもよいし、さらに別の環構造と縮合していてもよい。また、nが1以上の場合は繰り返し単位となる R_1 及び R_2 は各々異なってもよく、隣り合う繰り返し単位の R_1 又は R_2 との間で環を形成してもよい。

40

【 0 0 3 8 】

Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを示し、Yは-O-又は-NR'-を表し、R'は水素原子又は置換基を表し、Rはアルキル、アリールを表し、nは0から4の整数である。

【 0 0 3 9 】

前記一般式(1)において、Aで表されるアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

50

前記一般式(1)において、Aで表される複素環基としては、従来公知の各種の複素環から誘導された基であることができる。また、この複素環に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子等であることができ、その環中に含まれるヘテロ原子の数は1つ又は、複数(2~5)である。環中に2つ以上のヘテロ原子が含まれる場合、そのヘテロ原子は同一又は異なっているもよい。さらに、複素環には、ベンゼン環、ナフタレン環、シクロヘキサン環等の炭素数6~12の炭素環や、環構成元素の数が5~12の他の複素環(例えば、ジュロリジン環など)が縮合してもよい。前記複素環の具体例としては、チアゾール、ベンゾチアゾール、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、インドール、クマリン、フェニルキサンテン、チオフェン、フラン、イミダゾール等が挙げられる。また、以下にあげる置換基により置換されているもよい。

10

【0041】

前記置換基としては置換可能であれば特に制限はないが、例えば、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、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、ビシクロアルキル基(例えば、ビシクロ[1,2,2]ヘプタン-2-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクタン-3-イル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基、プレニル基、オクテニル基等)、シクロアルケニル基(例えば、例えば、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基等)、ビシクロアルケニル基(例えば、ビシクロ[2,2,1]ヘプト-2-エン-1-イル基、ビシクロ[2,2,2]オクト-2-エン-4-イル基等)、アルキニル基(例えば、プロパルギル基、エチニル基、トリメチルシリルエチニル基等)、アリール基(例えば、フェニル基、ナフチル基、p-トリル基、m-クロロフェニル基、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル基等)、複素環基(例えば、ピリジル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、イミダゾリル基、フリル基、ピロリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、セレナゾリル基、スルホラニル基、ピペリジニル基、ピラゾリル基、テトラゾリル基等)、複素環オキシ基(例えば、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、ピリジルオキシ基、チアゾリルオキシ基、オキサゾリルオキシ基、イミダゾリルオキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、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等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-tert-ブチルフェノキシ基、3-ニトロフェノキシ基、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ基等)、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、ドデシルチオ基等)、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等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、複素環チオ基(例えば、ピリジルチオ基、チアゾリルチオ基、オキサゾリルチオ基、イミダゾリルチオ基、フリルチオ基、ピロリルチオ基等)、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等)、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等)、スルファモイル基(例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等)、ウレイド基(例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等)、アシル基(例えば、アセチル基、エチル

20

30

40

50

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等)、アシルオキシ基(例えば、ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、p - メトキシフェニルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブタンアミド基、ヘキサナミド基、2 - エチルヘキシルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基ホルミルアミノ基、ピバロイルアミノ基、ラウロイルアミノ基、3, 4, 5 - トリ - n - オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ基等)、カルバモイル基(例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2 - エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2 - ピリジルアミノカルボニル基等)、アルキルスルフィニル基またはアリールスルフィニル基(例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2 - エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2 - ピリジルスルフィニル基等)、アルキルスルホニル基またはアリールスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2 - エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2 - ピリジルスルホニル基等)、アミノ基(例えば、アミノ基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2 - エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、N - メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、ナフチルアミノ基、2 - ピリジルアミノ基等)、シリルオキシ基(例えば、トリメチルシリルオキシ基、tert - ブチルジメチルシリルオキシ基等)、アミノカルボニルオキシ基(例えば、N, N - ジメチルカルバモイルオキシ基、N, N - ジエチルカルバモイルオキシ基、モルホリノカルボニルオキシ基、N, N - ジ - n - オクチルアミノカルボニルオキシ基、N - n - オクチルカルバモイルオキシ基等)、アルコキシカルボニルオキシ基(例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、tert - ブトキシカルボニルオキシ基、n - オクチルカルボニルオキシ基等)、アリールオキシカルボニルオキシ基(例えば、フェノキシカルボニルオキシ基、p - メトキシフェノキシカルボニルオキシ基、p - n - ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ基等)、アルコキシカルボニルアミノ基(例えば、メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、tert - ブトキシカルボニルアミノ基、n - オクタデシルオキシカルボニルアミノ基、N - メチル - メトキシカルボニルアミノ基等)、アリールオキシカルボニルアミノ基(例えば、フェノキシカルボニルアミノ基、p - クロロフェノキシカルボニルアミノ基、m - n - オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ基等)、スルファモイルアミノ基(例えば、スルファモイルアミノ基、N, N - ジメチルアミノスルホニルアミノ基、N - n - オクチルアミノスルホニルアミノ基等)、メルカプト基、アリールアゾ基(例えば、フェニルアゾ基、ナフチルアゾ基、p - クロロフェニルアゾ基、5 - エチルチオ - 1, 3, 4 - チアジアゾール - 2 - イルアゾ基等)、複素環アゾ基(例えば、ピリジルアゾ基、チアゾリルアゾ基、オキサゾリルアゾ基、イミダゾリルアゾ基、フリルアゾ基、ピロリルアゾ基)、イミノ基(例えば、N - スクシンイミド - 1 - イル基、N - フタルイミド - 1 - イル基等)、ホスフィノ基(例えば、ジメチルホスフィノ基、ジフェニルホスフィノ基、メチルフェノキシホスフィノ基等)、ホスフィニル基(例えば、ホスフィニル基、ジオクチルオキシホスフィニル基、ジエトキシホスフィニル基等)、ホスフィニルオキシ基(例えば、ジフェノキシホスフィニルオキシ基、ジオクチルオキシホスフィニルオ

キシ基等)、ホスフィニルアミノ基(例えば、ジメトキシホスフィニルアミノ基、ジメチルアミノホスフィニルアミノ基等)、シリル基(例えば、トリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基等)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、スルホ基、カルボキシ基等が挙げられる。

【0042】

Aとして、好ましくは一般式(3)で表される様なアリール基又は一般式(4)で表される様な複素環基が挙げられる。

【0043】

R_1 及び R_2 として好ましくは水素原子又はアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、シアノ基、アミノ基等が挙げられるが更に好ましくは水素原子又はアルキル基、ハロゲン原子、アルコキシ基であり、互いに結合し5又は6員の環状構造(例えばチオフェン環、シクロヘキセン環等)を形成することも好ましい。

10

【0044】

Mとしては、好ましくは水素原子又は塩形成性陽イオンであり、更に好ましくは水素原子である。

【0045】

R' としては水素原子または前記置換基があげられるが、好ましくは、水素原子又はアルキル基、アリール基、アシル基であり、更に好ましくは水素原子である。また、nとして好ましくは1から4の整数を表し、更に好ましくは2~4の整数である。

【0046】

20

Rとしては、アルキル(例えばメチル基、エチル基等)、アリール(例えばフェニル基、クロロフェニル基等)又は複素環基(前記Aで表される基における複素環基と同様の基を表す)を表すが、Rとして好ましくはアルキル基、アリール基であり、それぞれ、また前記置換基と同様の基により置換されていてもよい。

【0047】

《一般式(2)で表される化合物》

次に一般式(2)について説明する。

【0048】

一般式(2)においてAは置換基を有していてもよい複素環基を表し、 $R_1 \sim R_3$ は水素原子又は置換基を表し、 $R_1 \sim R_3$ は互いに結合し環状構造を形成してもよく、形成される環構造としては脂肪族環、芳香族環のいずれでもよく、炭化水素環であっても複素環であってもよい。 R_1 と R_2 、 R_2 と R_3 及び R_1 と R_3 が結合して形成された環も、上記の置換基によって置換されていてもよいし、さらに別の環構造と縮合していてもよい。Mは水素原子又は塩形成性陽イオンを表し、Yは-O-又は-NR'-を表し、 R' は水素原子又は置換基を表し、nは0から4の整数である。

30

【0049】

ここで言うAで表される複素環基は一般式(1)における複素環と同義である。

【0050】

また、 $R_1 \sim R_3$ 、M、Y、 R' 、R及び置換基は一般式(1)と同義である。

【0051】

40

前記一般式(2)においてAとしては好ましくは一般式(5)又は(6)で表される様な複素環基が挙げられる。

【0052】

R_1 、 R_2 及び R_3 として好ましくは水素原子又はアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、アミノ基等が挙げられるが、更に好ましくは水素原子又はアルキル基、ハロゲン原子であり、互いに結合し5又は6員の環状構造(例えばチオフェン環、シクロヘキセン環等)を形成することも好ましい。

【0053】

Mとして好ましくは水素原子又は塩形成性陽イオンであり、更に好ましくは水素原子である。

50

【0054】

R' として好ましくは水素原子又はアルキル基、アリール基、アシル基であり、更に好ましくは水素原子である。n は好ましくは 1 ~ 3 である。

【0055】

前記一般式 (1) で表される化合物において、式中、A は好ましくは一般式 (3) で表される。一般式 (3) について説明する。

【0056】

一般式 (3) において、R₄ 及び R₅ は水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基を表し、R₆ 又は R₇ と結合し環 (例えばジュロリジン環など) を形成してもよく、R₆ ~ R₉ は水素原子又は置換基を表し、隣接する任意の 2 つは各々が結合し環 (例えばナフタレン環など) を形成してもよい。

10

【0057】

一般式 (3) において置換基としては一般式 (1) で説明した基が挙げられるが、好ましい置換基としては水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基などが挙げられる。更に好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシル基である。

【0058】

R₆ ~ R₉ として好ましくは水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、複素環基である。

【0059】

20

R₆ ~ R₉ の隣接する任意の 2 つは互いに結合して環構造を形成してもよい。形成される環構造としては脂肪族環、芳香族環のいずれでもよく、炭化水素環であっても複素環であってもよく、形成された環も、上記に示した置換基によって置換されていてもよいし、さらに別の環構造と縮合していてもよい。

【0060】

R₄ 及び R₅ として好ましくは水素原子、アルキル基である。

【0061】

また、前記一般式 (1) で表される化合物において、式中、A は好ましくは一般式 (4) で表される。一般式 (4) について説明する。

【0062】

30

一般式 (4) において R₁₀ 及び R₁₁ は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、m は 0 ~ 4 を表し m が 1 以上の場合は各々異なってもよく、Z は酸素原子、硫黄原子又は N R₁₂ を表し、R₁₂ は水素原子又は置換基を表す。

【0063】

一般式 (3) において置換基としては一般式 (1) で説明した基が挙げられるが、R₁₀ として好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、トリフルオロメチル基、などである。

【0064】

R₁₁ としては好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基であり、更に好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ジアルキルアミノ基、アルコキシ基である。また、m が 2 以上の場合、各々が結合し環 (例えばジュロリジン環など) を形成することも好ましい。

40

【0065】

Z として好ましくは酸素原子、N R₁₂ であり、R₁₂ として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

【0066】

次に、前記一般式 (2) で表される化合物において、式中、A は好ましくは一般式 (5) で表される。一般式 (5) について説明する。

【0067】

一般式 (5) において R₁₃ は水素原子又は置換基を表し、R₁₄ 又は R₁₅ は水素原子又は

50

置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、Xは酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR_{16} 又は $\text{C}(\text{R}_{17})\text{R}_{18}$ を表し、 $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{18}$ は水素原子又は置換基を表す。

【0068】

一般式(5)において置換基としては一般式(1)で説明した基が挙げられるが、 R_{13} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基及び複素環基が挙げられるが、更に好ましくは水素原子、アルキル基及びアリール基である。

【0069】

R_{14} 又は R_{15} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、シアノ基等である。 R_{14} と R_{15} は互いに結合して環構造を形成してもよい。形成される環構造としては脂肪族環、芳香族環のいずれでもよく、炭化水素環であっても複素環であってもよい。 R_{14} と R_{15} が結合して形成された環も、上記に示した置換基によって置換されていてもよい。好ましくは R_{14} と R_{15} は環を形成する事が好ましく、更にベンゼン環を形成する事が好ましい。また、更に置換基を有する事が好ましく、電子吸引性基(例えばハロゲン原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、トリフルオロメチル基等)が置換していることが好ましい。

10

【0070】

Xとして好ましくは、Xは硫黄原子、 NR_{16} 又は $\text{C}(\text{R}_{17})\text{R}_{18}$ であり、更に好ましくは硫黄原子又は $\text{C}(\text{R}_{17})\text{R}_{18}$ である。 $\text{R}_{16} \sim \text{R}_{17}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基である。

【0071】

20

また、前記一般式(2)で表される化合物において、式中、Aは好ましくは一般式(6)で表される。一般式(6)について説明する。

【0072】

一般式(6)において、 R_{19} は水素原子又はアルキル、アリール又は複素環基を表し、 R_{20} は水素原子又は置換基を表し、各々が結合し環を形成してもよく、pは0~4を表しpが1以上の場合は各々異なってもよく、qは0~2を表す。

【0073】

一般式(6)において置換基としては一般式(1)で説明した基が挙げられるが、 R_{19} として好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基又は複素環基である。

【0074】

30

R_{20} として好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルアミノ基、ジアルキルアミノ基等である。

