(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2010-277991
(P2010-277991A)
(43)公開日　平成22年12月9日(2010.12.9)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 14/00	(2006.01)	H01M	14/00	P	4H056
H01L 31/04	(2006.01)	H01L	31/04	Z	5F151
C09B 23/00	(2006.01)	C09B	23/00	L	5H032
C09B 67/42	(2006.01)	C09B	67/42	A	

審査請求 未請求　請求項の数 8　ＯＬ　（全 172 頁）

(21)出願番号　特願2010-91165 (P2010-91165)
(22)出願日　平成22年4月12日 (2010.4.12)
(31)優先権主張番号　特願2009-108952 (P2009-108952)
(32)優先日　平成21年4月28日 (2009.4.28)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

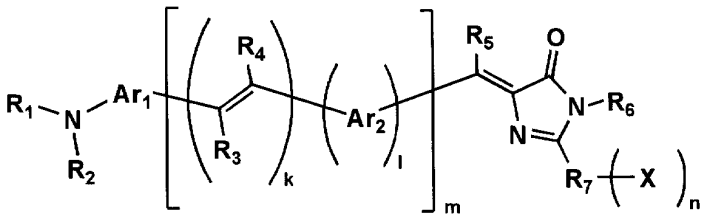
(71)出願人　303000372
コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号
(72)発明者　川▲崎▼　秀和
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
(72)発明者　磯部　和也
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光電変換素子及び太陽電池

(57)【要約】
【課題】新規で光吸収波長が長く、光電変換効率が高い増感色素を用いた光電変換素子及び太陽電池を提供することにある。
【解決手段】対向する一対の電極間に、少なくとも増感色素を半導体に担持してなる半導体層及び電荷輸送層が設けられている色素増感型光電変換素子において、前記増感色素が下記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする光電変換素子。
【化１】

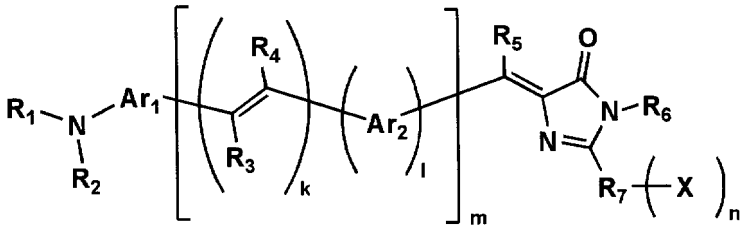
一般式(1)



【選択図】なし

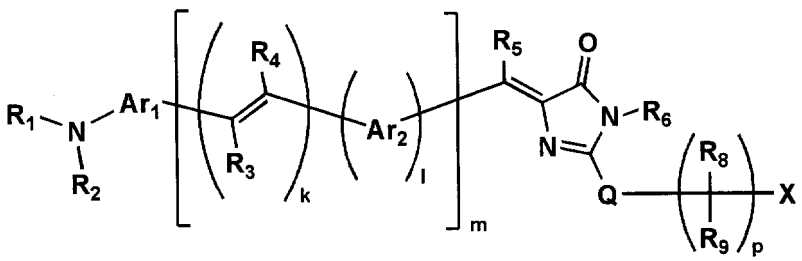
【特許請求の範囲】
【請求項１】
対向する一対の電極間に、少なくとも増感色素を半導体に担持してなる半導体層及び電荷輸送層が設けられている色素増感型光電変換素子において、前記増感色素が下記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする光電変換素子。
【化１】

一般式(1)



（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_6$は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Ｒ$_7$はＸで置換した、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アミノ基、アリール基または複素環基を表し、これらの基はＸ以外の置換基を有していてもよい。Ｘは酸性基を表し、ｎは１以上の整数を表す。ｎ≧２の場合、Ｘは同じでも異なってもよい。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）
【請求項２】
前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする請求項１に記載の光電変換素子。
【化２】

一般式(2)



（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表

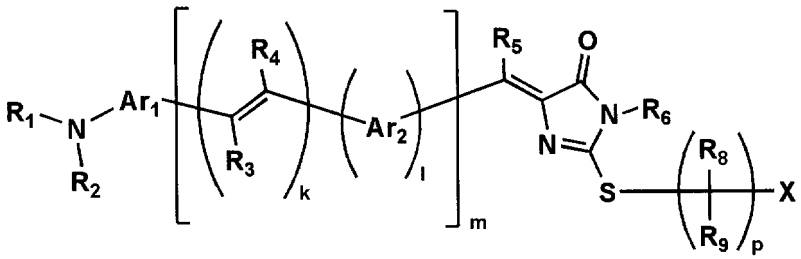
す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_6$は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Ｑは硫黄原子、酸素原子またはセレン原子を表す。Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

【請求項３】

前記一般式（２）で表される化合物のＱが硫黄原子、すなわち下記一般式（３）で表される化合物であることを特徴とする請求項２に記載の光電変換素子。

【化３】

一般式(3)



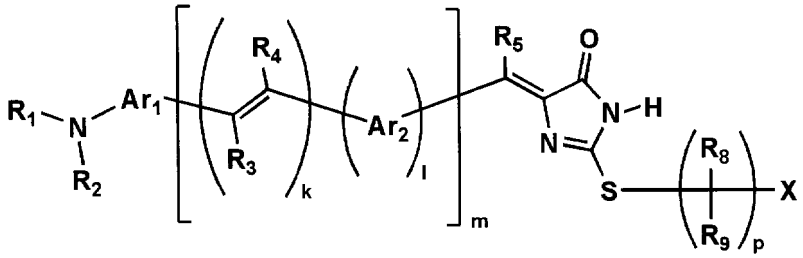
（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_6$は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

【請求項４】

前記一般式（３）で表される化合物のＲ$_6$が水素原子、すなわち下記一般式（４）で表される化合物であることを特徴とする請求項３に記載の光電変換素子。

【化４】

一般式(4)



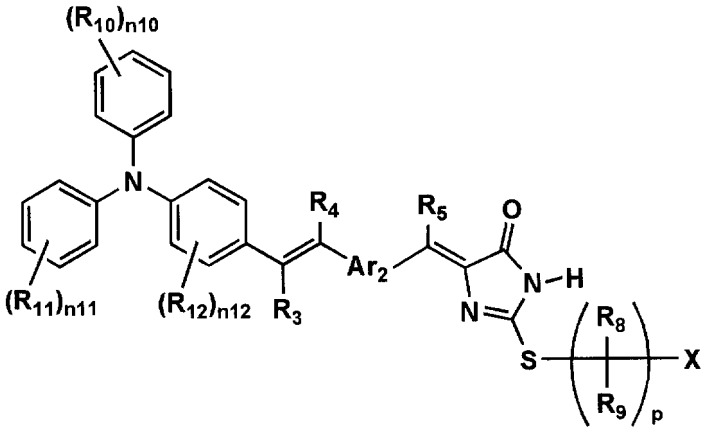
（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

【請求項５】

前記一般式（４）で表される化合物が、下記一般式（５）で表される化合物であることを特徴とする請求項４に記載の光電変換素子。

【化５】

一般式(5)



（式中、Ｒ$_{10}$、Ｒ$_{11}$、Ｒ$_{12}$は水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表し、ｎ１０、ｎ１１は１～５の整数、ｎ１２は１～４の整数を表す。ｎ１０、ｎ１１、ｎ１２≧２の場合、Ｒ$_{10}$、Ｒ$_{11}$、Ｒ$_{12}$は同じでも異なってもよい。Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキ

ル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。R_8、R_9は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、R_8、R_9は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

【請求項６】

前記増感色素として、前記一般式（１）～（５）で表される化合物から選ばれた複数の化合物を含有することを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【請求項７】

前記半導体層を形成する半導体が酸化チタン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素子。

【請求項８】

請求項１～７のいずれか１項に記載の光電変換素子を有することを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、新規な増感色素を用いた光電変換素子及び太陽電池に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、無限で有害物質を発生しない太陽光の利用が精力的に検討されている。このクリーンエネルギー源である太陽光利用として現在実用化されているものは、住宅用の単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン及びテルル化カドミウムやセレン化インジウム銅等の無機系太陽電池が挙げられる。

【０００３】

しかしながら、これらの無機系太陽電池の欠点としては、例えば、シリコン系では、非常に純度の高いものが要求され、当然精製の工程は複雑でプロセス数が多く、製造コストが高いことが挙げられる。

【０００４】

その一方で、有機材料を使う太陽電池も多く提案されている。有機太陽電池としては、ｐ型有機半導体と仕事関数の小さい金属を接合させるショットキー型光電変換素子、ｐ型有機半導体とｎ型無機半導体、あるいはｐ型有機半導体と電子受容性有機化合物を接合させるヘテロ接合型光電変換素子等があり、利用される有機半導体は、クロロフィル、ペリレン等の合成色素や顔料、ポリアセチレン等の導電性高分子材料、またはそれらの複合材料等である。これらを真空蒸着法、キャスト法、またはディッピング法等により、薄膜化し電池材料が構成されている。有機材料は低コスト、大面積化が容易等の長所もあるが、変換効率は１％以下と低いものが多く、また耐久性も悪いという問題もあった。

【０００５】

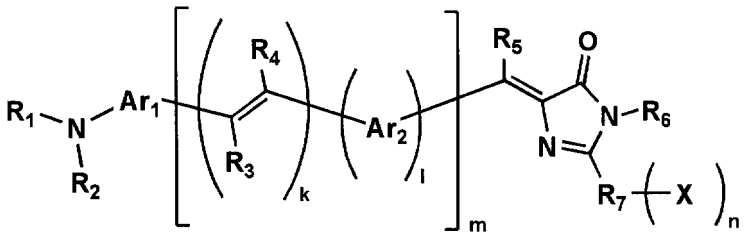
こうした状況の中で、良好な特性を示す太陽電池がスイスのグレッツェル博士らによって報告された（非特許文献１参照）。提案された電池は色素増感型太陽電池であり、ルテニウム錯体で分光増感された酸化チタン多孔質薄膜を作用電極とする湿式太陽電池である。この方式の利点は酸化チタン等の安価な金属化合物半導体を高純度まで精製する必要がないこと、従って安価で、さらに利用できる光は広い可視光領域にまでわたっており、可視光成分の多い太陽光を有効に電気へ変換できることである。

【０００６】

反面、資源的制約があるルテニウム錯体が使われているため、この太陽電池が実用化された場合に、ルテニウム錯体の供給が危ぶまれている。また、このルテニウム錯体は高価なことと、経時での安定性に問題があり、安価で安定な有機色素へ変更することができれば、この問題は解決できる。