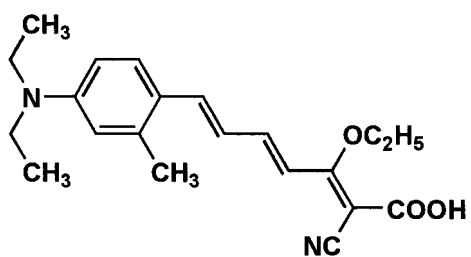
【0075】

以下に、本発明に係る前記一般式(1)、(2)及び(3)~(6)で表される化合物の具体例を示すが、本発明は、これらに限定されない。

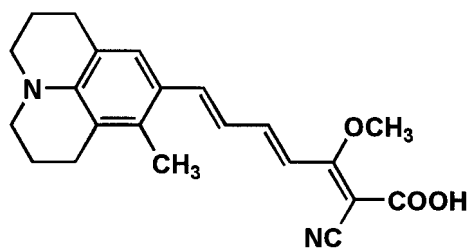
【0076】

【化 7】

I-1

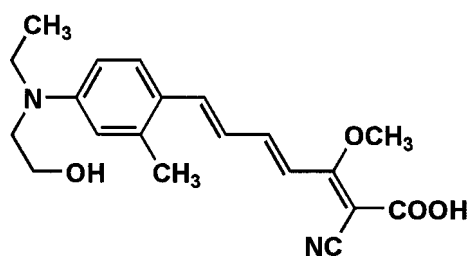


I-2

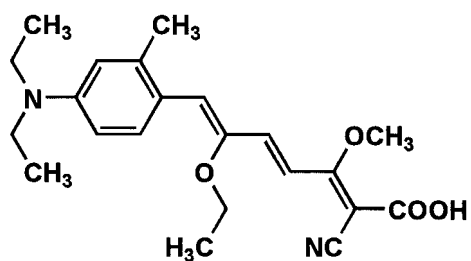


10

I-3

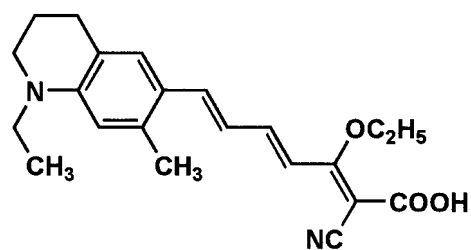


I-4

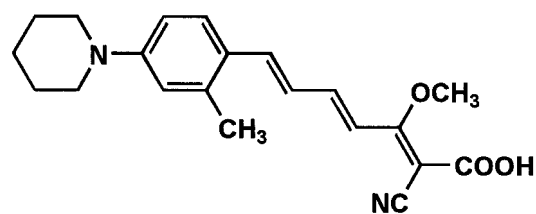


20

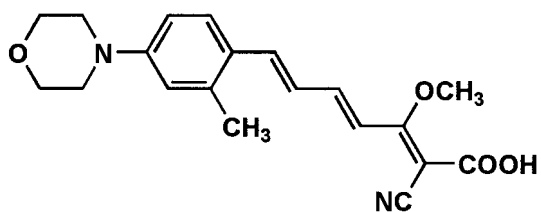
I-5



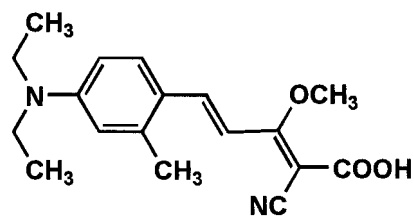
I-6



I-7

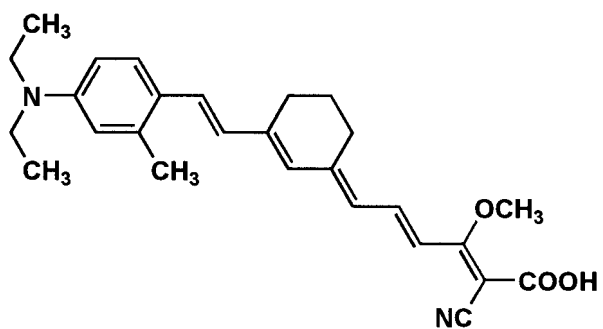


I-8

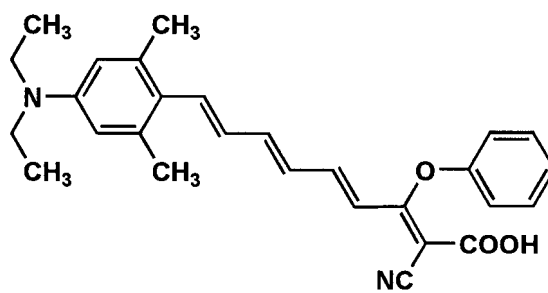


30

I-9



I-10

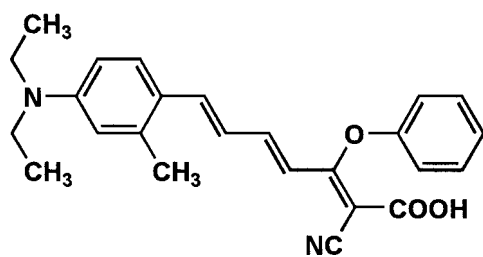


40

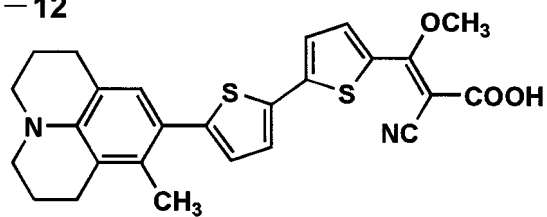
【 0 0 7 7 】

【化 8】

I-11

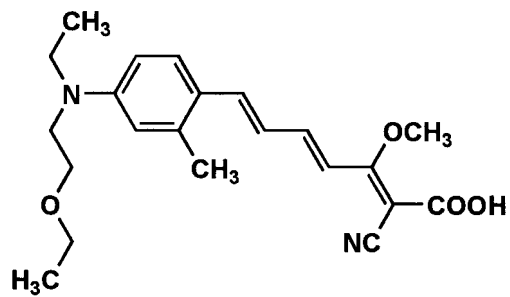


I-12

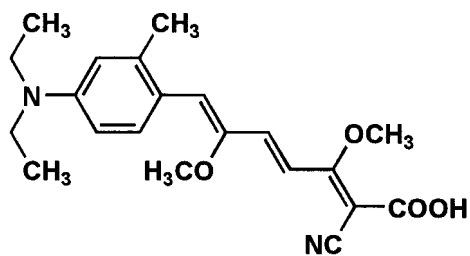


10

I-13

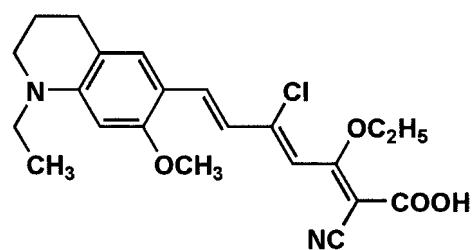


I-14

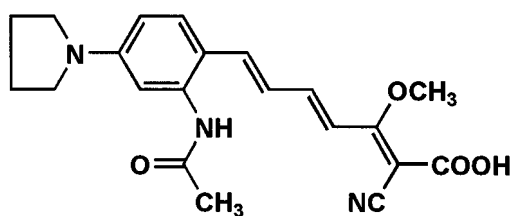


20

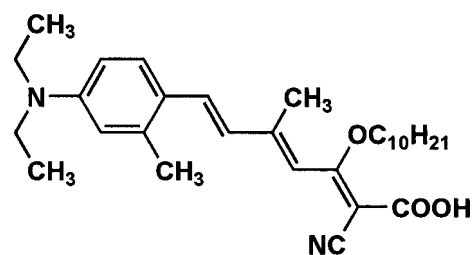
I-15



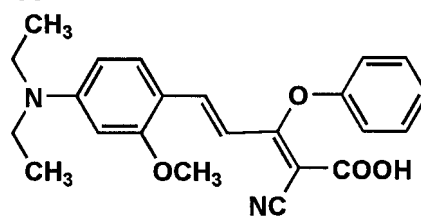
I-16



I-17

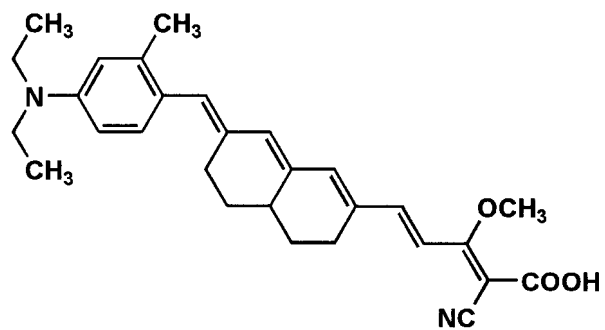


I-18

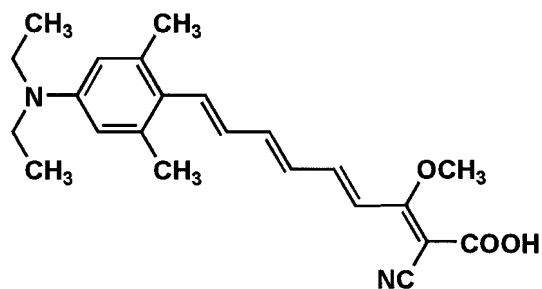


30

I-19



I-20

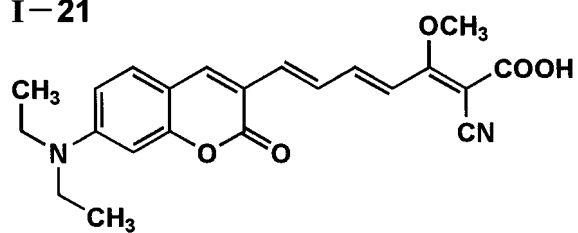


40

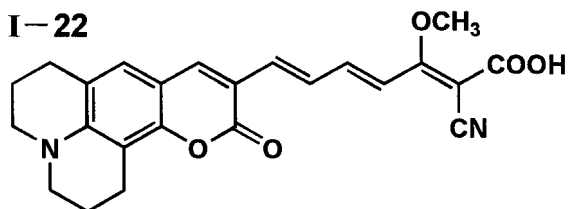
【 0 0 7 8 】

【化 9】

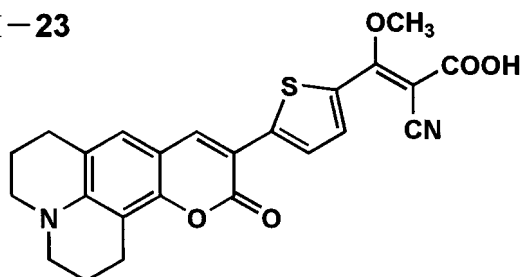
I-21



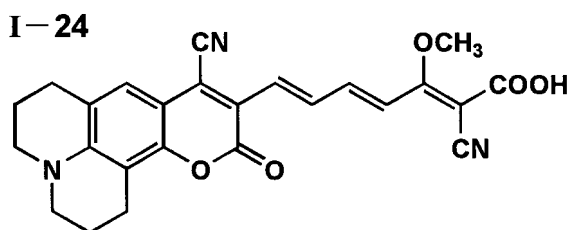
I-22



I-23

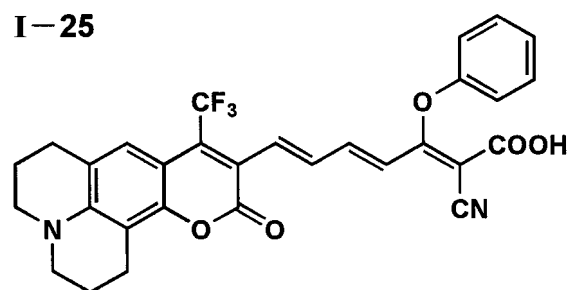


I-24

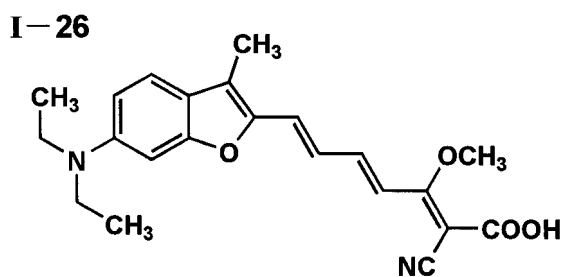


10

I-25

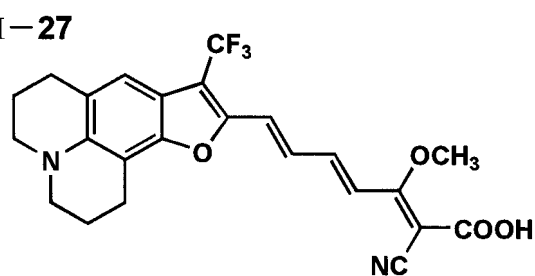


I-26

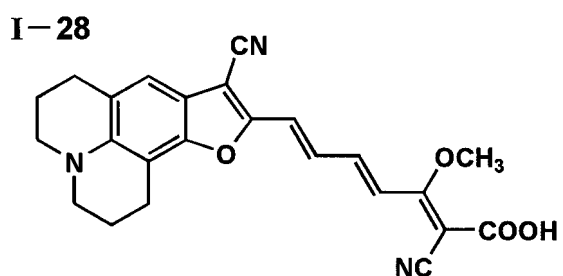


20

I-27

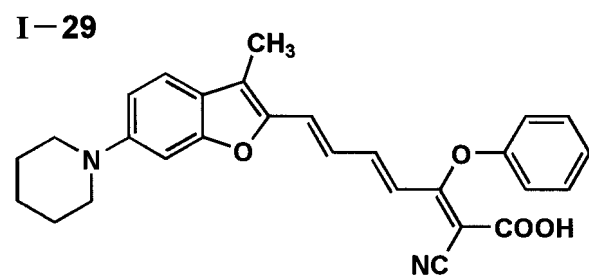


I-28

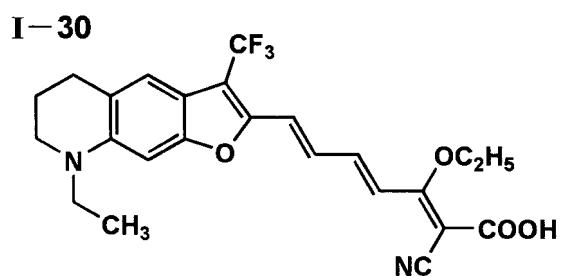


30

I-29

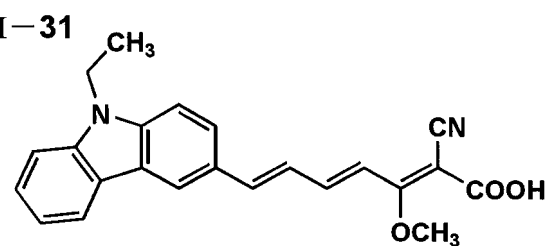


I-30

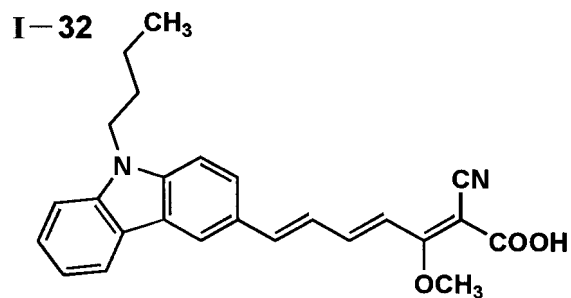


40

I-31



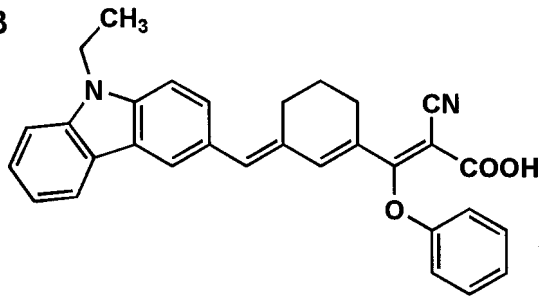
I-32



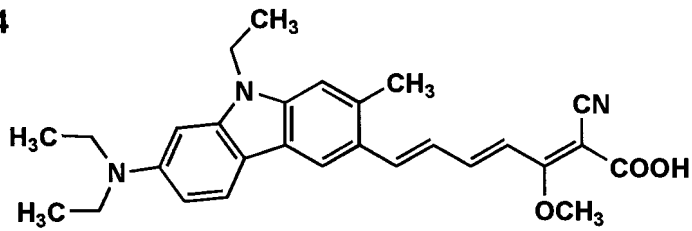
【 0 0 7 9 】

【化 1 0】

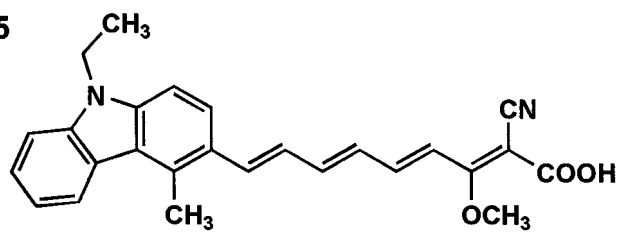
I-33



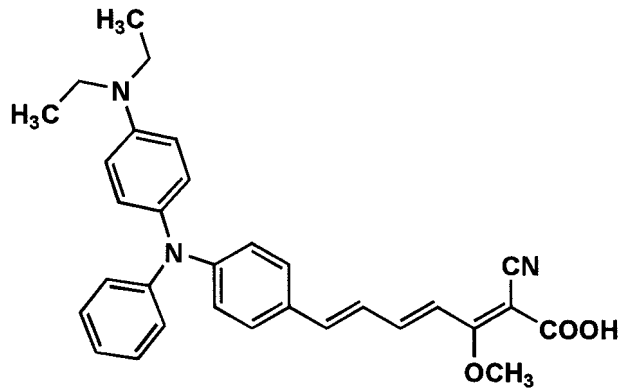
I-34



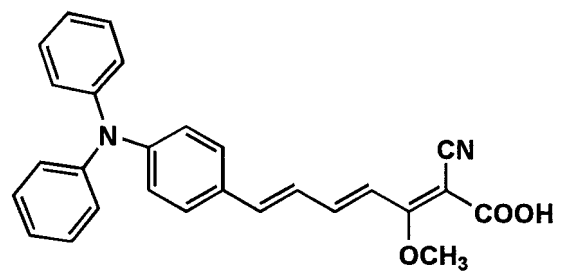
I-35



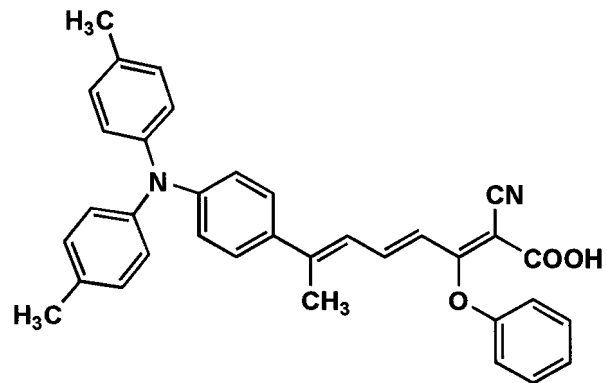
I-36



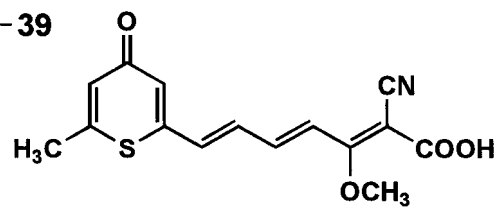
I-37



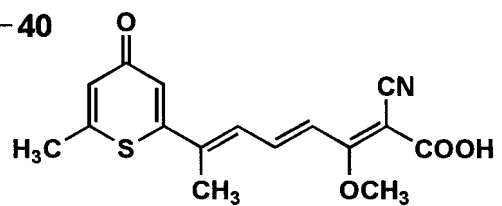
I-38



I-39

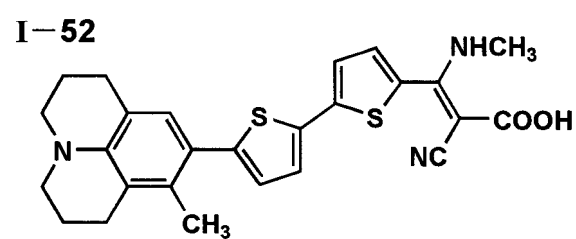
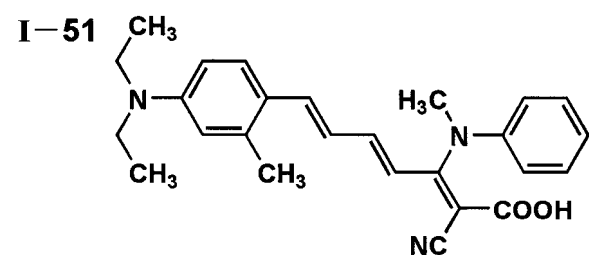
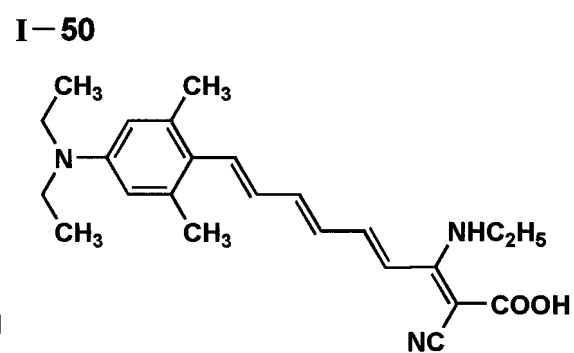
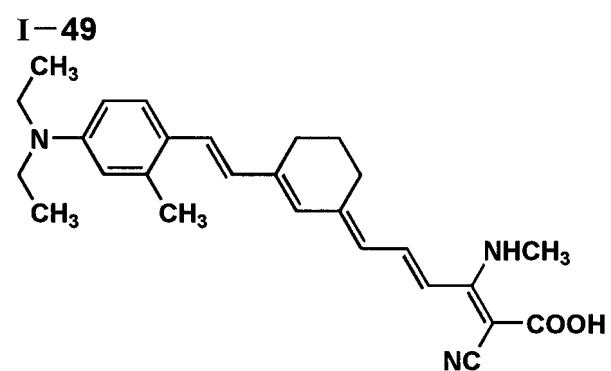
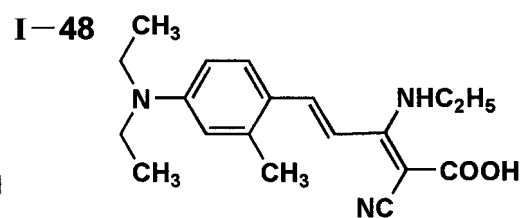
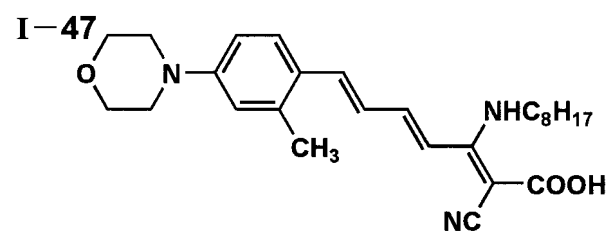
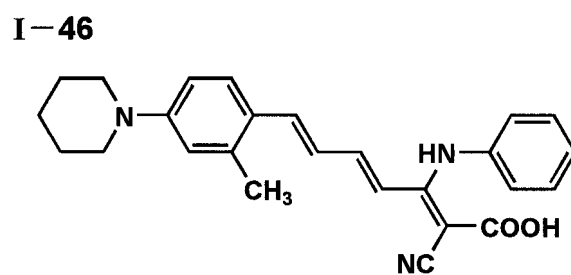
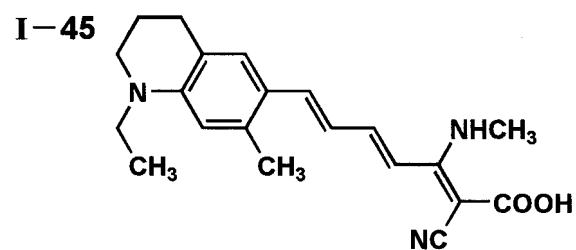
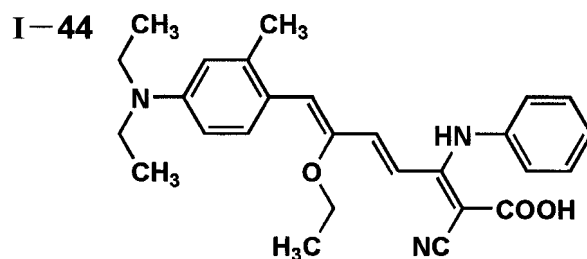
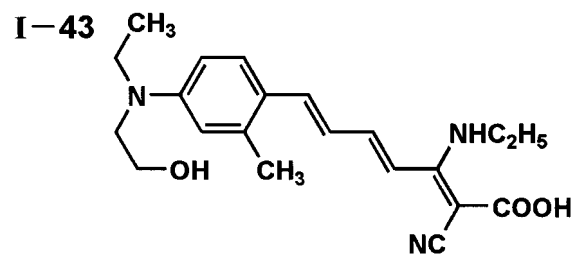
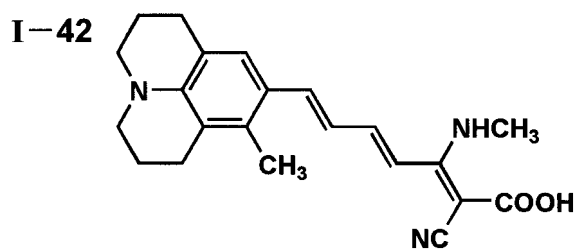
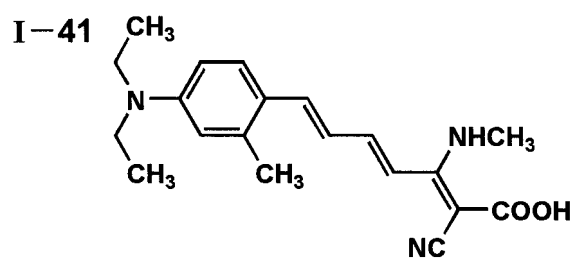