【０００７】
この電池の色素としてローダニン骨格含有アミン構造を有する化合物を用いると光電変換効率が高い素子が得られることが開示されている（例えば、特許文献１参照）。しかし、これら化合物を用いた場合でも、ルテニウム錯体を用いた場合に比べ変換効率が低く、さらに光電変換効率が高い増感色素が求められている。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開２００５－１２３０３３号公報
【非特許文献】
【０００９】
【非特許文献１】Ｂ．Ｏ’Ｒｅｇａｎ，Ｍ．Ｇｒａｔｚｅｌ，Ｎａｔｕｒｅ，３５３，７３７（１９９１）
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【００１０】
本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、新規で光吸収波長が長く、光電変換効率が高い増感色素を用いた光電変換素子及び太陽電池を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。
【００１２】
１．対向する一対の電極間に、少なくとも増感色素を半導体に担持してなる半導体層及び電荷輸送層が設けられている色素増感型光電変換素子において、前記増感色素が下記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする光電変換素子。
【００１３】
【化１】

一般式(1)



【００１４】
（式中、Ar_1、Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_1、R_2は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、R_1、R_2、Ar_1は互いに連結して環状構造を形成してもよい。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。R_6は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。R_7はＸで置換した、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アミノ基、アリール基または複素環基を表し、これらの基は

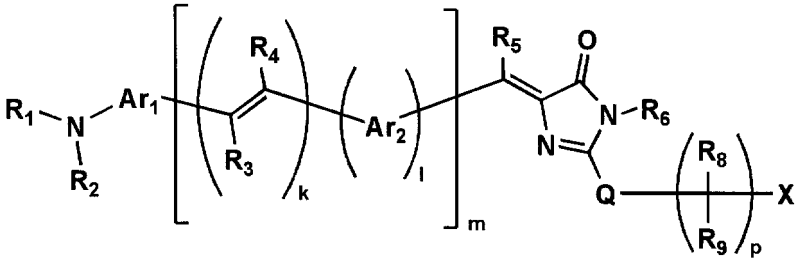
Ｘ以外の置換基を有していてもよい。Ｘは酸性基を表し、ｎは１以上の整数を表す。ｎ≧２の場合、Ｘは同じでも異なってもよい。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

２．前記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（２）で表される化合物であることを特徴とする前記１に記載の光電変換素子。

【００１５】

【化２】

一般式(2)



【００１６】

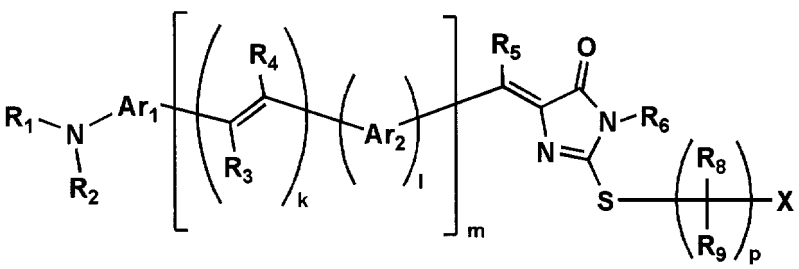
（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_6$は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Ｑは硫黄原子、酸素原子またはセレン原子を表す。Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

３．前記一般式（２）で表される化合物のＱが硫黄原子、すなわち下記一般式（３）で表される化合物であることを特徴とする前記２に記載の光電変換素子。

【００１７】

【化３】

一般式(3)



【００１８】

（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$

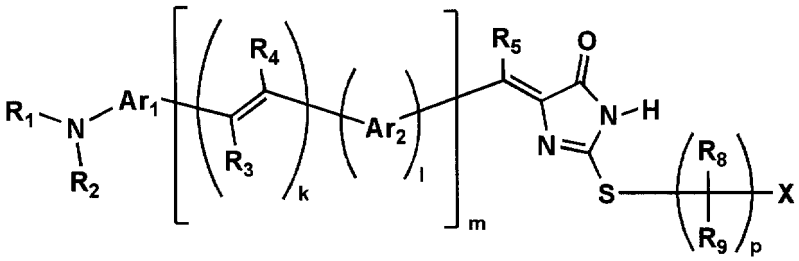
、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_6$は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

４．前記一般式（３）で表される化合物のＲ$_6$が水素原子、すなわち下記一般式（４）で表される化合物であることを特徴とする前記３に記載の光電変換素子。

【００１９】

【化４】

一般式(4)



【００２０】

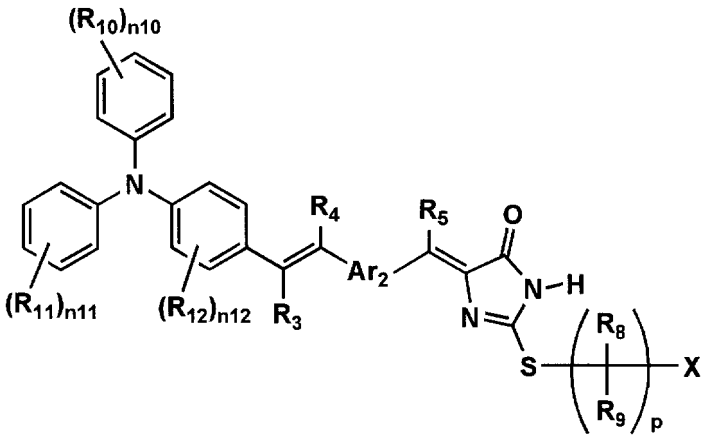
（式中、Ａｒ$_1$、Ａｒ$_2$は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。Ｒ$_1$、Ｒ$_2$は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ａｒ$_1$は互いに連結して環状構造を形成してもよい。Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ａｒ$_2$は同じでも異なってもよい。Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、Ｒ$_8$、Ｒ$_9$は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

５．前記一般式（４）で表される化合物が、下記一般式（５）で表される化合物であることを特徴とする前記４に記載の光電変換素子。

【００２１】

【化５】

一般式(5)



【００２２】

（式中、R_{10}、R_{11}、R_{12}は水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表し、ｎ１０、ｎ１１は１～５の整数、ｎ１２は１～４の整数を表す。ｎ１０、ｎ１１、ｎ１２≧２の場合、R_{10}、R_{11}、R_{12}は同じでも異なってもよい。Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。R_8、R_9は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、R_8、R_9は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。）

６．前記増感色素として、前記一般式（１）～（５）で表される化合物から選ばれた複数の化合物を含有することを特徴とする前記１～５のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【００２３】

７．前記半導体層を形成する半導体が酸化チタンであることを特徴とする前記１～６のいずれか１項に記載の光電変換素子。

【００２４】

８．前記１～７のいずれか１項に記載の光電変換素子を有することを特徴とする太陽電池。

【発明の効果】

【００２５】

本発明により、新規で光吸収波長が長く、光電変換効率が高い増感色素を用いた光電変換素子及び太陽電池を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】本発明に用いられる光電変換素子の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

前述のように、従来、トリフェニルアミン構造を有する化合物は光電変換効率が高い色素として知られているが、これらの色素は前述のルテニウム錯体色素に比べ変換効率が劣

り、さらなる改善が求められている。

【００２８】

本発明者らが検討した結果、モル吸光係数を大きくすれば幅広く光を取り込められることになり効率向上につながると推測された。そこで、モル吸光係数の大きな新しいタイプのトリフェニルアミン構造を有する化合物を検討したところ、これを用いた光電変換素子は光電変換効率が高いことが分かった。この新しい色素は、従来のトリフェニルアミン構造を有する化合物より、モル吸光係数が大きく、かつ光吸収波長が長いことから、効率よく長波長の光を取り入れることができ、光電変換効率が向上したものと推定している。また、この新しい色素は、イミダゾール環の４位に存在するカルボニル酸素原子のＬＵＭＯ電子密度が高い構造となっており、半導体への効率的な電子注入が実現しているためと推定している。

【００２９】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【００３０】

〔光電変換素子〕

本発明の光電変換素子について、図により説明する。

【００３１】

図１は、本発明の光電変換素子の一例を示す断面図である。

【００３２】

図１に示すように、基板１、１′、透明導電膜２、７、半導体３、増感色素４、電荷輸送層５、隔壁９等から構成されている。

【００３３】

本発明の光電変換素子は、透明導電膜２を付けた基板１（導電性支持体とも言う。）上に、半導体３の粒子を焼結して形成した空孔を有する半導体層を有し、その半導体表面に色素４を吸着させたものが用いられる。対向する一対の電極の内の一つの電極６としては、基板１′上に透明導電膜７が形成され、その上に白金８を蒸着したものが用いられ、両電極間には電荷輸送層として電解質５が充填されている。透明導電膜２及び７に端子を付けて光電流を取り出す。

【００３４】

本発明は、新規な増感色素、及びそれを用いた光電変換素子及び太陽電池に関するものである。

【００３５】

《一般式（１）で表される化合物》

以下に、前記一般式（１）で表される化合物について説明する。

【００３６】

一般式（１）において、Ar_1、Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_1、R_2は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、R_1、R_2、Ar_1は互いに連結して環状構造を形成してもよい。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。R_6は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。R_7はＸで置換した、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アミノ基、アリール基または複素環基を表し、これらの基はＸ以外の置換基を有していてもよい。Ｘは酸性基を表し、ｎは１以上の整数を表す。ｎ≧２の場合、Ｘは同じでも異なってもよい。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。

【００３７】

Ar_1、Ar_2で表されるアリーレン基としては、フェニレン基、トリレン基等が挙げられ、複素環基としては、フラニル基、チエニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、モルホニル基等が挙げられる。

【００３８】

R_1、R_2で表されるアルキル基としては、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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられ、アルケニル基としては、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－ブテニル基、アリル基等が挙げられ、アルキニル基としては、プロパルギル基、３－ペンチニル基等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられ、複素環基としては、フラニル基、チエニル基、イミダゾリル基、チアゾリル基、モルホニル基等が挙げられる。

【００３９】

R_3、R_4、R_5で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられ、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、アミノ基としては、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、シクロポエンチルアミノ基等が挙げられる。

【００４０】

R_7で表されるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられ、アルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、ｔｅｒｔ－ブチルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられ、アルキルセレノ基としては、メチルセレノ基、エチルセレノ基、プロピルセレノ基、ブチルセレノ基、ヘキシルセレノ基等が挙げられ、アミノ基としては、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等が挙げられ、上記アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アミノ基、アリール基、複素環基にＸが置換する。

【００４１】

R_3～R_7で表される置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、複素環基としては、R_1、R_2で挙げた基と同義である。

【００４２】

Ｘは酸性基を表し、酸性基としては、カルボキシル基、スルホ基、スルフィノ基、スルフィニル基、ホスホリル基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホニル基、スルホニル基、及び、それらの塩等が挙げられ、カルボキシル基、スルホニル基が好ましい。

【００４３】

置換基としては、アルキル基（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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基）、アルケニル基（例えば、ビニル基、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－ブテニル基、アリル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等）、水酸基、アミノ基、チオール基、シアノ基、ハロゲン原子（例えば、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）または複素環基（例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホリル基、オキサゾリジル基、２－テトラヒドロフラニル基、２－テトラヒドロチエニル基、２－テトラヒドロピラニル基、３－テトラヒドロピラニル基等）が挙げられる。また、これらの置換基は複数が互いに結合して環を形成していてもよい。

【００４４】

《一般式（２）で表される化合物》

前記一般式（１）で表される化合物の中で、前記一般式（２）で表される化合物は、光電変換効率が高く好ましい。

【００４５】

一般式（２）において、Ar_1、Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_1、R_2は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、R_1、R_2、Ar_1は互いに連結して環状構造を形成してもよい。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。R_6は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。Ｑは硫黄原子、酸素原子またはセレン原子を表す。R_8、R_9は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、R_8、R_9は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。

【００４６】

R_8、R_9で表されるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等が挙げられ、置換または未置換のアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アミノ基または複素環基としては、一般式（１）におけるR_3で表されるアルキル基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アミノ基または複素環基と同義である。

【００４７】

一般式（２）において、Ar_1、Ar_2、R_1～R_6、Ｘは、一般式（１）におけるAr_1、Ar_2、R_1～R_6、Ｘと同義である。

【００４８】

《一般式（３）で表される化合物》

前記一般式（２）で表される化合物のＱが硫黄原子、すなわち前記一般式（３）で表される化合物は、光電変換効率が高く好ましい。

【００４９】

一般式（３）において、Ar_1、Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_1、R_2は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、R_1、R_2、Ar_1は互いに連結して環状構造を形成してもよい。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。R_6は水素原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表す。R_8、R_9は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、R_8、R_9は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。

【００５０】

一般式（３）において、Ar_1、Ar_2、R_1～R_6、R_8、R_9、Ｘは、一般式（２）における、Ar_1、Ar_2、R_1～R_6、R_8、R_9、Ｘと同義である。

【００５１】

《一般式（４）で表される化合物》

前記一般式（３）で表される化合物のR_6が水素原子、すなわち前記一般式（４）で表される化合物は、光電変換効率が高く好ましい。

【００５２】
一般式（４）において、Ar_1、Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_1、R_2は置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基または複素環基を表し、R_1、R_2、Ar_1は互いに連結して環状構造を形成してもよい。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。ｋ、ｌは０以上の整数を表し、ｋ＋ｌ≧１である。ｋ、ｌ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。ｍは１以上の整数を表し、ｍ≧２の場合、R_3、R_4、Ar_2は同じでも異なってもよい。R_8、R_9は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、R_8、R_9は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。

【００５３】
一般式（４）において、Ar_1、Ar_2、R_1～R_5、R_8、R_9、Ｘは、一般式（３）におけるAr_1、Ar_2、R_1～R_5、R_8、R_9、Ｘと同義である。

【００５４】
《一般式（５）で表される化合物》
前記一般式（４）で表される化合物が、前記一般式（５）で表される化合物であることが好ましい。

【００５５】
一般式（５）において、R_{10}、R_{11}、R_{12}は水素原子、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルセレノ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表し、ｎ１０、ｎ１１は１～５の整数、ｎ１２は１～４の整数を表す。ｎ１０、ｎ１１、ｎ１２≧の場合、R_{10}、R_{11}、R_{12}は同じでも異なってもよい。Ar_2は置換または未置換のアリーレン基または複素環基を表す。R_3、R_4、R_5は水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基を表す。R_8、R_9は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、チオール基、シアノ基、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基、複素環基を表し、互いに連結して環状構造を形成してもよい。ｐは０以上の整数であり、ｐ≧２の場合、R_8、R_9は同じでも異なってもよい。Ｘは酸性基を表す。炭素－炭素二重結合は、シス体、トランス体のどちらでもよい。

【００５６】
R_{10}、R_{11}、R_{12}で表されるアルキルチオ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ブチルチオ基、ｔｅｒｔ－ブチルチオ基、ヘキシルチオ基等が挙げられ、アルキルセレノ基としては、メチルセレノ基、エチルセレノ基、プロピルセレノ基、ブチルセレノ基、ヘキシルセレノ基等が挙げられる。

【００５７】
R_{10}、R_{11}、R_{12}で表される、ハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリール基、アミノ基または複素環基は、一般式（１）におけるR_3で表されるハロゲン原子、置換または未置換のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アミノ基または複素環基と同義である。

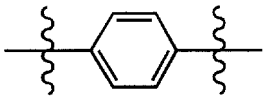
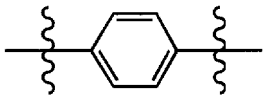
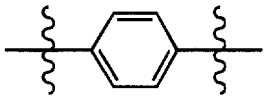
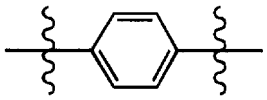
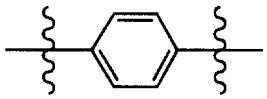
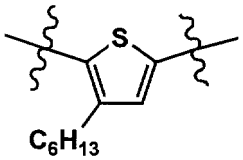
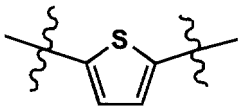
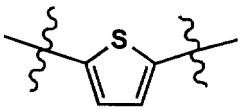
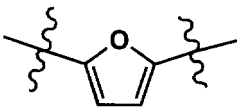
【００５８】
一般式（５）において、Ar_2、R_3～R_5、R_8、R_9、Ｘは、一般式（４）におけるAr_2、R_3～R_5、R_8、R_9、Ｘと同義である。

【００５９】
一般式（１）～（５）で表される化合物の具体例を下記に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。この表で、部分構造の波線が付いている部分は、一般式で結合し

ている結合部分を表す。

【００６０】

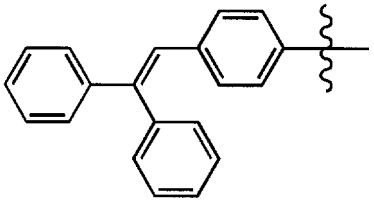
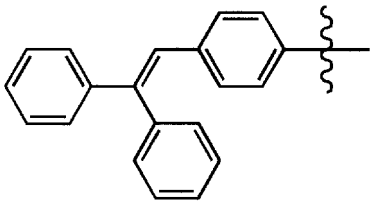
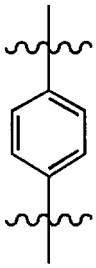
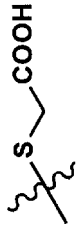
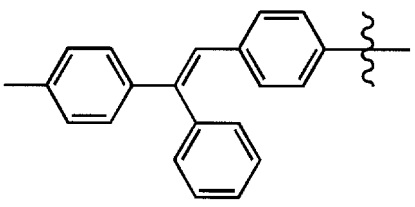
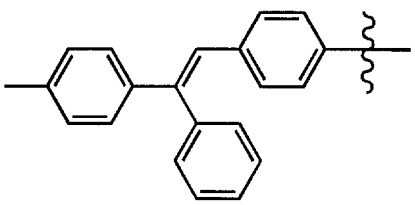
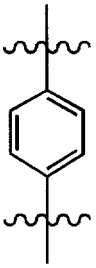
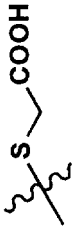
【化６】

	R_3	R_4	k	Ar_2	l	m
Z1	H	H	1		1	1
Z2	H	H	1		1	2
Z3	H	H	1		1	3
Z4	H	H	2		1	1
Z5	H	Br	1		1	1
Z6	Me	H	1	—	0	1
Z7	—	—	0		1	4
Z8	—	—	0		1	1
Z9	H	CN	1		2	1
Z10	H	H	1		1	1

 は結合位置を示す

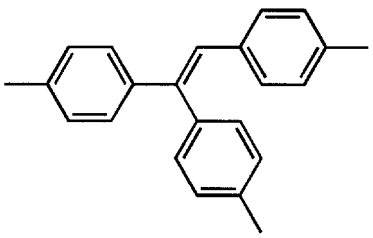
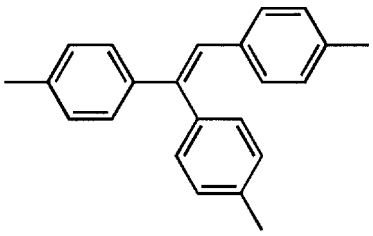
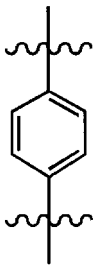
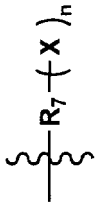
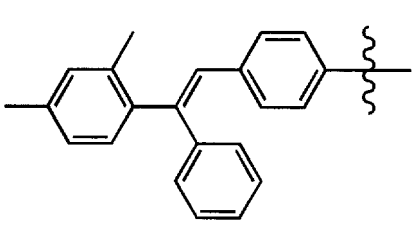
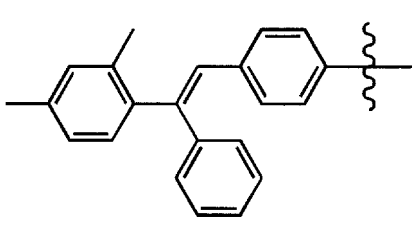
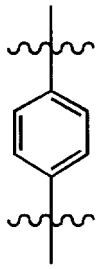
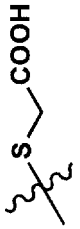
【００６１】

【化７】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7-(X)_n$
1				Z1	H	H	
2				Z1	H	H	

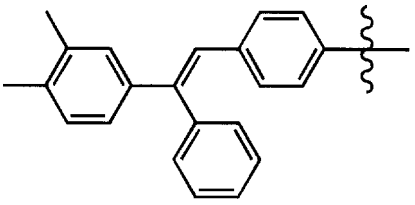
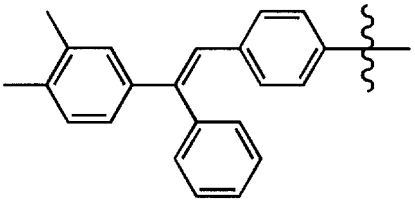
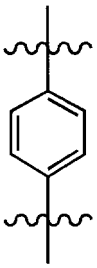
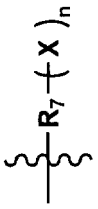
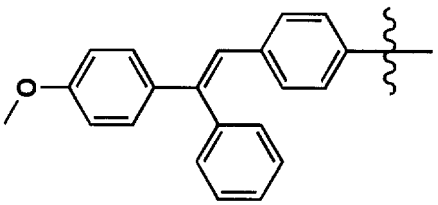
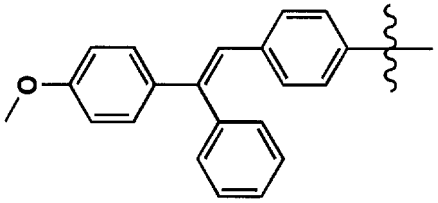
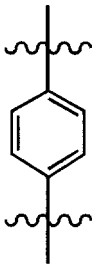
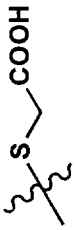
【００６２】