I-40



【 0 0 8 0】

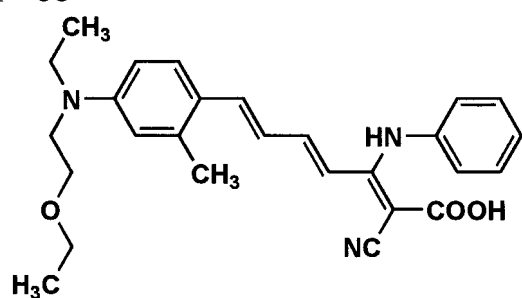
【化 1 1】



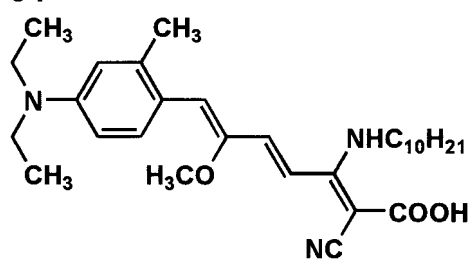
【 0 0 8 1 】

【化 1 2】

I-53

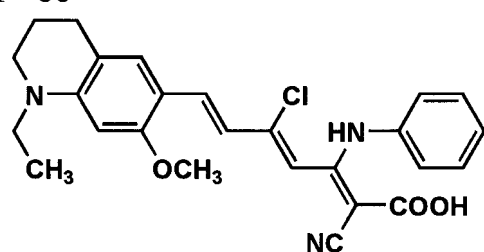


I-54

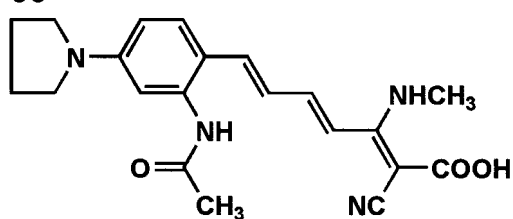


10

I-55

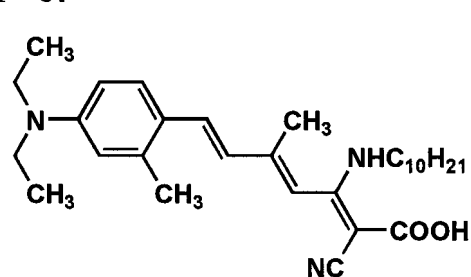


I-56

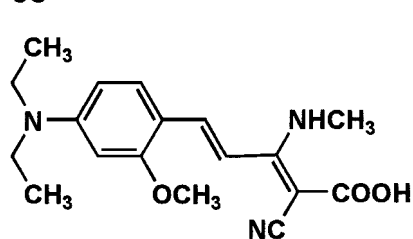


20

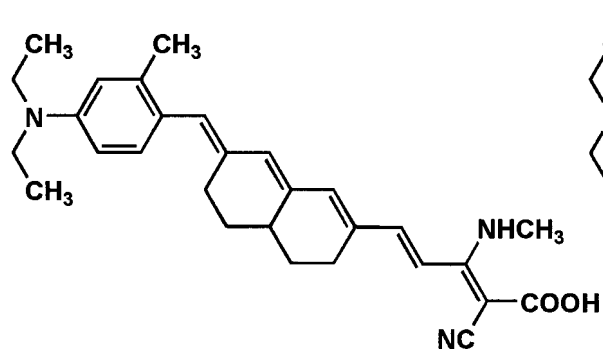
I-57



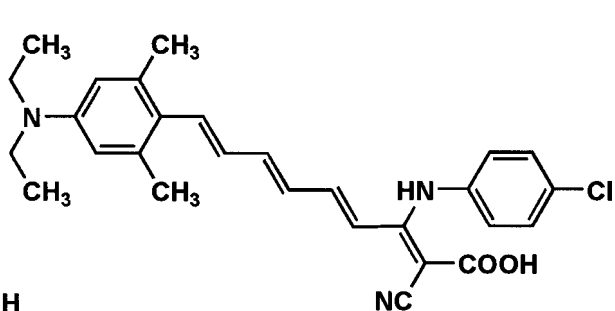
I-58



I-59

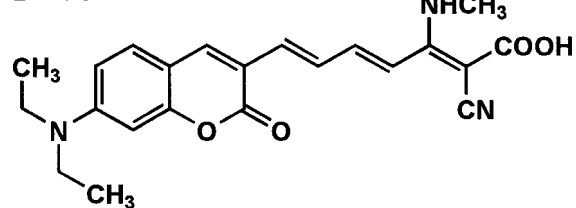


I-60

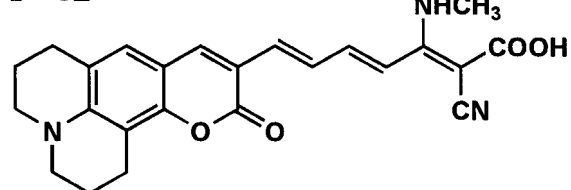


30

I-61



I-62

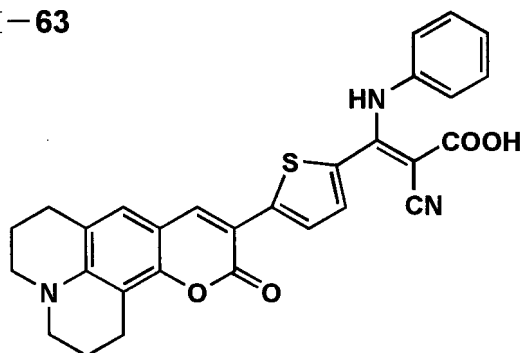


40

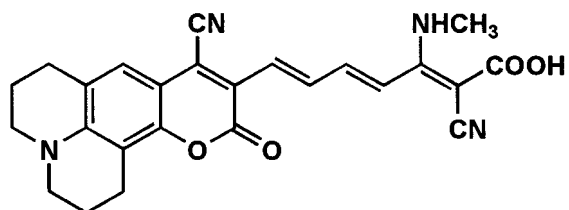
【 0 0 8 2 】

【化 1 3】

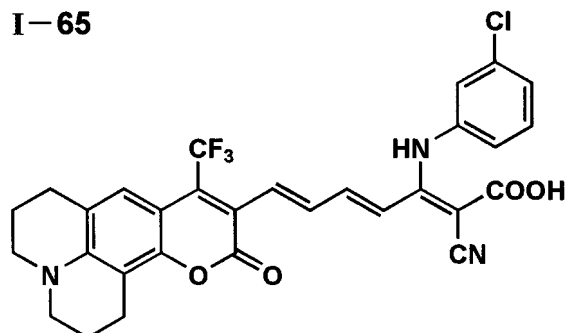
I-63



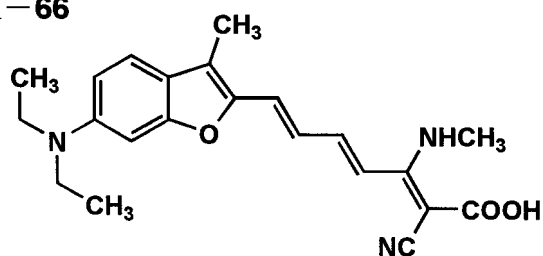
I-64



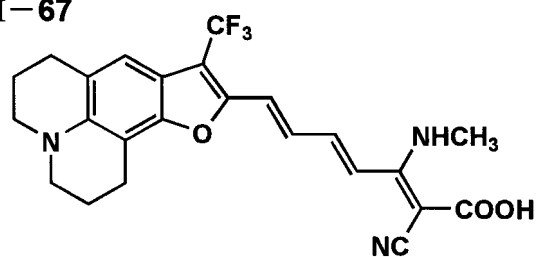
I-65



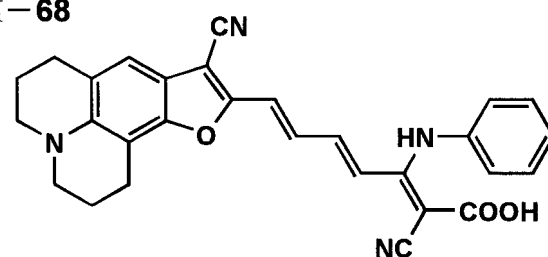
I-66



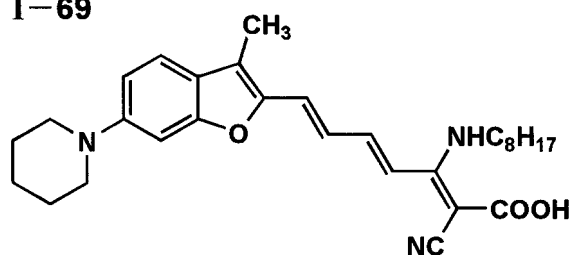
I-67



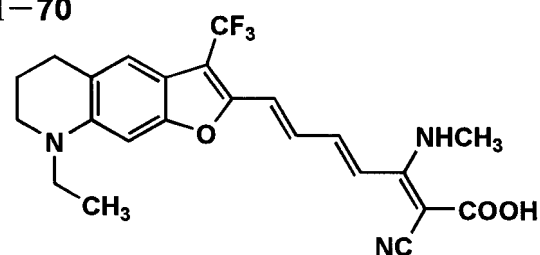
I-68



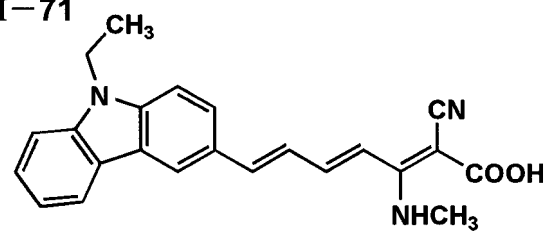
I-69



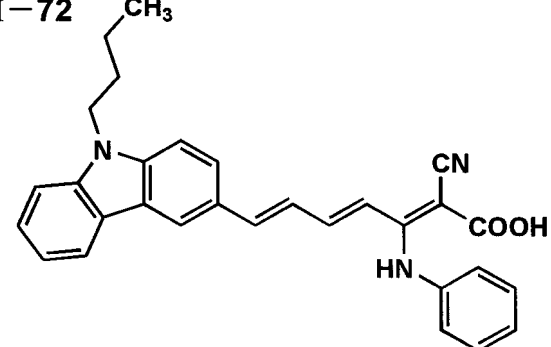
I-70



I-71



I-72



【0083】

10

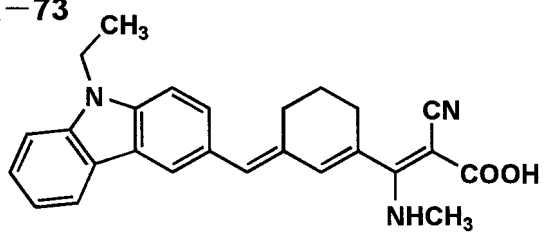
20

30

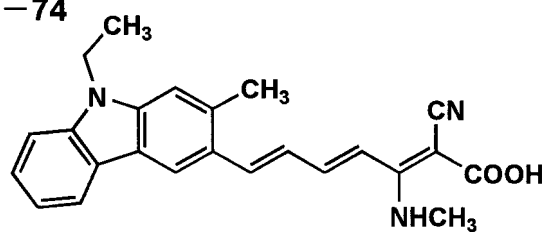
40

【化 1 4】

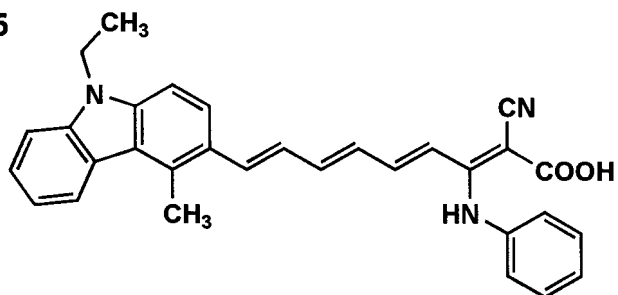
I-73



I-74

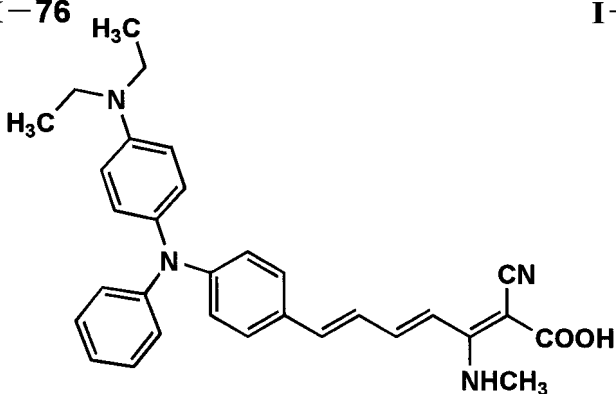


I-75

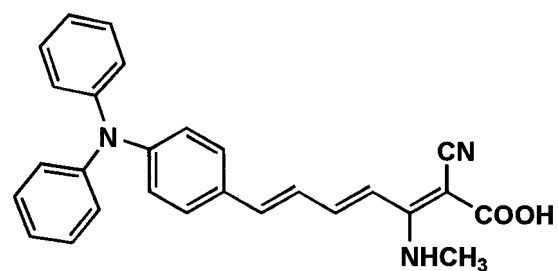


10

I-76

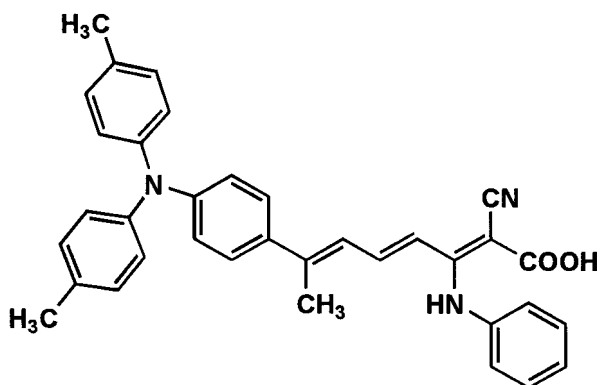


I-77

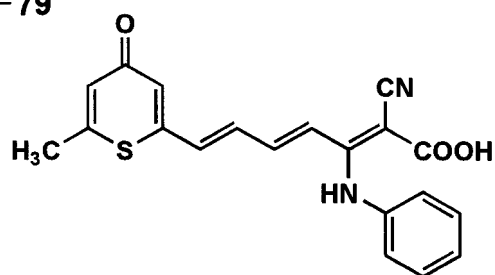


20

I-78

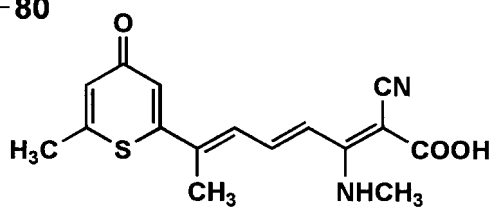


I-79

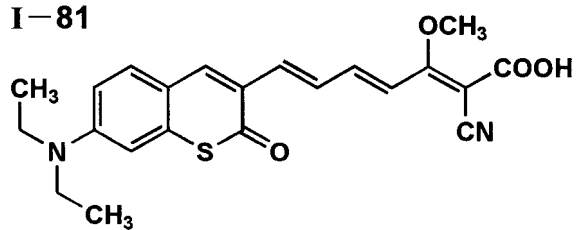


30

I-80



I-81

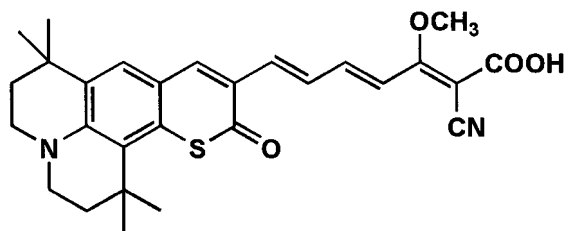


40

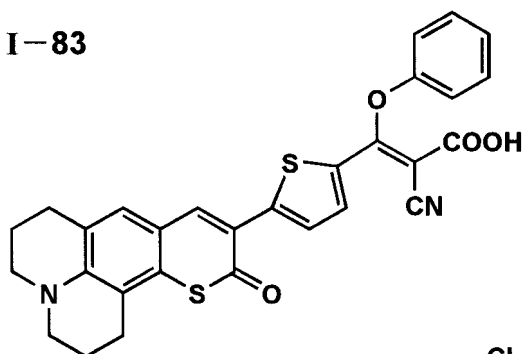
【 0 0 8 4 】

【化 15】

I-82

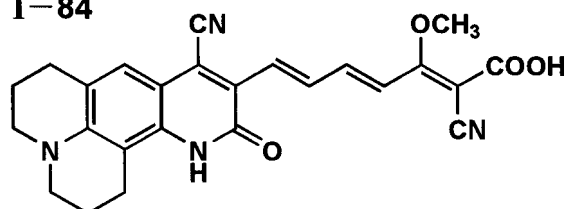


I-83