【化８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7-(X)_n$
3				Z1	H	H	
4				Z1	H	H	

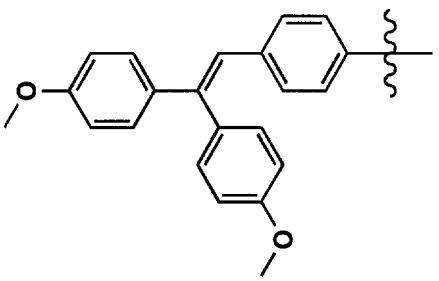
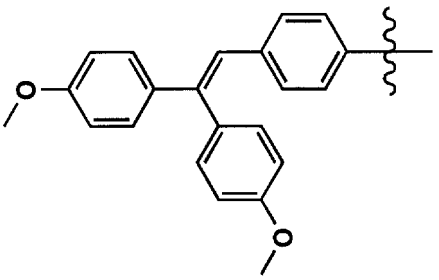
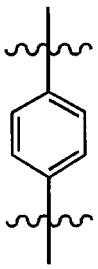
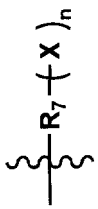
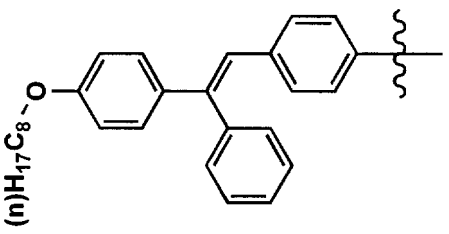
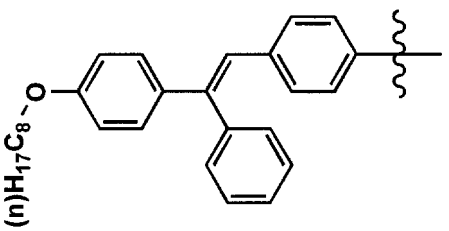
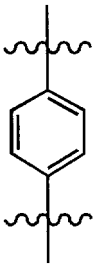
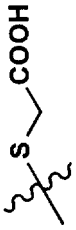
【００６３】

【化９】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
5				Z1	H	H	
6				Z1	H	H	

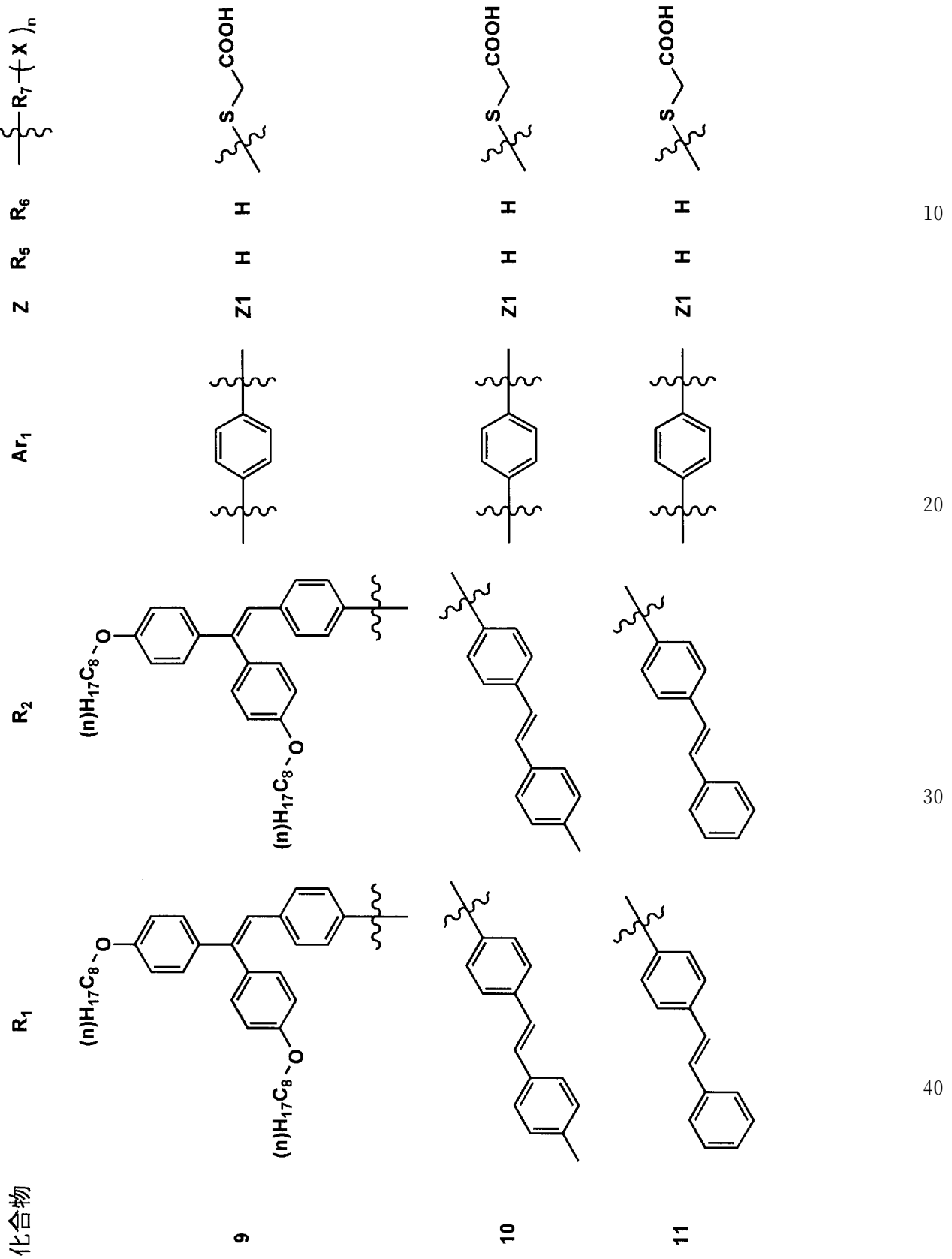
【００６４】

【化１０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
7				Z1	H	H	
8				Z1	H	H	