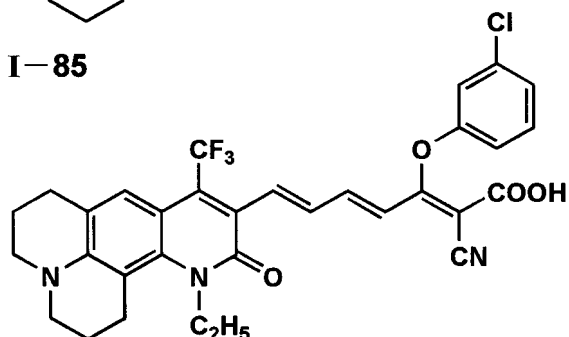


10

I-84

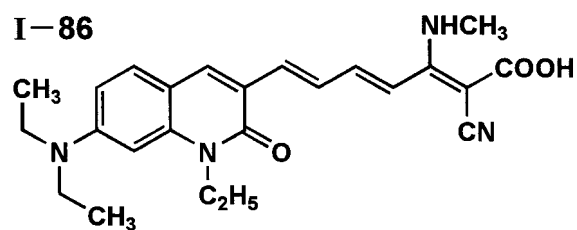


I-85

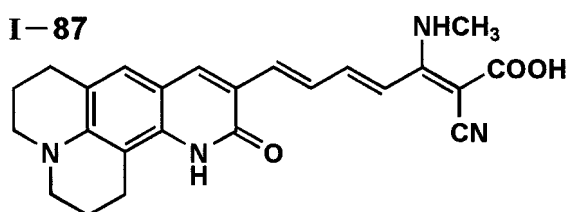


20

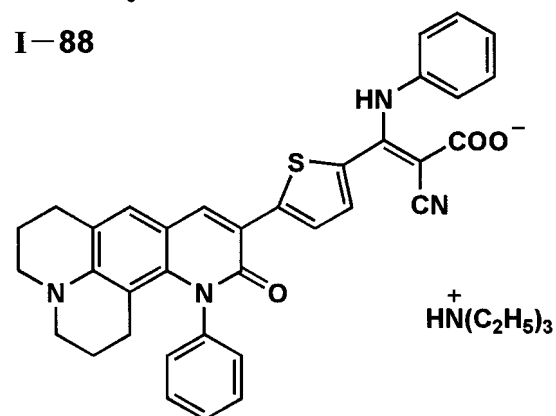
I-86



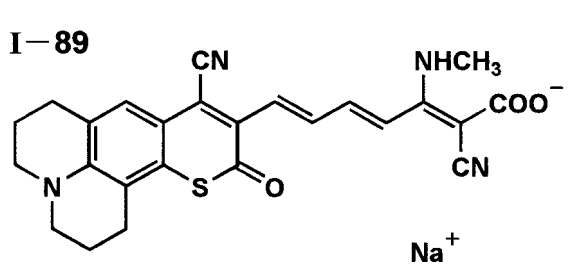
I-87



I-88

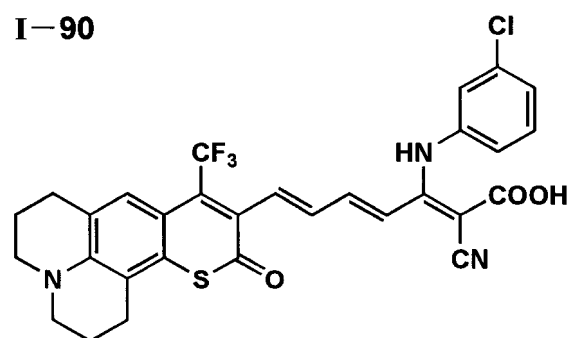


I-89



30

I-90

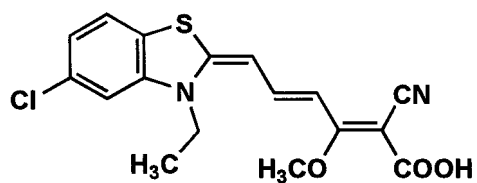


40

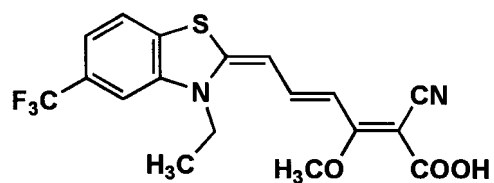
【0085】

【化 1 6】

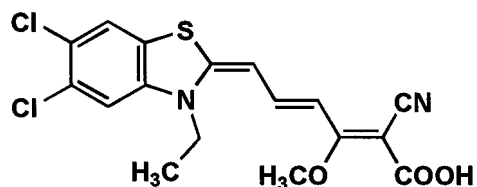
II-1



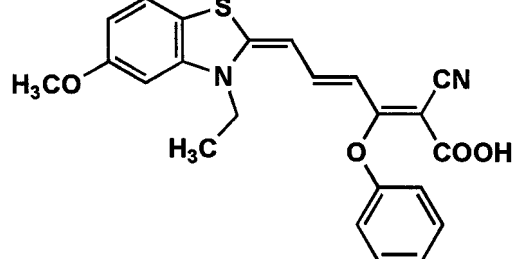
II-2



II-3

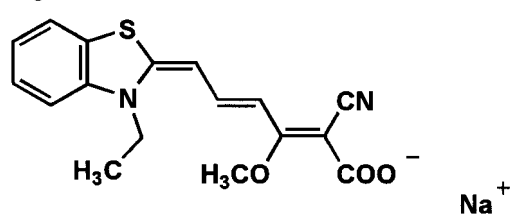


II-4

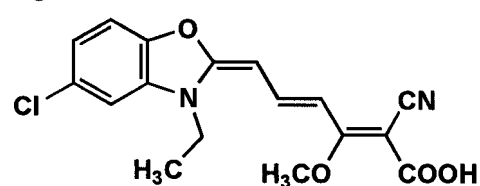


10

II-5

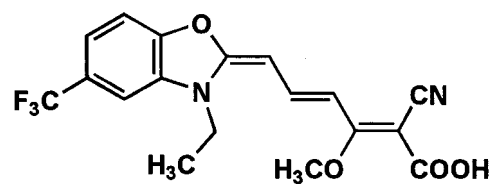


II-6

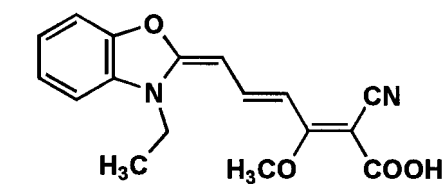


20

II-7

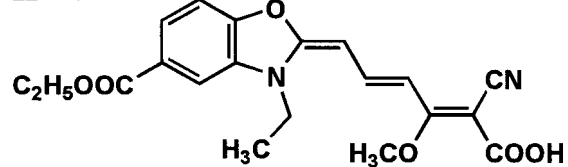


II-8

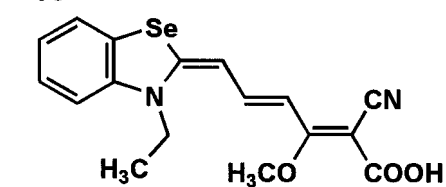


30

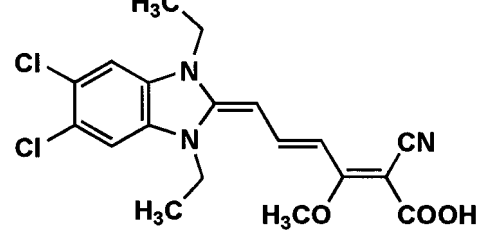
II-9



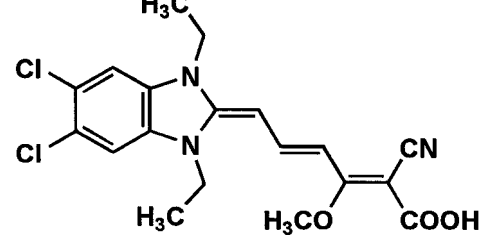
II-10



II-11



II-12

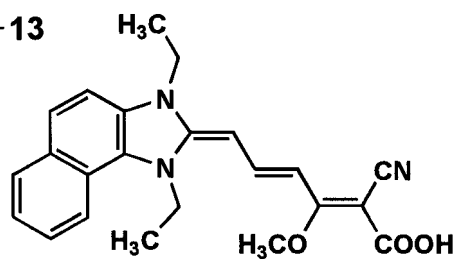


40

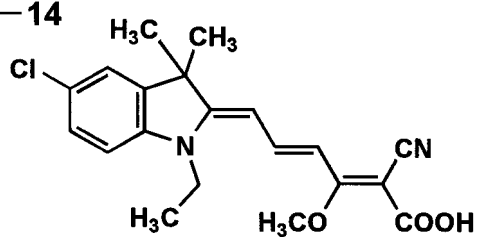
【 0 0 8 6 】

【化 17】

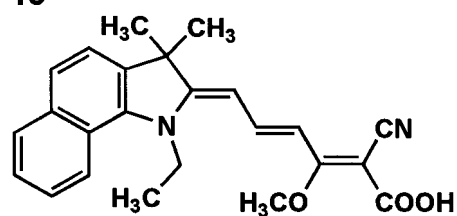
II-13



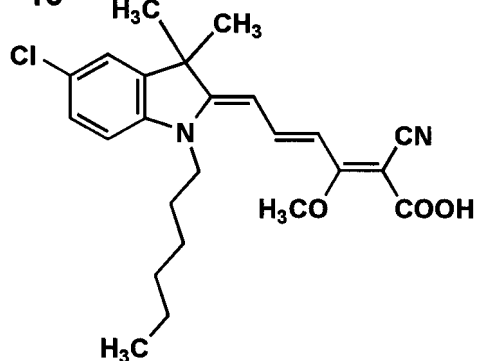
II-14



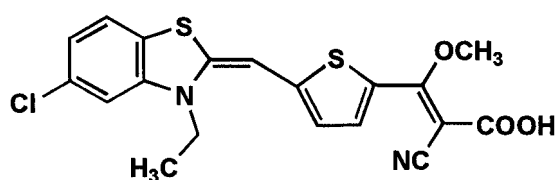
II-15



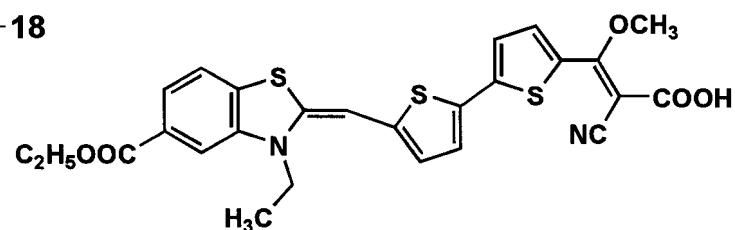
II-16



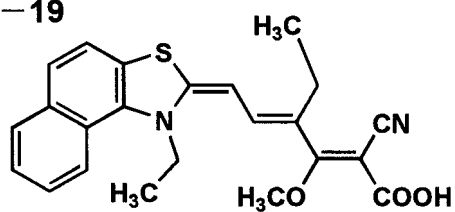
II-17



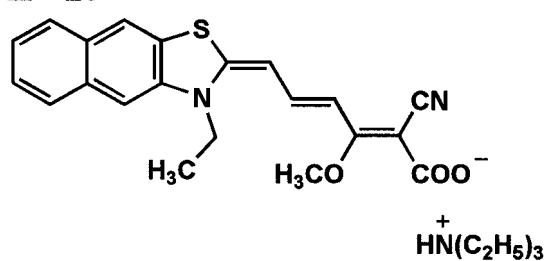
II-18



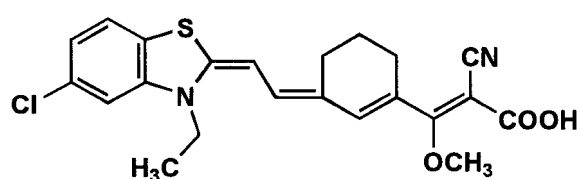
II-19



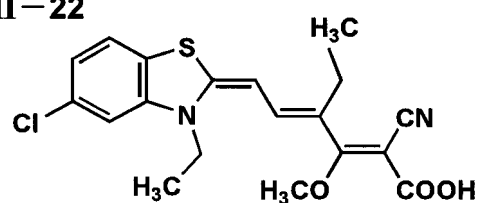
II-20



II-21



II-22



【0087】

10

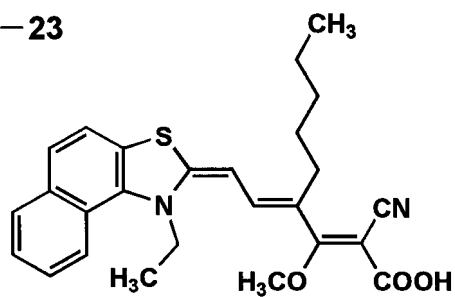
20

30

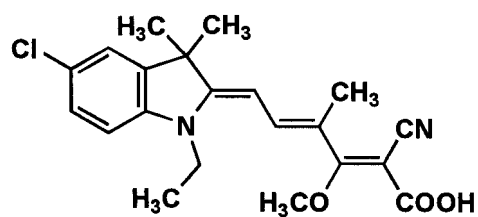
40

【化 18】

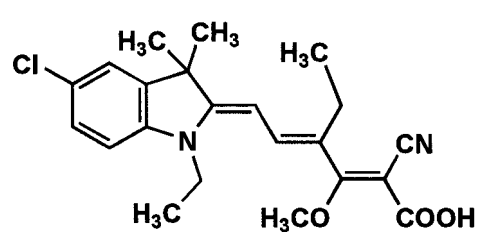
II-23



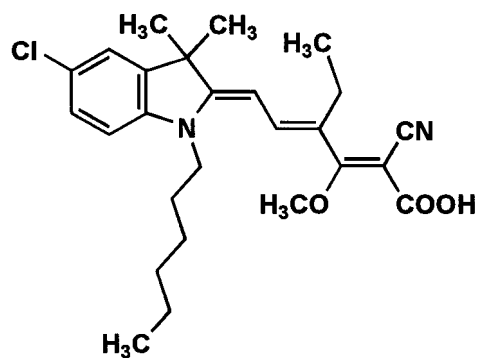
II-24



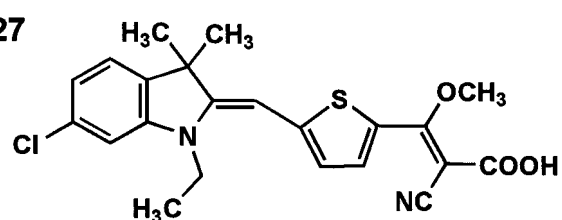
II-25