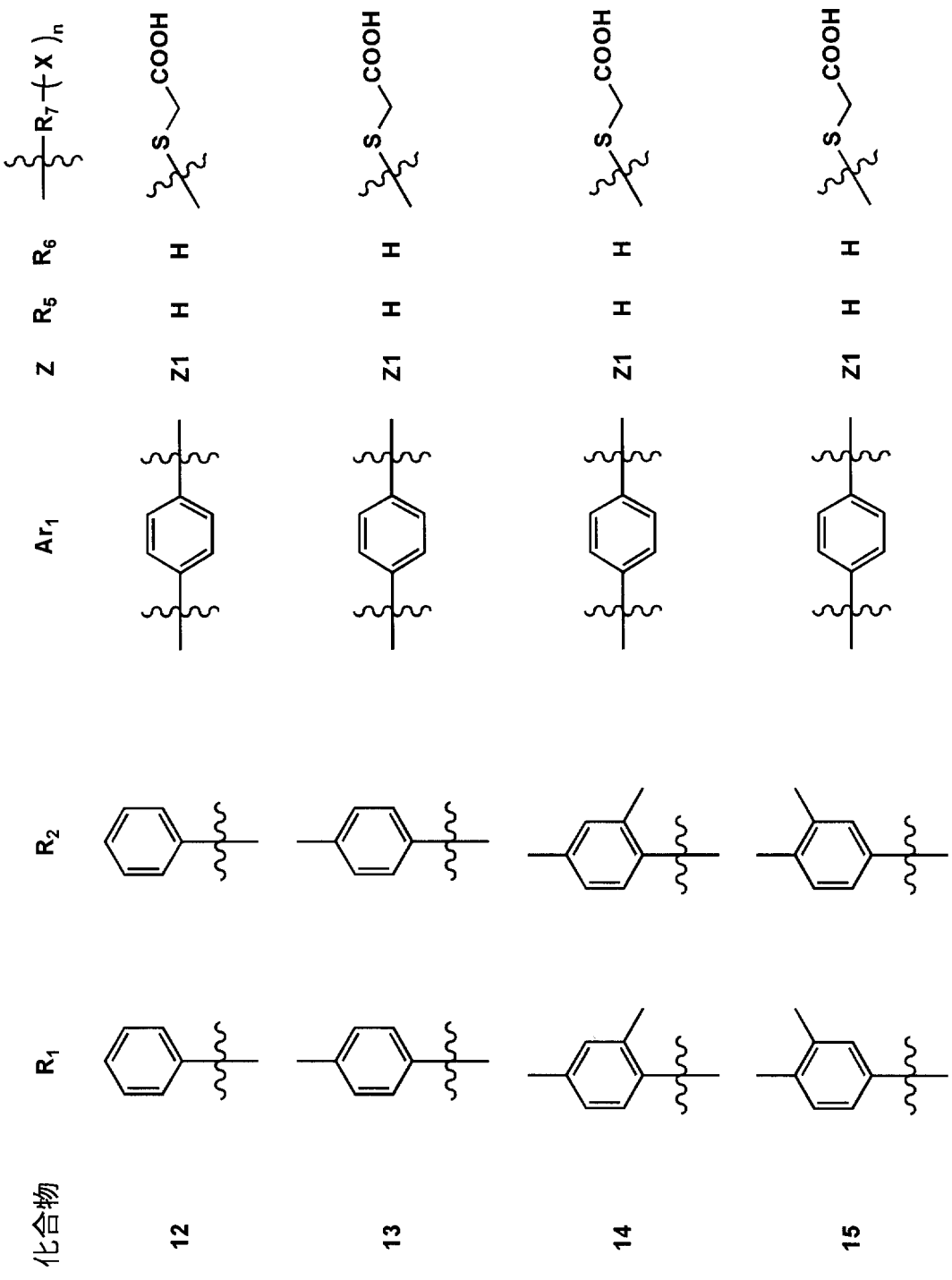
【００６５】

【化１１】



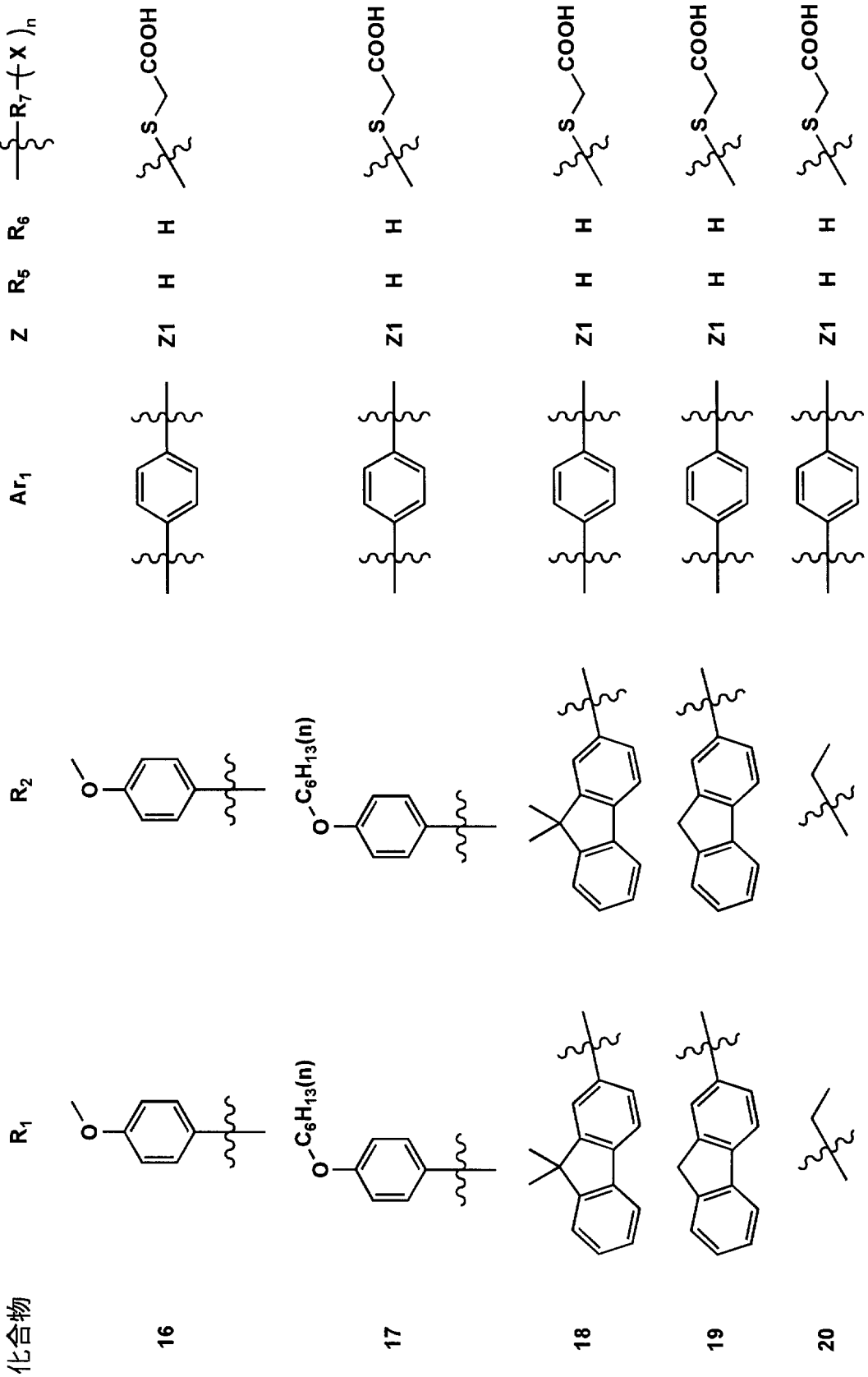
【００６６】

【化１２】



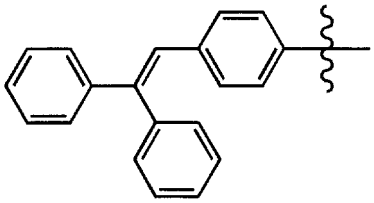
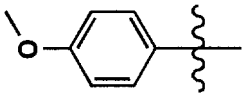
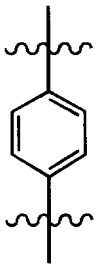
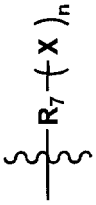
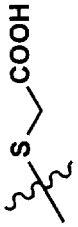
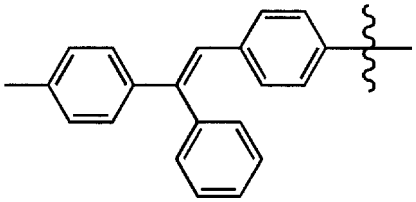
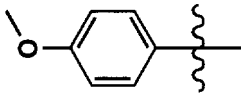
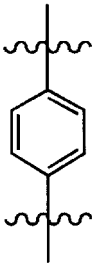
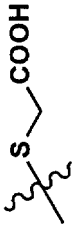
【００６７】

【化１３】



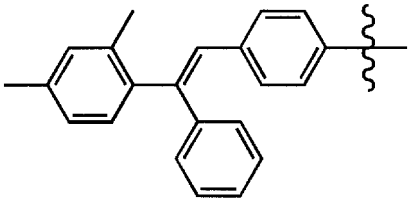
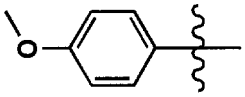
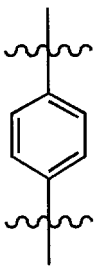
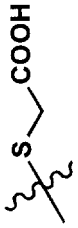
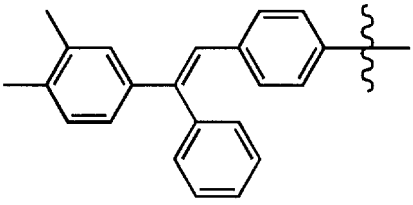
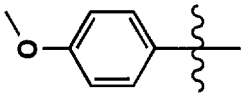
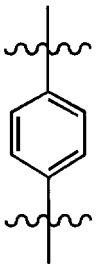
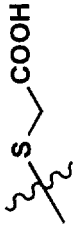
【００６８】

【化１４】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
21				Z1	H	H	 
22				Z1	H	H	

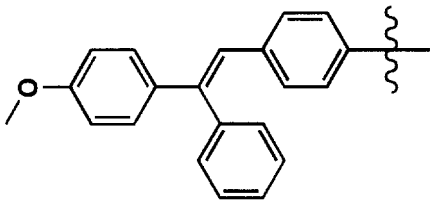
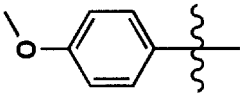
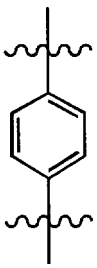
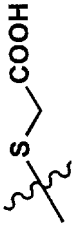
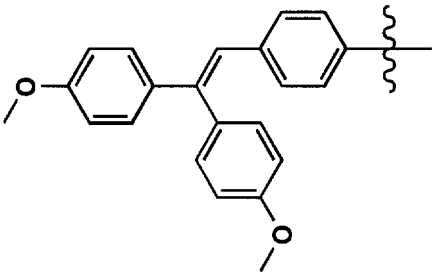
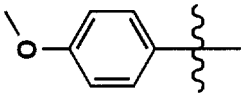
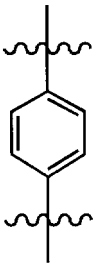
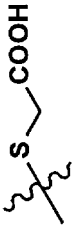
【００６９】

【化１５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
23				Z1	H	H	
24				Z1	H	H	

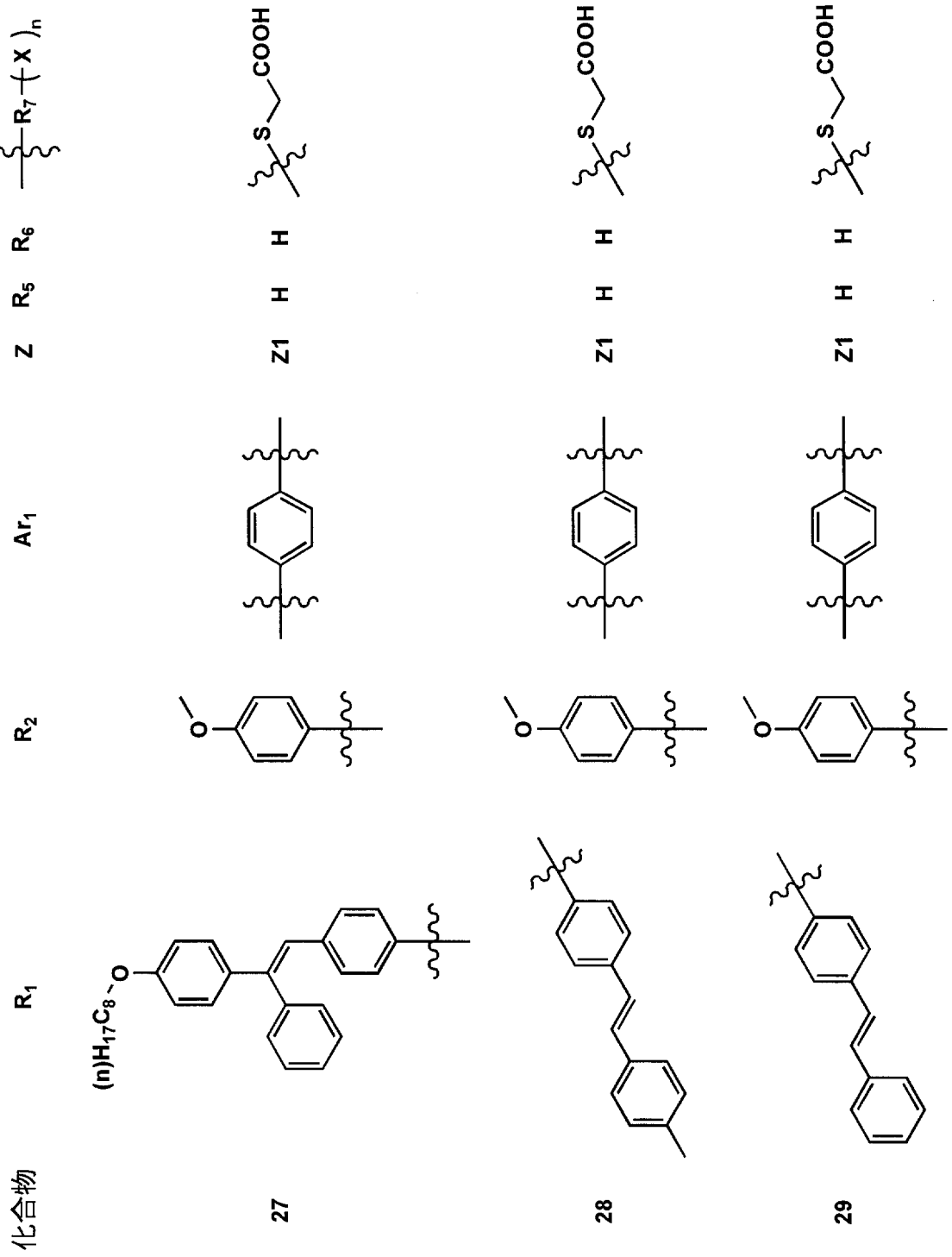
【００７０】

【化１６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
25				Z1	H	H	
26				Z1	H	H	