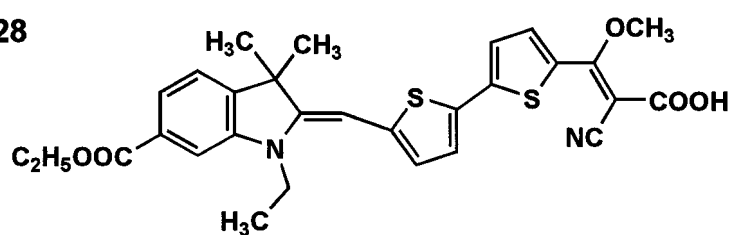
II-26



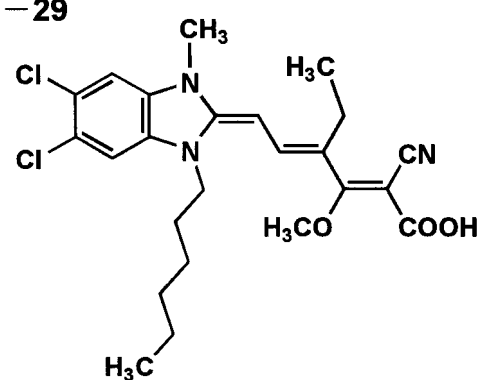
II-27



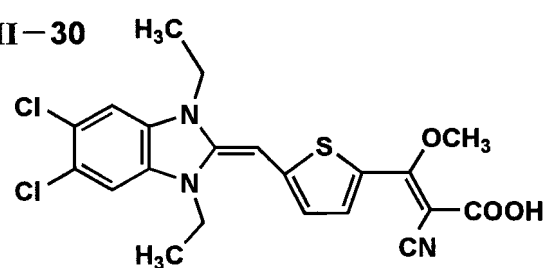
II-28



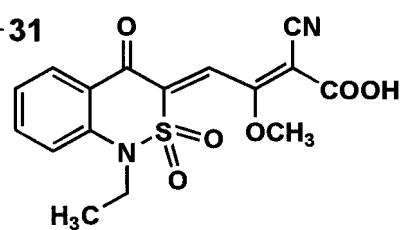
II-29



II-30



II-31



【 0 0 8 8 】

10

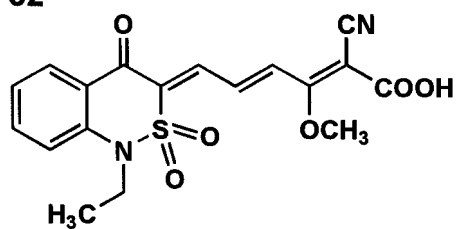
20

30

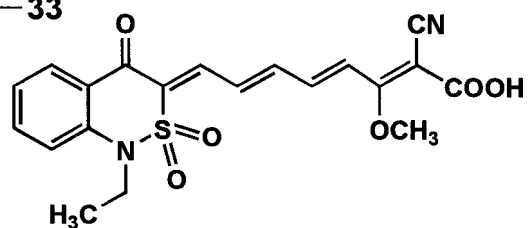
40

50

II-32



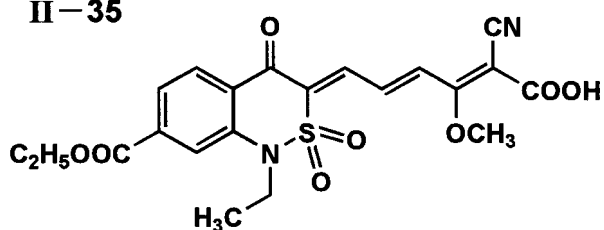
II-33



I-34

CCN(C)C1=CC=C(C=C1C(=O)N2C(=O)C(=C/C=C/C(=C/C=C/C(=O)O)C#N)OC)S2(=O)=O

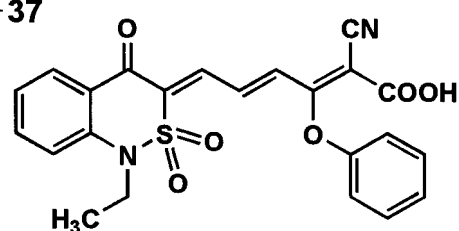
II-35



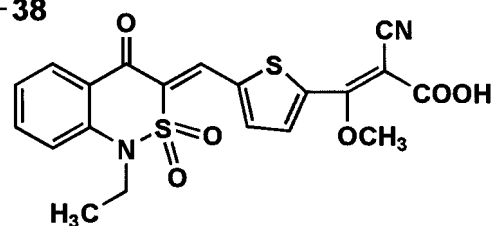
36

CCCCN1C(=O)c2ccccc2N1S(=O)(=O)C=CC=CC(OC)=C(C#N)C(=O)O

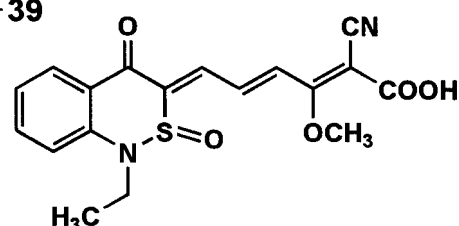
II-37



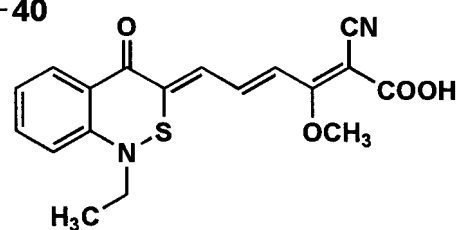
II-38



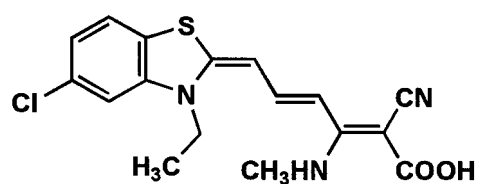
II-39



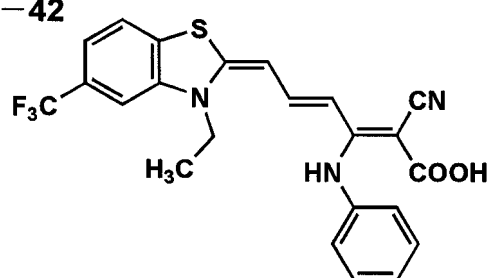
II-40



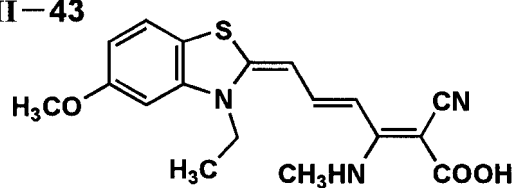
II-41



II-42



II-43



【 0 0 8 9 】

10

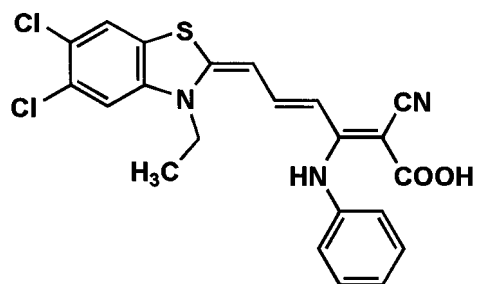
20

30

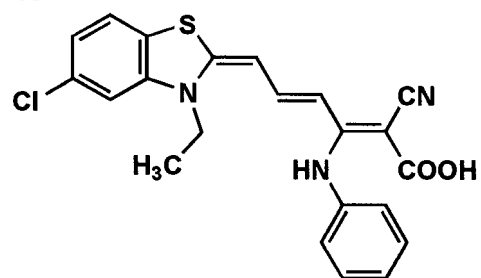
40

【化 20】

II-44

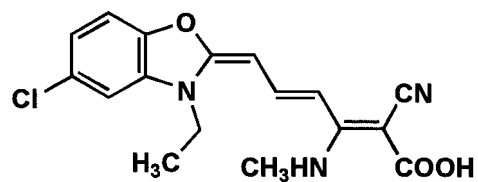


II-45

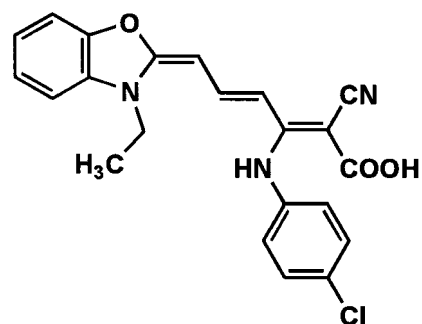


10

II-46

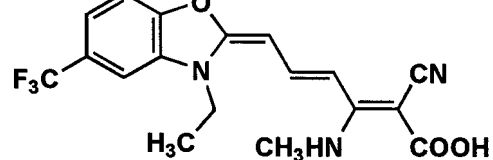


II-47

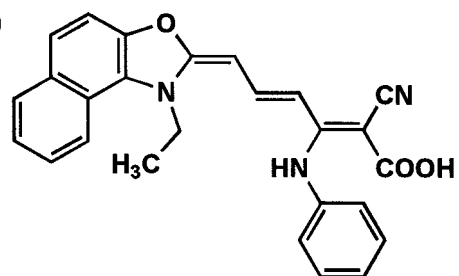


20

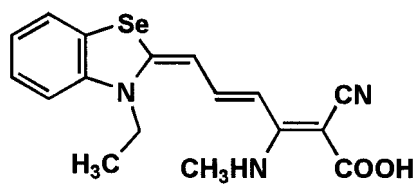
II-48



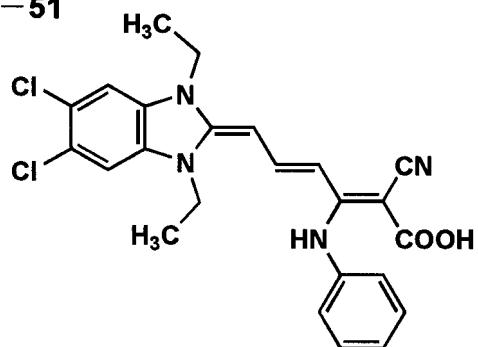
II-49



II-50

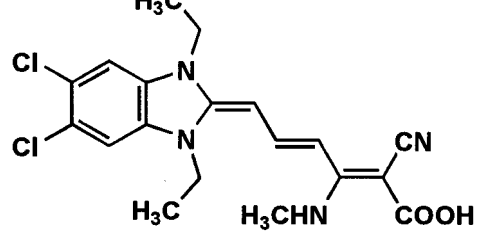


II-51

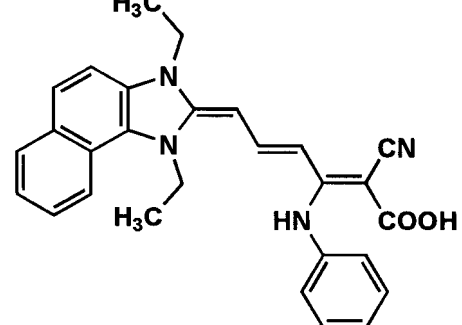


30

II-52



II-53

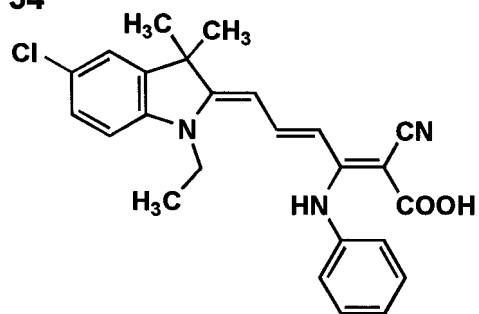


40

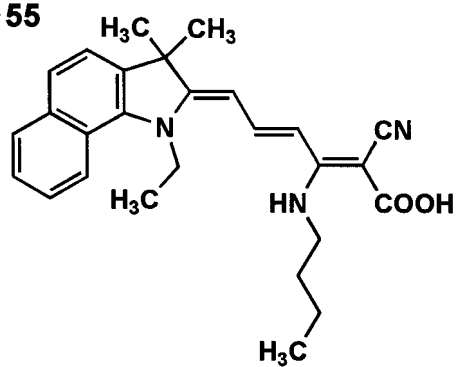
【0090】

【化 2 1】

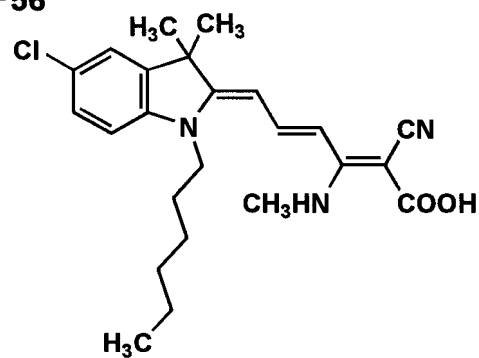
II-54



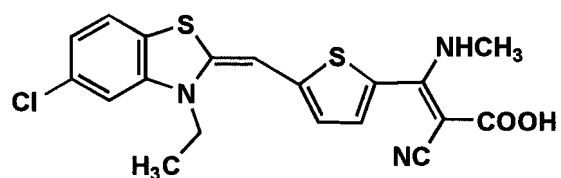
II-55



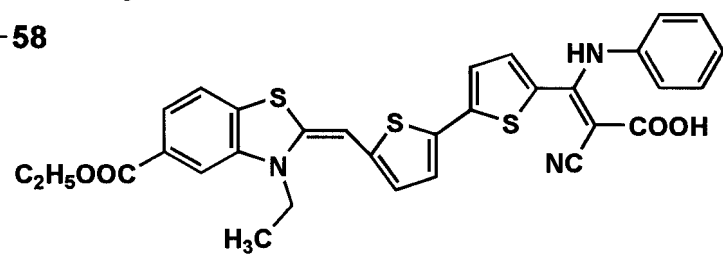
II-56



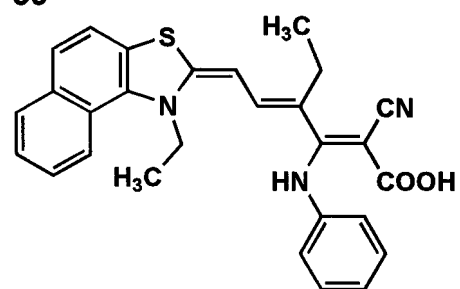
II-57



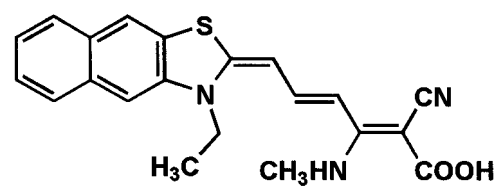
II-58



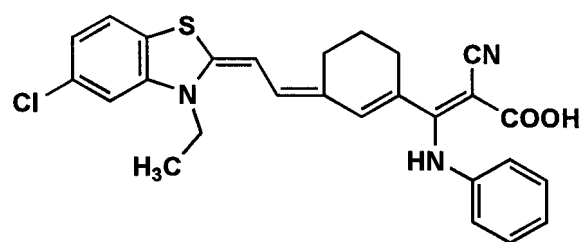
II-59



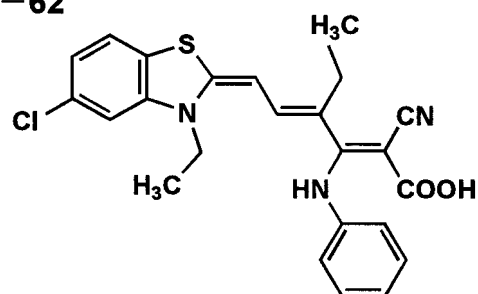
II-60



II-61



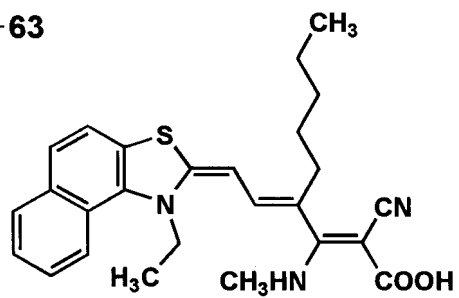
II-62



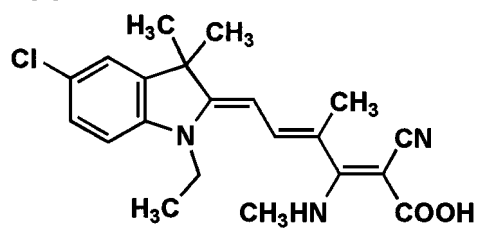
【 0 0 9 1】

【化 2 2】

II-63

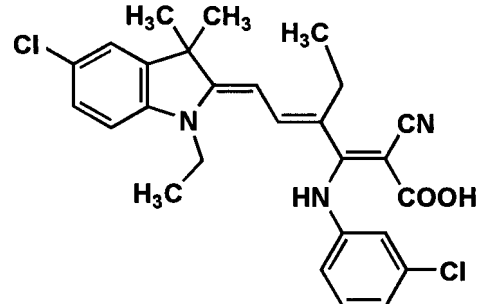


II-64

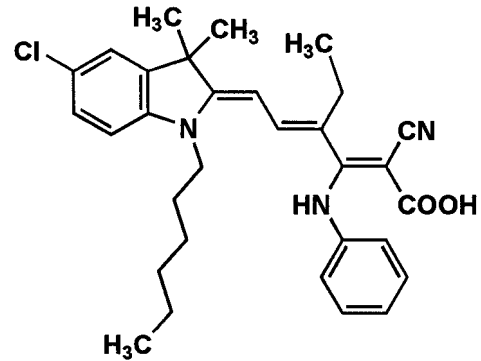


10

II-65

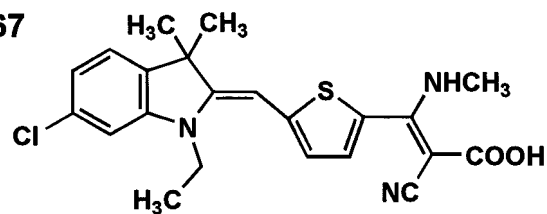


II-66

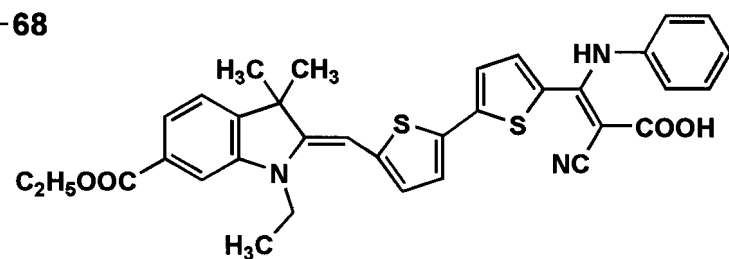


20

II-67

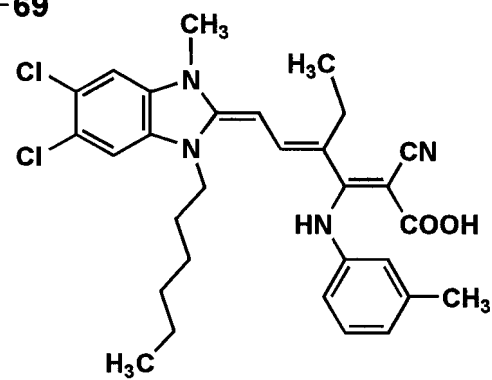


II-68

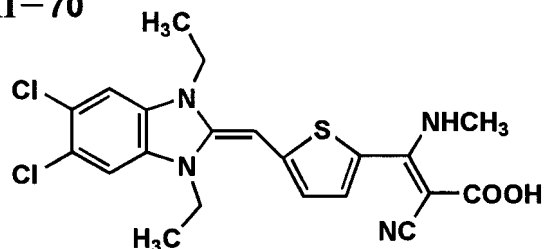


30

II-69



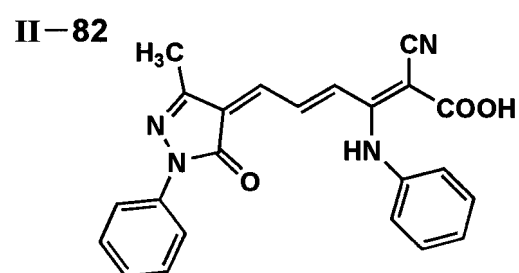
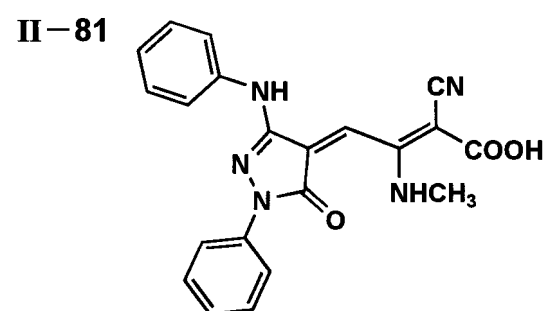
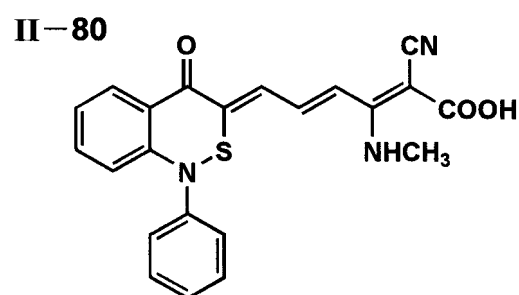
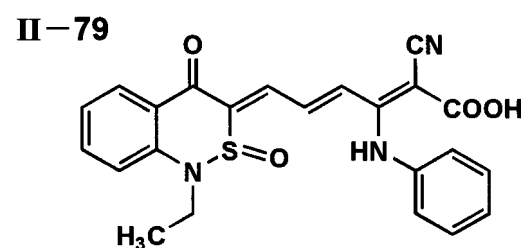
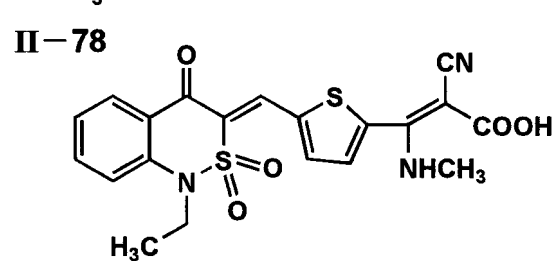
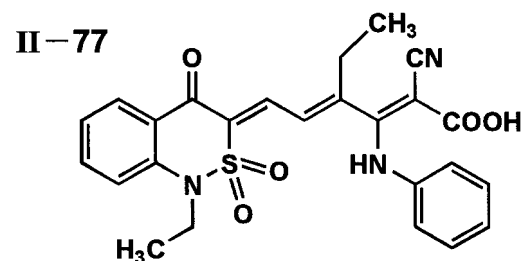
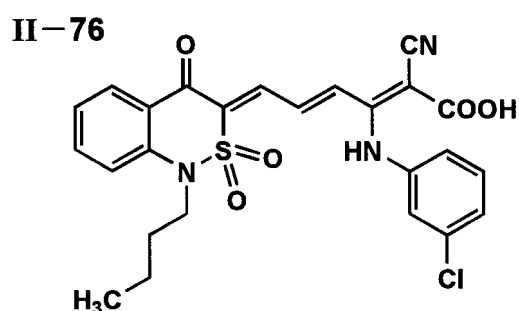
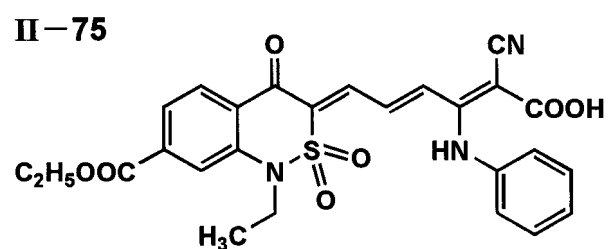
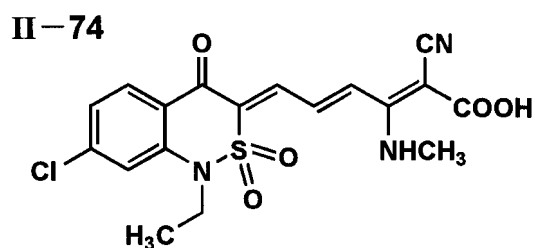
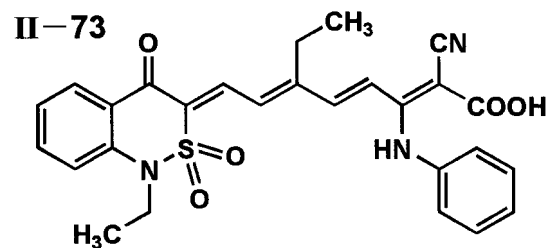
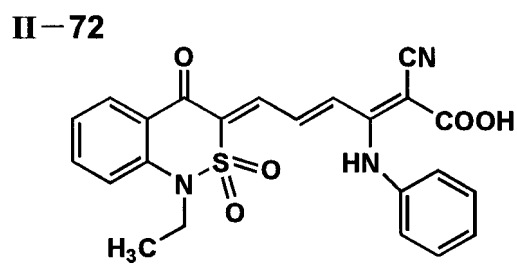
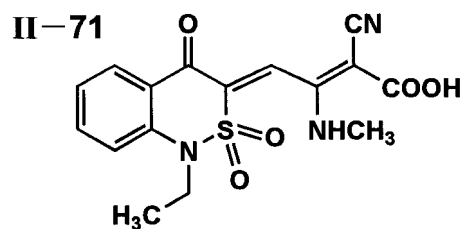
II-70



40

【 0 0 9 2 】

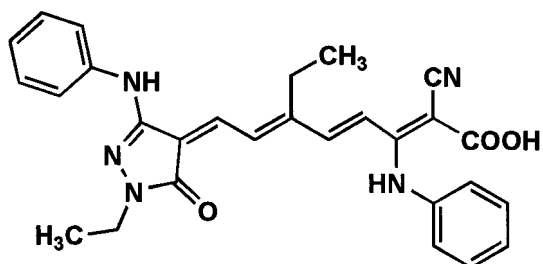
【化 2 3】



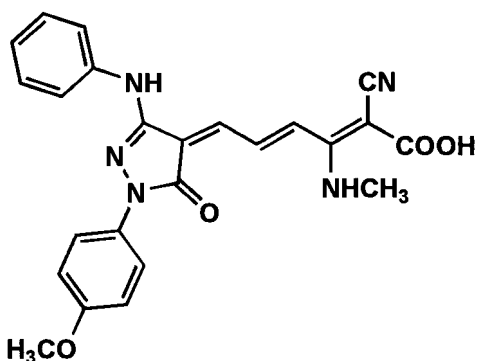
【0093】

【化 2 4】

II-83

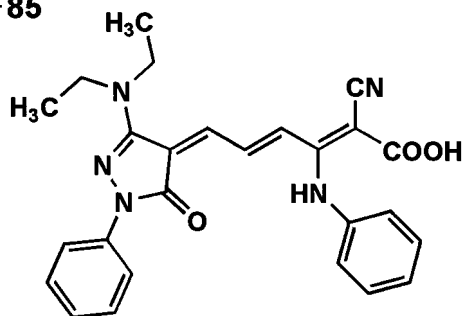


II-84

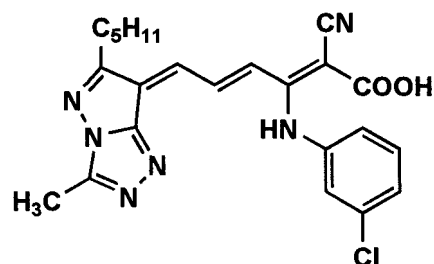


10

II-85

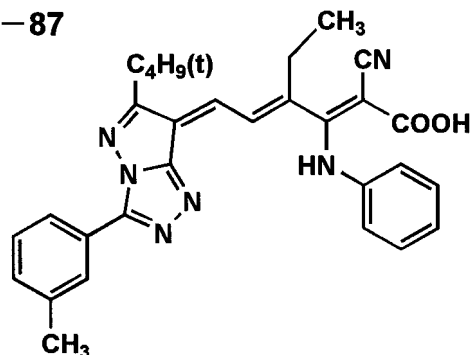


II-86

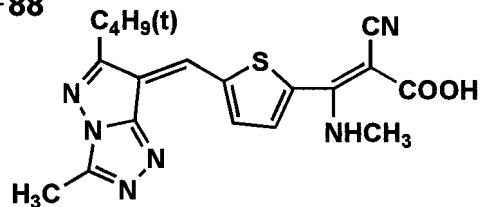


20

II-87

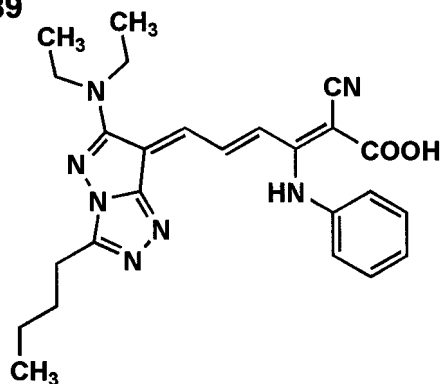


II-88

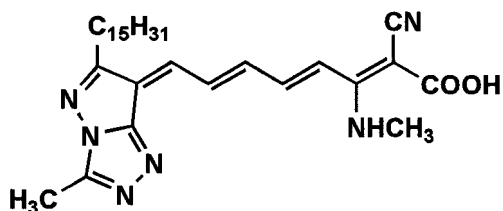


30

II-89



II-90



40

【0094】

本発明に係る前記一般式(1)、(2)及び(3)～(6)で表される化合物は、例えば、米国特許2721799号、J. Org. Chem., 53, 880, (1988)、J. Heterocycl. Chem., 9, 315, (1972)等に記載された従来公知の方法を参考にして合成することができる。