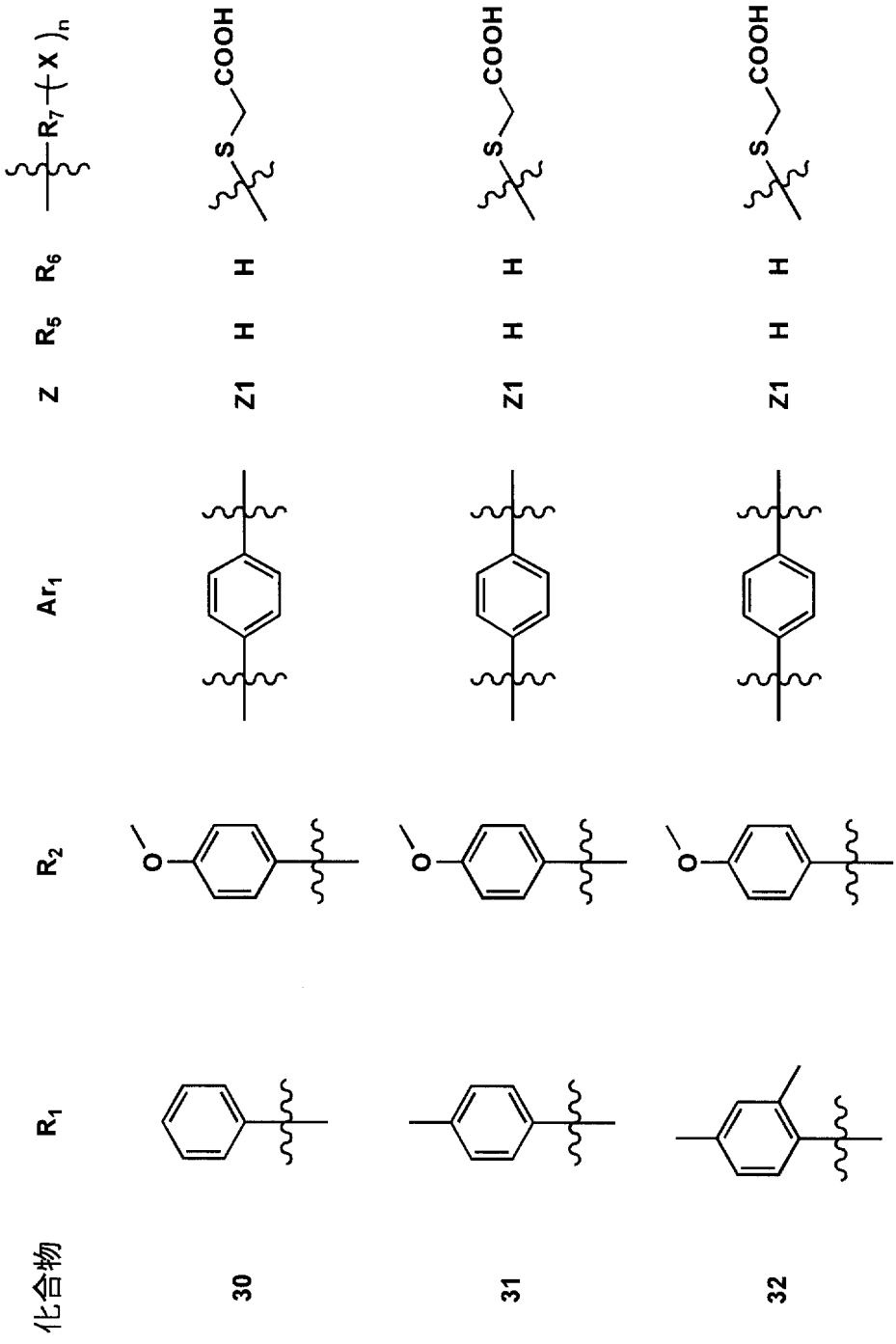
【００７１】

【化１７】



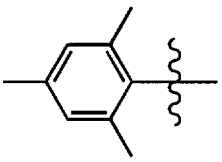
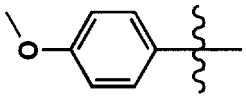
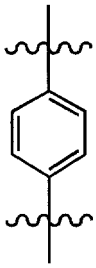
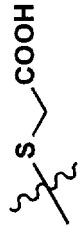
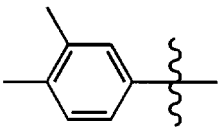
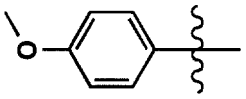
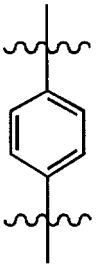
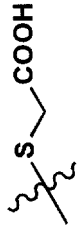
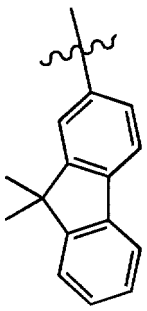
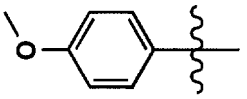
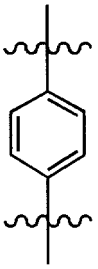
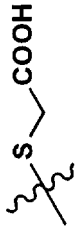
【００７２】

【化１８】



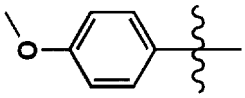
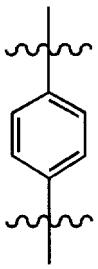
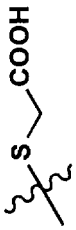
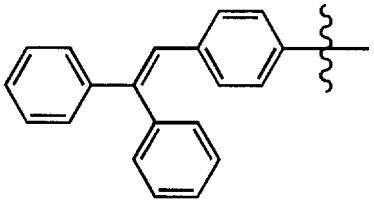
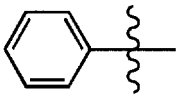
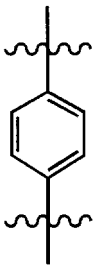
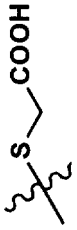
【００７３】

【化１９】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
33				Z1	H	H	
34				Z1	H	H	
35				Z1	H	H	

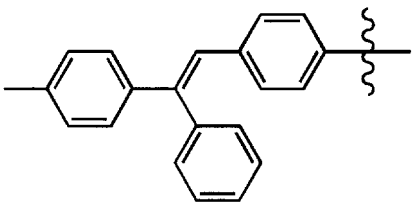
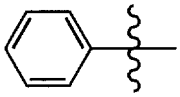
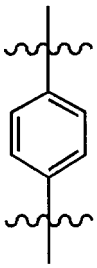
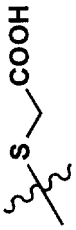
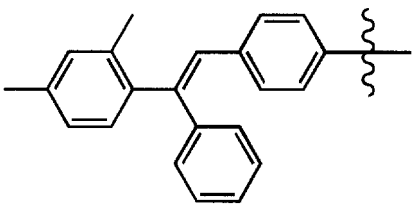
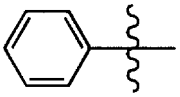
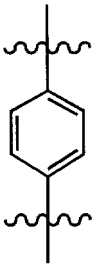
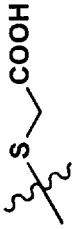
【００７４】

【化２０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
36				Z1	H	H	
37				Z1	H	H	

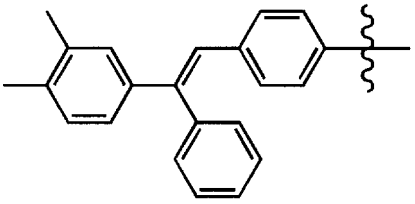
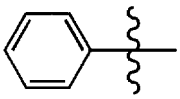
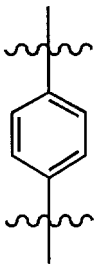
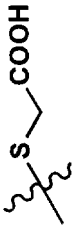
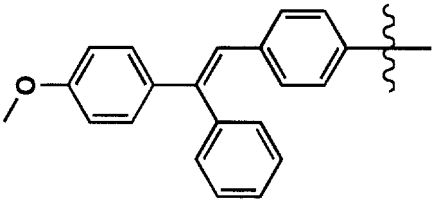
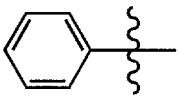
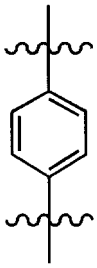
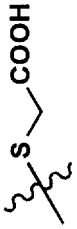
【００７５】

【化２１】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
38				Z1	H	H	
39				Z1	H	H	

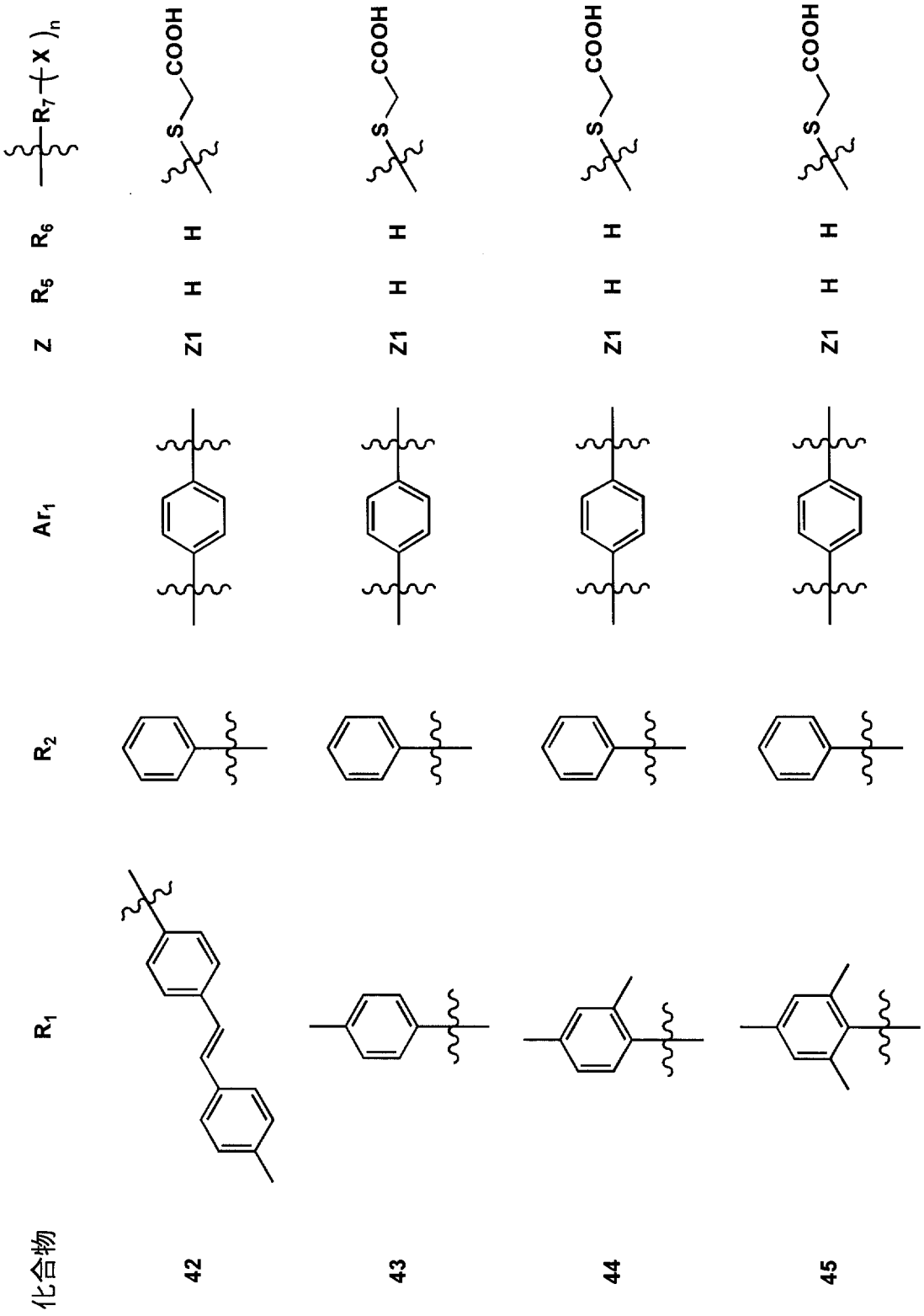
【００７６】

【化２２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
40				Z1	H	H	
41				Z1	H	H	