【0095】

50

以下に本発明に係わる化合物の具体的に合成法の一例を示すが、その他の化合物も同様に合成することが可能であり、合成法としては、これらに限定されない。

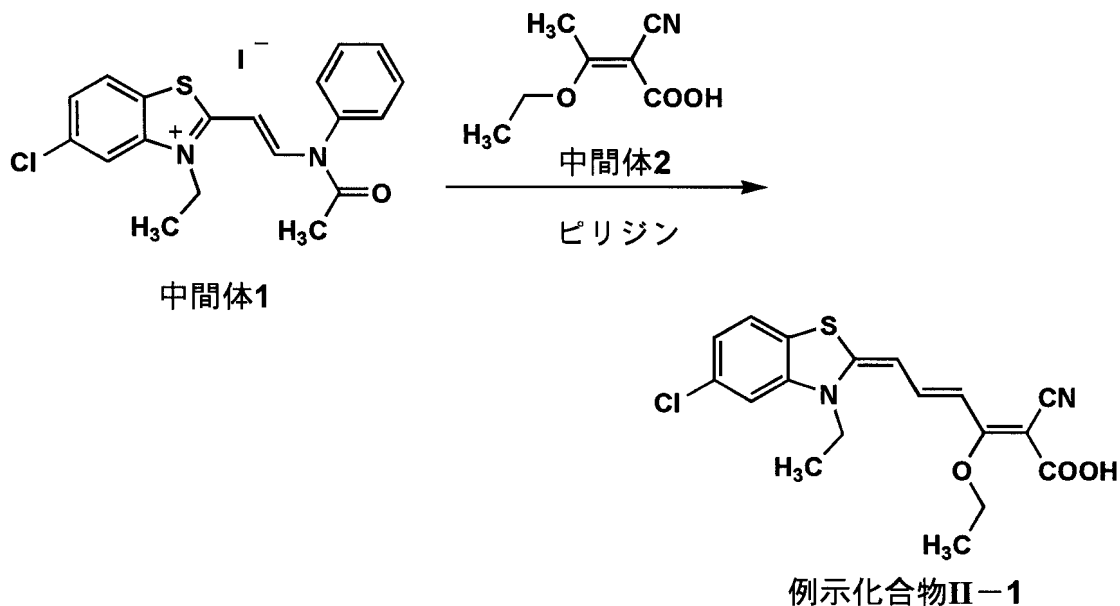
【0096】

合成例1；例示化合物II-1の合成

(1) 合成ルート

【0097】

【化25】



10

20

【0098】

(2) 例示化合物II-1の合成

中間体1を2.42g、中間体2を0.80gにピリジン25mlを加え3時間40で加熱反応させる。その後、ピリジンを留去し、水及びトルエンを加え抽出する。中和、水洗後、濃縮し、MeOHで再結晶し、例示化合物II-1を1.82g得た。MASS、
H-NMR、IRスペクトルによって同定し、目的物であることを確認した。

30

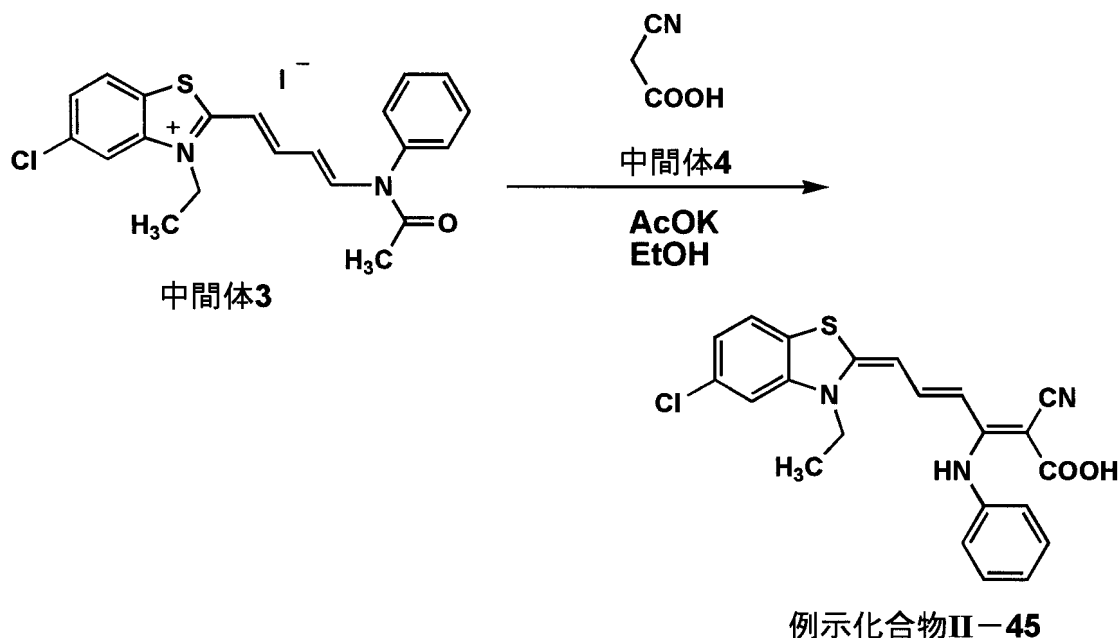
【0099】

合成例2；例示化合物II-45の合成

(1) 合成ルート

【0100】

【化 2 6】



10

【0101】

20

(2) 例示化合物II-45の合成

中間体3を2.33gにエタノール50ml、酢酸カリウム0.48g及び中間体4を0.42g加え1時間加熱還流反応させる。反応終了後室温まで冷却する。析出する結晶をろ過し、エタノール、次いで酢酸エチルで洗浄し、粗結晶を得た後にメタノールで再結晶して例示化合物II-45を1.22g得た。MASS、H-NMR、IRスペクトルによって同定し、目的物であることを確認した。

【0102】

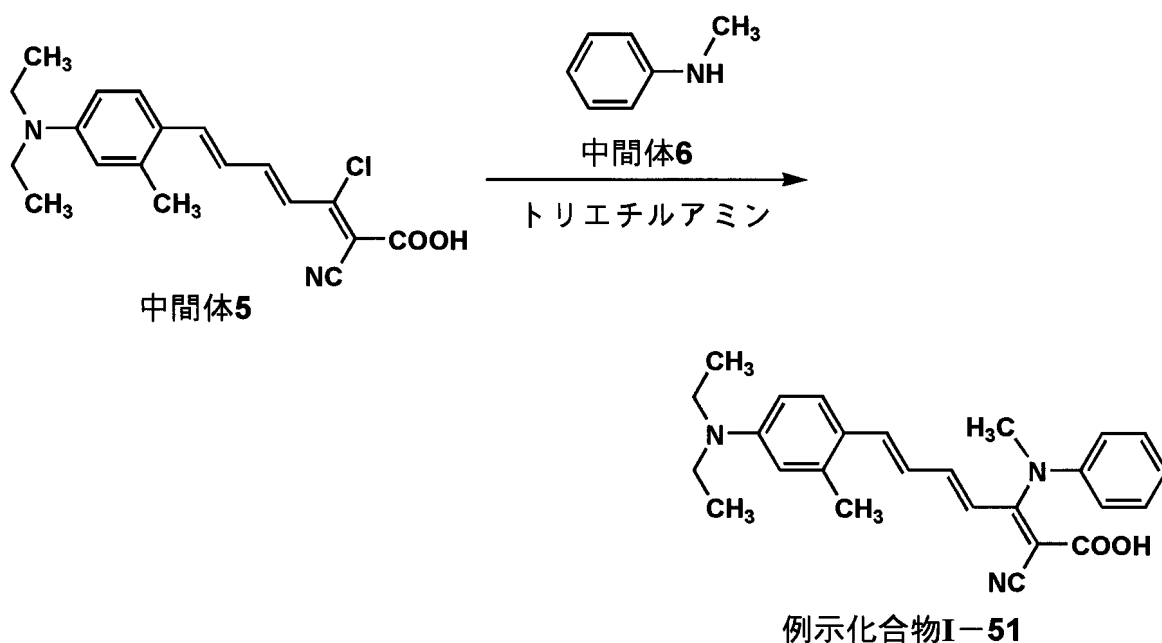
合成例3；例示化合物I-51の合成

(1) 合成ルート

【0103】

30

【化 2 7】



40

【0104】

50

(2) 例示化合物 I - 51 の合成

中間体 5 を 3.45 g にトルエン 50 ml、中間体 6 を 1.20 g 及びトリエチルアミン 1.23 g を加え、90 で 12 時間加熱反応させる。反応終了後室温まで冷却する。析出する結晶をろ過し、次いで酢酸エチルで洗浄し、粗結晶を得た後にメタノールで再結晶して例示化合物 I - 51 を 2.12 g 得た。MASS、¹H-NMR、IR スペクトルによって同定し、目的物であることを確認した。

【0105】

《光電変換材料用半導体の増感処理》

本発明の光電変換材料用半導体は、前記一般式 (1)、(2) 及び (3) ~ (6) で表されるいずれか 1 種の化合物を含むことにより増感し、本発明に記載の効果を奏することが可能となる。ここで、該化合物を含むとは、半導体表面への吸着、半導体が多孔質などのポーラスな構造を有する場合には、半導体の多孔質構造に前記化合物が入りこむ等の種々の態様が挙げられる。

【0106】

また、半導体層 (半導体でもよい) 1 m² あたりの前記一般式 (1)、(2) 及び (3) ~ (6) で表される、各々の化合物の総含有量は 0.01 ミリモル ~ 100 ミリモルの範囲が好ましく、更に好ましくは、0.1 ミリモル ~ 50 ミリモルであり、特に好ましくは、0.5 ミリモル ~ 20 ミリモルである。

【0107】

本発明に係る前記一般式 (1)、(2) 及び (3) ~ (6) で表されるいずれか 1 種の化合物を用いて増感処理を行う場合、前記化合物を単独で用いてもよいし、複数を併用することも、本発明に係る前記一般式 (1)、(2) 及び (3) ~ (6) で表されるいずれか 1 種の化合物と他の化合物 (例えば米国特許第 4,684,537 号明細書、同第 4,927,721 号明細書、同第 5,084,365 号明細書、同第 5,350,644 号明細書、同第 5,463,057 号明細書、同第 5,525,440 号明細書等の各明細書、特開平 7-249790 号公報、特開 2000-150007 号公報等に記載の化合物) とを混合して用いることもできる。

【0108】

特に、本発明の光電変換材料用半導体の用途が、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、吸収波長の異なる二種類以上の色素を混合して用いることが好ましい。

【0109】

半導体に、前記一般式 (1)、(2) 及び (3) ~ (6) で表されるいずれか 1 種の化合物を含ませるには、前記化合物を適切な溶媒 (エタノールなど) に溶解し、その溶液中によく乾燥した半導体を長時間浸漬する方法が一般的である。

【0110】

前記一般式 (1)、(2) 及び (3) ~ (6) で表されるいずれか 1 種の化合物を複数種類併用したり、その他の増感色素化合物とを併用した光電変換材料用半導体を作製する際には、各々の化合物の混合溶液を調製して用いてもよいし、それぞれの化合物について溶液を用意して、各溶液に順に浸漬して作製することもできる。各化合物について別々の溶液を用意し、各溶液に順に浸漬して作製する場合は、半導体に前記化合物や増感色素等を含ませる順序がどのようなであっても本発明に記載の効果をj得ることがjできる。また、前記化合物を単独で吸着させた半導体微粒子を混合する等により作製してもよい。

【0111】

吸着処理は半導体が粒子状の時に行ってもよいし、支持体上に膜を形成した後に行ってもよい。吸着処理に用いる化合物を溶解した溶液は、それを常温で用いてもよいし、該化合物が分解せず溶液が沸騰しない温度範囲で加熱して用いてもよい。また、後述する光電変換素子の製造のように、半導体微粒子の塗布後 (感光層の形成後) に、前記化合物の吸着を実施してもよい。また、半導体微粒子と本発明の前記化合物とを同時に塗布することにより、前記化合物の吸着を実施してもよい。また、未吸着の化合物は洗浄によって除去

10

20

30

40

50

することが出来る。

【0112】

また、本発明の光電変換材料用半導体の増感処理については、半導体に、前記一般式(1)、(2)及び(3)～(6)で表されるいずれか1種の化合物を含有させることにより増感処理が行われるが、増感処理の詳細については、後述する光電変換素子のところで具体的に説明する。

【0113】

また、空隙率の高い半導体薄膜を有する光電変換材料用半導体の場合には、空隙に水分、水蒸気などにより水が半導体薄膜上、並びに半導体薄膜内部の空隙に吸着する前に、前記化合物や増感色素化合物等の吸着処理(光電変換材料用半導体の増感処理)を完了することが好ましい。

10

【0114】

本発明の光電変換材料用半導体は、有機塩基を用いて表面処理してもよい。有機塩基としては、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン、4-t-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が、中でも、ピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンが好ましい。

【0115】

上記の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を準備し、本発明の光電変換材料用半導体を液体アミンまたはアミン溶液に浸漬することで、表面処理を実施できる。

20

【0116】

また、本発明に係る前記一般式(1)、(2)及び(3)～(6)で表されるいずれか1種の化合物と併用して用いることの出来る色素としては、本発明に係る半導体を分光増感しうるものならばいずれの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、かつ変換効率を上げるため、二種類以上の色素を混合することが好ましい。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、混合する色素とその割合を選ぶことができる。

【0117】

本発明に係る化合物と併用して用いることの出来る色素としては、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、ボルフィリン系色素、ポリメチン系色素が好ましく用いられる。

30

【0118】

金属錯体色素の中では、特開2001-223037号、同2001-226607号、米国特許第4,927,721号、同第4,684,537号、同第5,084,365号、同第5,350,644号、同第5,463,057号、同第5,525,440号、特開平7-249750号、特表平10-504512号、世界特許989/50393号等に記載のルテニウム錯体色素が好ましく用いられる。

【0119】

ボルフィリン系色素、フタロシアニン系色素としては、特開2001-223037号に記載の色素が好ましい色素としてあげられる。

40

【0120】

ポリメチン系色素としては、従来公知のメチン系色素、特開平11-35836号公報、同11-158395号公報、同11-163378号公報、同11-214730号公報、同11-214731号公報、同10-093118号公報、同11-273754号公報、特開2000-106224号公報、同2000-357809号公報、同2001-052766号公報、欧州特許第892,411号、同911,841号等に記載のものが挙げられる。

【0121】

《光電変換材料用半導体の作製方法》

本発明の光電変換材料用半導体の作製方法について説明する。

50

【0122】

本発明の光電変換材料用半導体の一態様としては、導電性支持体上に上記の光電変換材料用半導体を焼成により形成する等の方法が挙げられる。

【0123】

本発明の光電変換材料用半導体が焼成により作製される場合には、上記の化合物や増感色素を用いての該半導体の増感（吸着、多孔質への入り込み等）処理は、焼成後に実施することが好ましい。焼成後、半導体に水が吸着する前に、素早く化合物の吸着処理を実施することが特に好ましい。

【0124】

本発明の光電変換材料用半導体が粒子状の場合には、光電変換材料用半導体を導電性支持体に塗布あるいは吹き付けて、半導体電極を作製するのがよい。また、本発明の光電変換材料用半導体が膜状であって、導電性支持体上に保持されていない場合には、光電変換材料用半導体を導電性支持体上に貼合して半導体電極を作製することが好ましい。

【0125】

以下、本発明の光電変換材料用半導体の作製工程を具体的に述べる。

【0126】

《半導体微粉末含有塗布液の調製》

まず、半導体の微粉末を含む塗布液を調製する。この半導体微粉末は、その1次粒子径が微細な程好ましく、その1次粒子径は、1nm～5000nmが好ましく、更に好ましくは2nm～50nmである。半導体微粉末を含む塗布液は、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る。溶媒中に分散された半導体微粉末は、その1次粒子状で分散する。溶媒としては、半導体微粉末を分散し得るものであればよく、特に制約されない。

【0127】

前記溶媒としては、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が包含される。有機溶媒としては、メタノールやエタノ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等が用いられる。塗布液中には、必要に応じ、界面活性剤や粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）を加えることができる。溶媒中の半導体微粉末濃度の範囲は、0.1質量%～70質量%が好ましく、更に好ましくは0.1質量%～30質量%である。

【0128】

《半導体微粉末含有塗布液の塗布と形成された半導体層の焼成処理》

上記のようにして得られた半導体微粉末含有塗布液を導電性支持体上に塗布または吹きつけ、乾燥等を行った後、空气中または不活性ガス中で焼成して、導電性支持体上に半導体層（半導体膜）が形成される。

【0129】

導電性支持体上に塗布液を塗布、乾燥して得られる皮膜は、半導体微粒子の集合体からなるもので、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ものである。

【0130】

このようにして導電性支持体等の基板上に形成された半導体微粒子集合体膜は、導電性支持体との結合力や、微粒子相互の結合力が弱く、機械的強度の弱いものであることから、好ましくは前記半導体微粒子集合体膜を焼成処理して機械的強度を高め、基板に強く固着した焼成物膜とする。

【0131】

本発明においては、この焼成物膜はどのような構造を有していてもよいが、多孔質構造膜（空隙を有する、ポーラスな層ともいう）であることが好ましい。

【0132】

ここで、本発明に係る半導体薄膜の空隙率は、10体積%以下が好ましく、更に好ましくは、8体積%以下であり、特に好ましくは、0.01体積%～5体積%以下である。尚

10

20

30

40

50

、半導体薄膜の空隙率は、誘電体の厚み方向に貫通性のある空隙率を意味し、水銀ポロシメーター（島津ポアライザー 9220 型）等の市販の装置を用いて測定することが出来る。