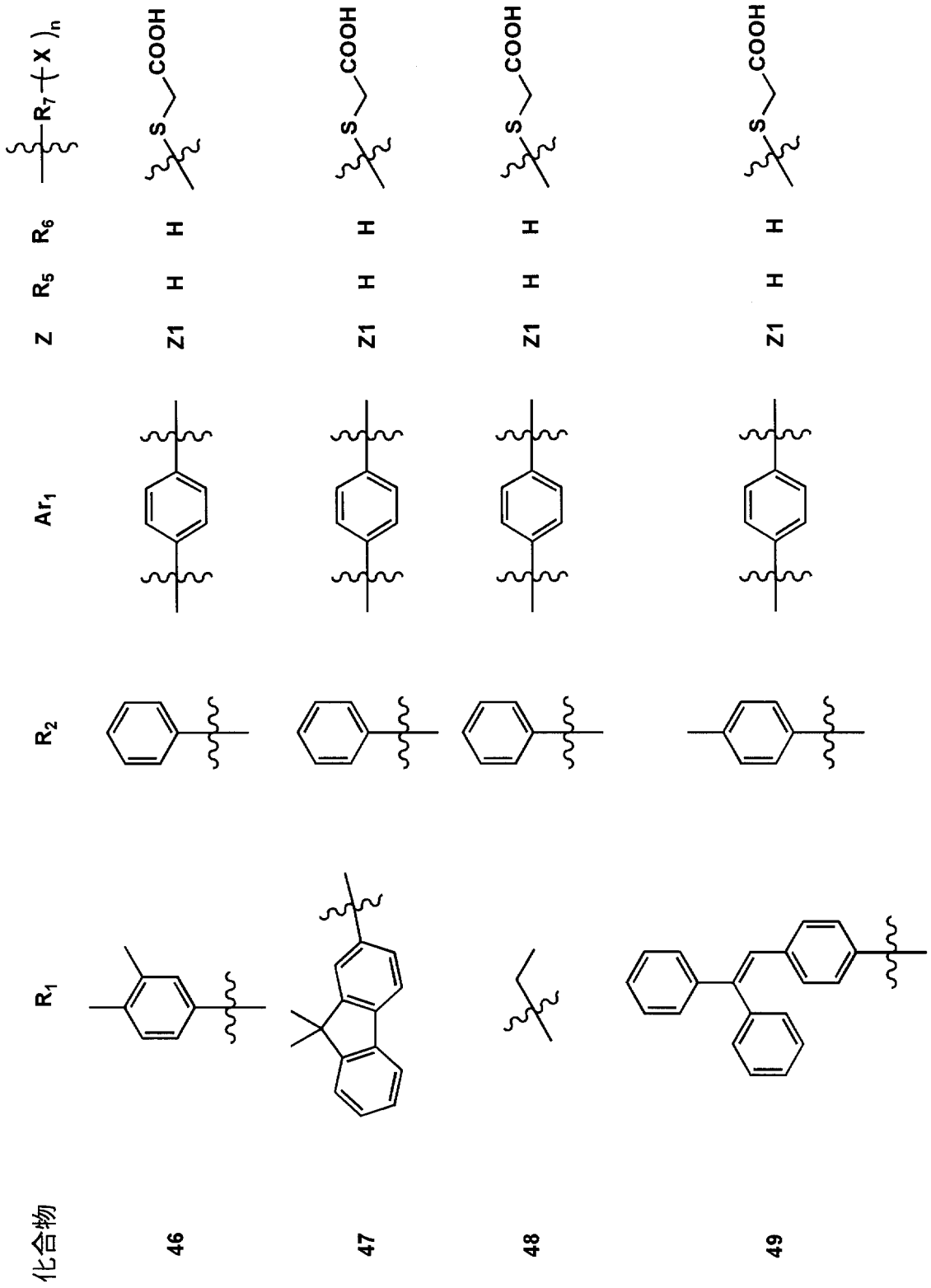
【００７７】

【化２３】



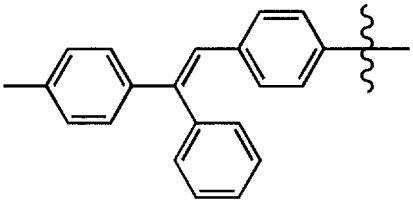
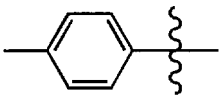
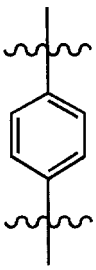
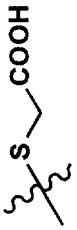
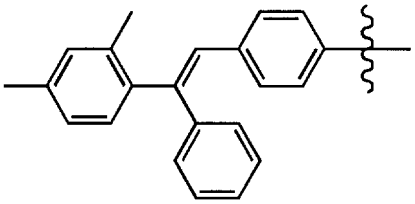
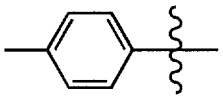
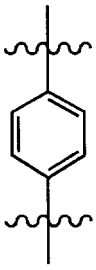
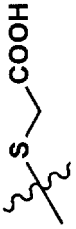
【００７８】

【化２４】



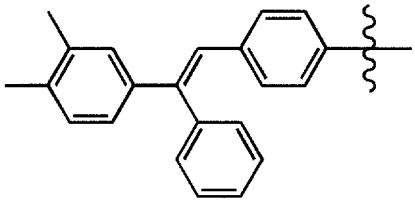
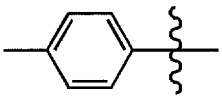
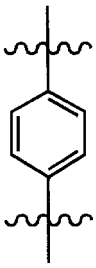
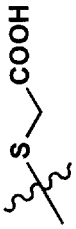
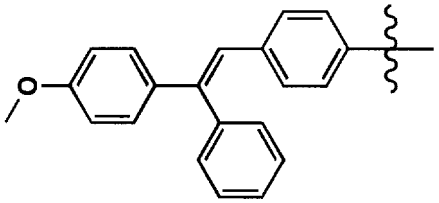
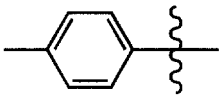
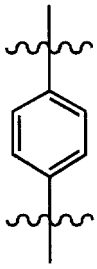
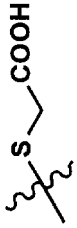
【００７９】

【化２５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
50				Z1	H	H	
51				Z1	H	H	

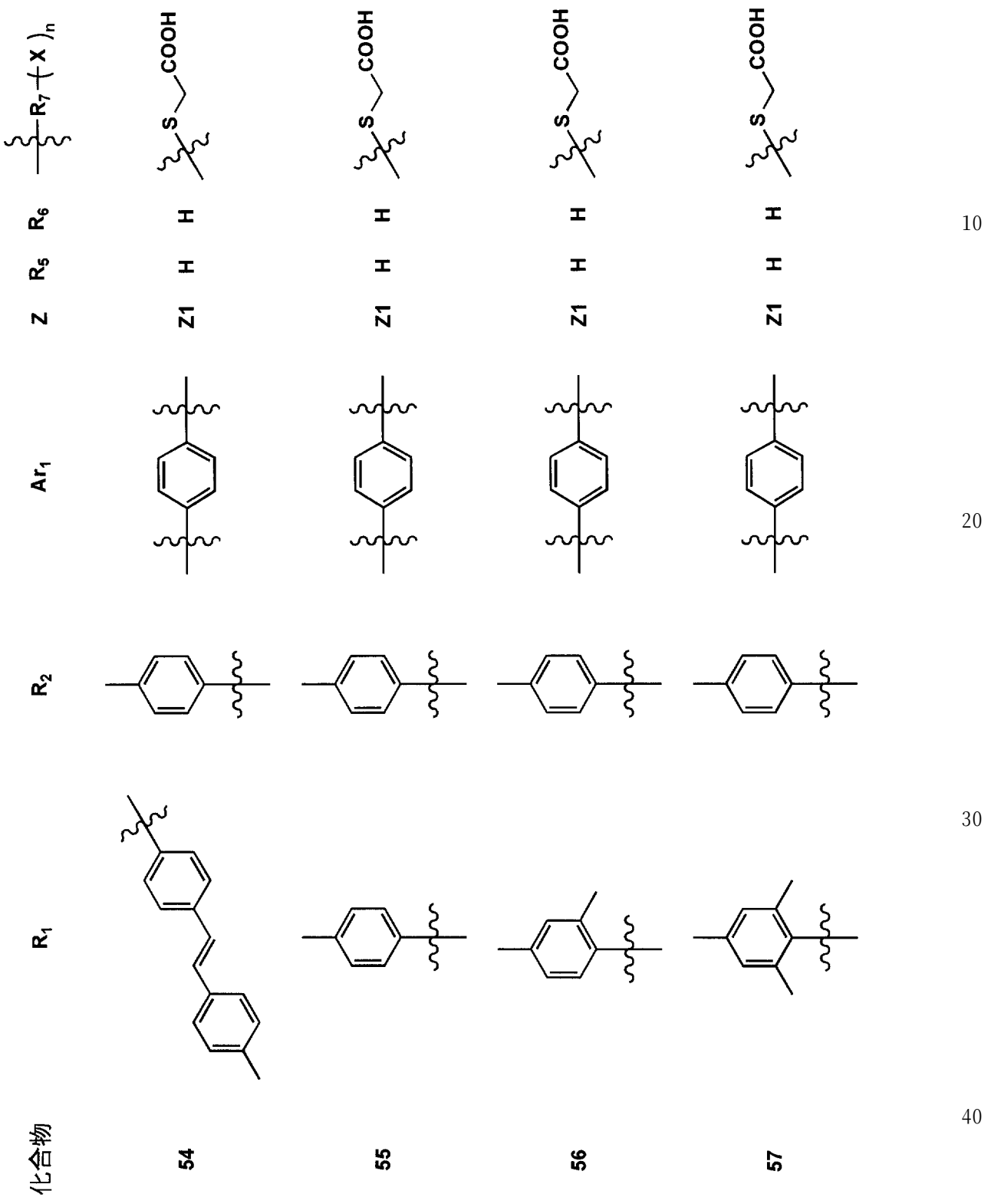
【００８０】

【化２６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
52				Z1	H	H	
53				Z1	H	H	