【0133】

多孔質構造を有する焼成物膜になった、半導体層の膜厚は、少なくとも 10 nm 以上が好ましく、更に好ましくは 100 nm ~ 10000 nm である。

【0134】

焼成処理時、焼成物膜の実表面積を適切に調整し、上記の空隙率を有する焼成物膜を得る観点から、焼成温度は 1000 より低いことが好ましく、更に好ましくは、200 ~ 800 の範囲であり、特に好ましくは 300 ~ 800 の範囲である。

10

【0135】

また、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及び比表面積や、焼成温度等によりコントロールすることができる。また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高め、色素から半導体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ってもよい。

【0136】

《半導体の増感処理》

半導体の増感処理は、上記のように、色素を適切な溶媒に溶解し、その溶液に前記半導体を焼成した基板を浸漬することによって行われる。その際には半導体層（半導体膜ともいう）を焼成により形成させた基板を、あらかじめ減圧処理したり加熱処理したりして膜中の気泡を除去し、前記一般式（1）、（2）及び（3）~（6）で表されるいずれか1種の化合物が半導体層（半導体膜）内部深くに進入できるようにしておくことが好ましく、半導体層（半導体膜）が多孔質構造膜である場合には特に好ましい。

20

【0137】

《溶媒》

前記一般式（1）、（2）及び（3）~（6）のいずれか1種の化合物を溶解するのに用いる溶媒は、前記化合物を溶解することができ、且つ、半導体を溶解し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が、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、前記化合物の吸着等の増感処理を妨げることを防ぐために、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。

30

【0138】

前記化合物の溶解において、好ましく用いられる溶媒はメタノール、エタノール、n-プロパノールなどのアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、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-ジオキサンなどのエーテル系溶媒、塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素溶媒であり、特に好ましくはメタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、塩化メチレンである。

【0139】

《増感処理の温度、時間》

半導体を焼成した基板を、前記一般式（1）、（2）及び（3）~（6）で表されるいずれか1種の化合物を含む溶液に浸漬する時間は、半導体層（半導体膜）に前記化合物が深く進入して吸着等を十分に進行させ、半導体を十分に増感し、且つ、溶液中のでの前記化合物の分解等により生成した分解物が化合物の吸着を妨害することを抑制する観点から、25 条件下では、3時間~48時間が好ましく、更に好ましくは、4時間~24時間である。この効果は、特に、半導体膜が多孔質構造膜である場合において顕著である。但し、浸漬時間については、25 条件での値であり、温度条件を変化させて場合には、上記の限りではない。

40

【0140】

浸漬しておくにあたり前記一般式（1）、（2）及び（3）~（6）で表されるいずれ

50

か１種の化合物を含む溶液は、前記化合物が分解しないかぎりにおいて、沸騰しない温度にまで加熱して用いてもよい。好ましい温度範囲は１０～１００であり、更に好ましくは２５～８０であるが、前記のとおり溶媒が前記温度範囲で沸騰する場合はこの限りでない。

【０１４１】

《光電変換素子》

本発明の光電変換素子について、図１を用いて説明する。

【０１４２】

図１は、本発明の光電変換素子の構造の一例を示す部分断面図である。

【０１４３】

１は導電性支持体、２は感光層、３は電荷移動層、４は対向電極を表す。尚、導電性支持体１と感光層２をあわせて半導体電極ともいう。

【０１４４】

ここで、感光層２は本発明の光電変換材料用半導体を有する層であり、電荷移動層３は通常、レドックス電解質が含有し、導電性支持体１、感光層２、対向電極４に接触した形態で用いられる。

【０１４５】

《光電変換素子の製造方法》

図１を用いながら、光電変換素子の製造方法を説明する。

【０１４６】

本発明の光電変換素子は、図１に示すような導電性支持体１上に、上記記載のようにプラズマ処理装置を用いて半導体薄膜を形成した後に、本発明に係る前記一般式（１）、（２）及び（３）～（６）で表されるいずれか１種の化合物を吸着させるという工程を経て製造される。

【０１４７】

また、半導体薄膜の表面積を増大させたり、半導体薄膜表面の不純物などを除去して、半導体の純度を高め、前記一般式（１）、（２）及び（３）～（６）で表されるいずれか１種の化合物から半導体への電子注入効率を高める目的で、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ってもよい。また、同様の効果を得るために色素吸着後にカルボン酸類（酢酸、プロピオン酸、ヘキサン酸、安息香酸等）を半導体表面へ吸着させてもよい。

【０１４８】

導電性支持体１上に形成した半導体膜には上記記載の前記一般式（１）、（２）及び（３）～（６）で表されるいずれか１種の化合物を吸着させ、半導体膜を増感させて感光層２を形成する。増感処理方法は先に説明したとおり、前記化合物を適切な溶媒に溶解し、導電性支持体１上に形成された半導体膜をその溶液に浸漬することによって行われる。その際には半導体膜は、あらかじめ減圧処理、また加熱処理により膜中の気泡を除去し、前記一般式（１）、（２）及び（３）～（６）で表されるいずれか１種の化合物が半導体膜内部深くに進入できるようにしておくことが好ましい。

【０１４９】

本発明に係る半導体に、前記一般式（１）、（２）及び（３）～（６）で表されるいずれか１種の化合物を吸着させる際には、単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。さらに、従来公知の増感色素化合物（例えば、米国特許第４，６８４，５３７号、同第４，９２７，７２１号、同第５，０８４，３６５号、同第５，３５０，６４４号、同第５，４６３，０５７号、同第５，５２５，４４０号、特開平７－２４９７９０号、特開２０００－１５０００７号等に記載の化合物）とを混合して吸着させてもよい。

【０１５０】

併用する前記化合物は混合して調製した溶液に浸漬させて作製してもよいし、各化合物について別々の溶液を用意し、各溶液に順に浸漬して作製してもよい。半導体に前記化合物や従来公知の増感色素を吸着させる順番がどのような順番であっても本発明の効果を得

10

20

30

40

50

ることができる。

【0151】

吸着処理は、前記化合物が溶解した溶液を常温で用いてもよいし、また、前記化合物に影響を与えない範囲の温度まで溶液を加熱して行ってもよい。更に、吸着処理時に未吸着となった色素については溶媒等の洗浄処理により除去することが好ましい。

【0152】

導電性支持体1上に形成した半導体膜に色素を吸着させて感光層2を形成したら、該感光層2と向かい合うようにして対向電極4を配置する。さらに、半導体電極と対向電極4の間に電荷移動層であるレドックス電解質を注入して光電変換素子とする。

【0153】

《太陽電池》

本発明の太陽電池について説明する。

【0154】

本発明の太陽電池は、図1に示すような、本発明の光電変換素子の一態様として、太陽光に最適の設計並びに、回路設計が行われ、太陽光を光源として用いたときに最適な光電変換が行われるような構造を有する。即ち、光電変換材料用半導体に太陽光が照射されうる構造となっている。本発明の太陽電池を構成する際には、前記半導体電極、電荷移動層及び対向電極をケース内に収納して封止するか、あるいはそれら全体を樹脂封止することが好ましい。

【0155】

本発明の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、光電変換材料用半導体に吸着された本発明の化合物は、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1を経由して対向電極4に移動して、電荷移動層3のレドックス電解質を還元する。一方、半導体に電子を移動させた本発明の化合物は酸化体となっているが、対向電極4から電荷移動層3のレドックス電解質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、同時に電荷移動層3のレドックス電解質は酸化されて、再び対向電極4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。

【0156】

《導電性支持体》

本発明の光電変換素子や本発明の太陽電池に用いられる導電性支持体には、金属板のような導電性材料や、ガラス板やプラスチックフィルムのような非導電性材料に導電性物質を設けた構造のものを用いることができる。導電性支持体に用いられる材料の例としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム）あるいは導電性金属酸化物（例えばインジウム - 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）や炭素を挙げることができる。導電性支持体の厚さは特に制約されないが、0.3mm～5mmが好ましい。

【0157】

また導電性支持体は実質的に透明であることが好ましく、実質的に透明であるとは光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることがさらに好ましく、80%以上であることが最も好ましい。透明な導電性支持体を得るためには、ガラス板またはプラスチックフィルムの表面に、導電性金属酸化物からなる導電性層を設けることが好ましい。透明な導電性支持体1を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

【0158】

導電性支持体は表面抵抗は、 $50\Omega/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $10\Omega/\text{cm}^2$ 以下であることがさらに好ましい。

【0159】

《電荷移動層》

本発明に用いられる電荷移動層について説明する。

【0160】

電荷移動層にはレドックス電解質が好ましく用いられる。ここで、レドックス電解質としては、 I^- / I_3^- 系や、 Br^- / Br_3^- 系、キノン/ハイ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^- / I_3^- 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。電荷移動層はこれらレドックス電解質の分散物で構成され、それら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。電荷移動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、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ページ～293ページに記載の電解質が挙げられる。

10

【0161】

《対向電極》

本発明に用いられる対向電極について説明する。

【0162】

対向電極は、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられるが、 I_3^- イオン等の酸化や他のレドックスイオンの還元反応を十分な速さで行わせる触媒能を持ったものの使用が好ましい。このようなものとしては、白金電極、導電材料表面に白金めっきや白金蒸着を施したもの、ロジウム金属、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、カーボン等が挙げられる。

20

【実施例】

【0163】

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。

【0164】

実施例1

《光電変換素子101の作製》

下記に記載のようにして、図1に示すような光電変換素子を作製した。

30

【0165】

チタンテトライソプロポキシド（和光純薬社製一級）62.5mlを純水375ml中に室温下、激しく攪拌しながら10分間で滴下し（白色の析出物が生成する）、次いで70%硝酸水を2.65ml加えて反応系を80℃に加熱した後、8時間攪拌を続けた。さらに該反応混合物の体積が約200mlになるまで減圧下に濃縮した後、純水を125ml、酸化チタン粉末（昭和タイタニウム社製スーパータイタニアF-6）140gを加えて酸化チタン懸濁液（約800ml）を調製した。フッ素をドーブした酸化スズをコートした透明導電性ガラス板上に該酸化チタン懸濁液を塗布し、自然乾燥の後300℃で60分間焼成して、支持体上に膜状の酸化チタンを形成した。

【0166】

ついで、メタノール溶液200ml中に、例示化合物I-1を5g溶解した溶液を調製し、上記膜状酸化チタン（光電変換材料用半導体層）を支持体ごと浸し、さらにトリフルオロ酢酸1gを加えて2時間超音波照射した。反応後膜状酸化チタン（光電変換材料用半導体層）をクロロホルムで洗浄し真空乾燥して、感光層2（光電変換材料用半導体）を作製した。

40

【0167】

対向電極4として、フッ素をドーブした酸化スズをコートし、さらにその上に白金を担持した透明導電性ガラス板を用い、前記導電性支持体1と前記対向電極4との間に体積比が1:4であるアセトニトリル/炭酸エチレンの混合溶媒に、テトラプロピルアンモニウムアイオダイドと沃素とを、それぞれの濃度が0.46mol/リットル、0.06mol/

50

リットルとなるように溶解したレドックス電解質を入れた電荷移動層 3 を作製して、光電変換素子 101 を作製した。

【0168】

《光電変換素子 102 ~ 130 の作製》：本発明

光電変換素子 101 の作製において、例示化合物 I - 1 を表 1 に記載のそれぞれの化合物に変更した以外は同様にして、光電変換素子 102 ~ 130 を得た。

【0169】

《光電変換素子 R 1 及び R 2 の作製》：比較例

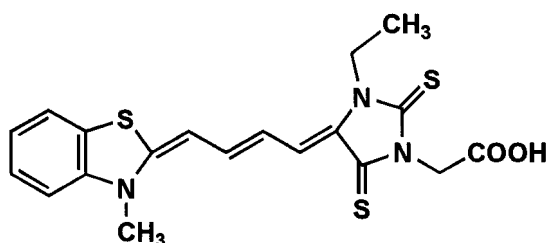
光電変換素子 101 の作製において、例示化合物 I - 1 を表 1 に記載の比較化合物 R 1 及び R 2 に変更した以外は同様にして、光電変換素子 R 1 及び R 2 を得た。

10

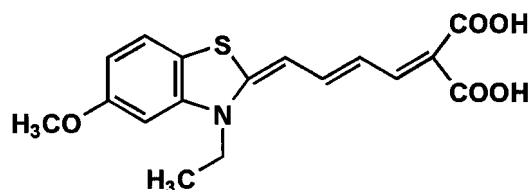
【0170】

【化 28】

R1



R2



20

【0171】

《太陽電池 SC - 101 ~ SC - 130 の作製》：本発明

光電変換素子 101 の側面を樹脂で封入した後、リード線を取り付けて、本発明の太陽電池 SC - 101 ~ SC - 130 を各々 3 ロットずつ作製した。

30

【0172】

《太陽電池 SC - R 1 及び R 2 の作製》：比較例

上記の太陽電池 SC - 1 の作製において、比較の光電変換素子 R 1 及び R 2 を用いた以外は同様にして、太陽電池 SC - R 1 及び R 2 を 3 ロットずつ作製した。

【0173】

《太陽電池の光電変換特性評価》

上記で得られた太陽電池 SC - 101 ~ SC - 130、及び太陽電池 SC - R 1 及び R 2 の各々にソーラーシミュレーター（JASCO（日本分光）製、低エネルギー分光感度測定装置 CEP - 25）により 100 mW/m^2 の強度の光を照射した時の短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2) および開放電圧値 V_{oc} (V) を測定し表 1 に示した。示した値は、同じ構成および作製方法の太陽電池 3 つについての測定結果の平均値とした。

40

【0174】

【表 1】

太陽電池	光電 変換素子	色素	短絡電流密度 Jsc(mA/cm ²)	開放電圧 値 Voc(V)	備考
SC-101	101	I-1	7.24	0.672	本発明
SC-102	102	I-2	7.63	0.681	本発明
SC-103	103	I-12	7.66	0.683	本発明
SC-104	104	I-15	7.58	0.670	本発明
SC-105	105	I-22	7.70	0.692	本発明
SC-106	106	I-23	7.71	0.704	本発明
SC-107	107	I-26	7.62	0.662	本発明
SC-108	108	I-34	7.43	0.673	本発明
SC-109	109	I-43	7.22	0.685	本発明
SC-110	110	I-53	7.24	0.674	本発明
SC-111	111	I-63	7.62	0.691	本発明
SC-112	112	I-72	7.20	0.677	本発明
SC-113	113	I-80	7.22	0.686	本発明
SC-114	114	I-83	7.43	0.688	本発明
SC-115	115	I-88	7.35	0.684	本発明
SC-116	116	II-1	7.68	0.704	本発明
SC-117	117	II-4	7.46	0.682	本発明
SC-118	118	II-9	7.44	0.684	本発明
SC-119	119	II-11	7.35	0.687	本発明
SC-120	120	II-15	7.72	0.712	本発明
SC-121	121	II-16	7.64	0.690	本発明
SC-122	122	II-26	7.66	0.686	本発明
SC-123	123	II-27	7.68	0.693	本発明
SC-124	124	II-33	7.61	0.684	本発明
SC-125	125	II-42	7.66	0.705	本発明
SC-126	126	II-55	7.70	0.707	本発明
SC-127	127	II-68	7.68	0.690	本発明
SC-128	128	II-78	7.64	0.685	本発明
SC-129	129	II-83	7.52	0.680	本発明
SC-130	130	II-89	7.50	0.674	本発明
SC-R1	R1	R1	0.46	0.447	比較例
SC-R2	R2	R2	4.41	0.547	比較例

10

20

30

【0175】

40

表 1 より、比較に比べて、本発明の太陽電池は高い光電変換特性を示し、前記一般式(1)、(2)及び(3)～(6)で表されるいずれか 1 種の化合物を用いることが有効であることがわかる。また、且つ、本発明の太陽電池 SC-101～SC-130 は、ソーラーシミュレーターによる 100 mW/m² の光照射 100 時間を経ても光電変換効率の低下が認められず、安定性に優れていることが明かになった。

【図面の簡単な説明】

【0176】

【図 1】本発明の光電変換素子の構造の一例を示す部分断面図である。

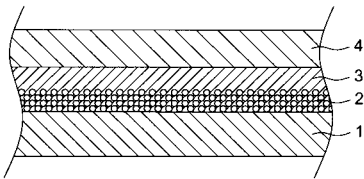
【符号の説明】

【0177】

50

- 1 導電性支持体
- 2 感光層
- 3 電荷移動層
- 4 対向電極

【図 1】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷ F I テーマコード (参考)
C 0 9 B 23/00 M

F ターム (参考) 4H056 CA01 CA02 CA03 CA05 CB01 CB06 CC02 CC04 CC08 CD04
CD05 CD07 CD08 CE02 CE03 CE06 CE07 DD04 DD06 DD11
DD12 DD15 DD16 DD18 DD19 DD23 DD29 DD30
5F051 AA14 BA17 CB13 DA20 FA04 FA06 GA03 KA09
5H032 AA06 AS16 EE04 EE16 EE20

【要約の続き】

し R はアルキル、アリール基を表し、n は 0 から 4 の整数である。)

【選択図】 なし