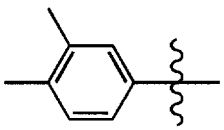
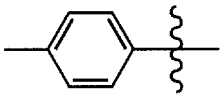
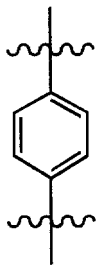
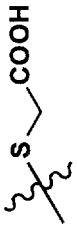
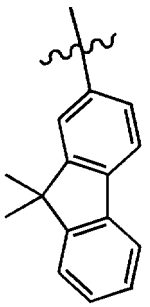
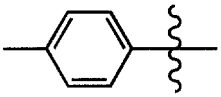
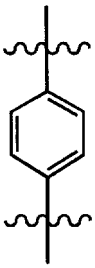
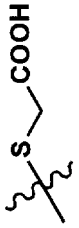
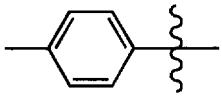
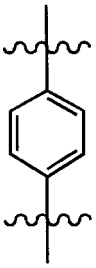
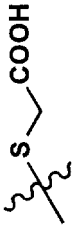
【００８１】

【化２７】



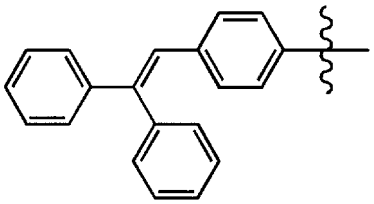
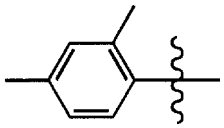
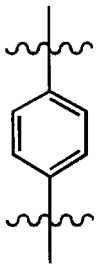
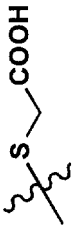
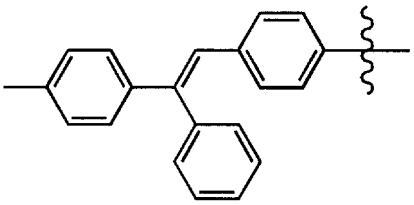
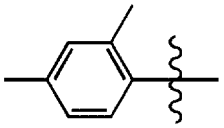
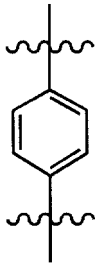
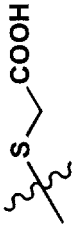
【００８２】

【化２８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
58				Z1	H	H	
59				Z1	H	H	
60				Z1	H	H	

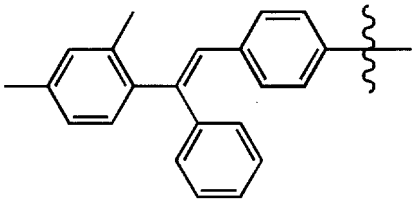
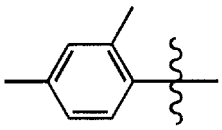
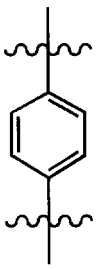
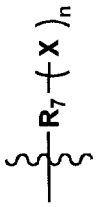
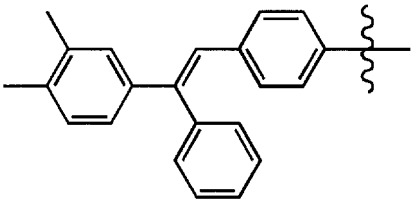
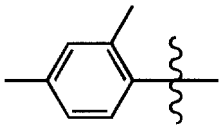
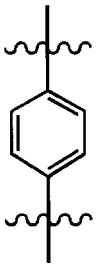
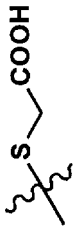
【００８３】

【化２９】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
61				Z1	H	H	
62				Z1	H	H	

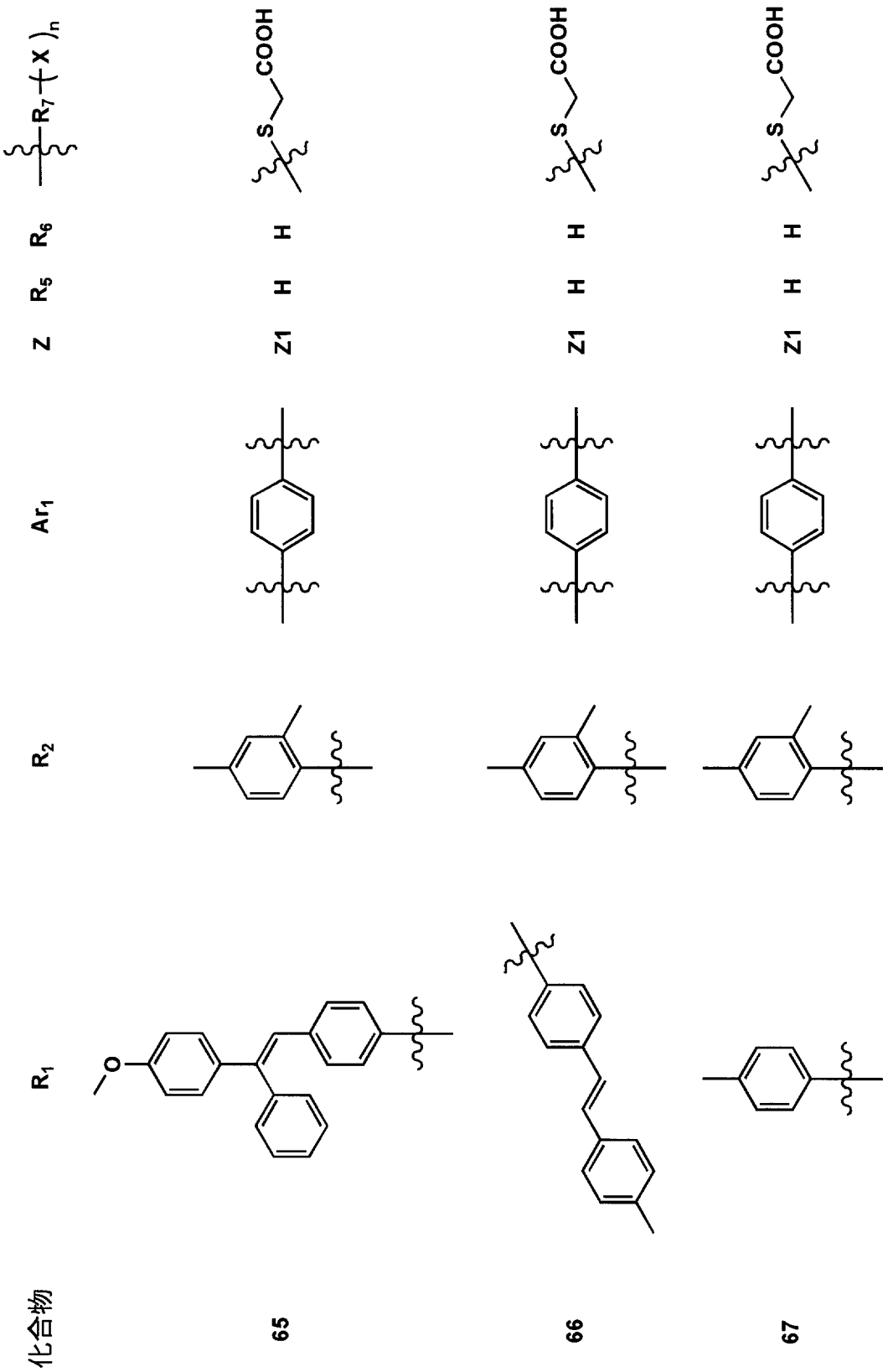
【００８４】

【化３０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
63				Z1	H	H	
64				Z1	H	H	

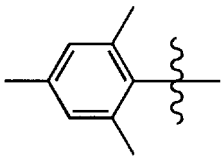
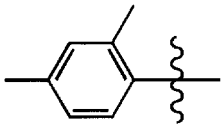
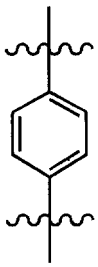
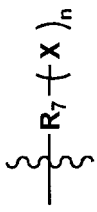
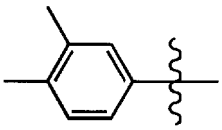
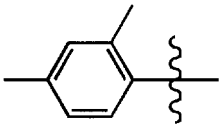
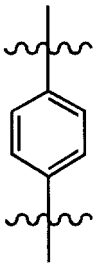
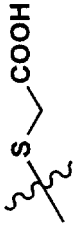
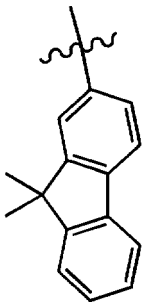
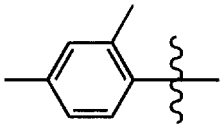
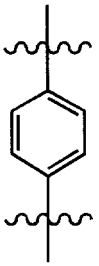
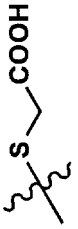
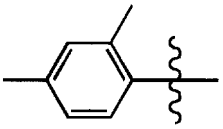
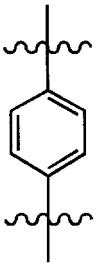
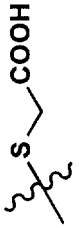
【００８５】

【化３１】



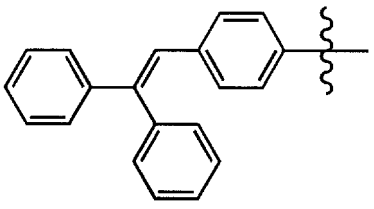
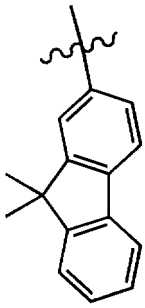
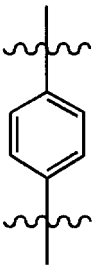
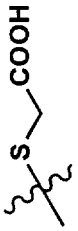
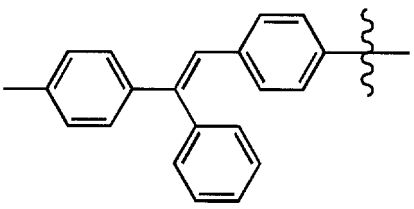
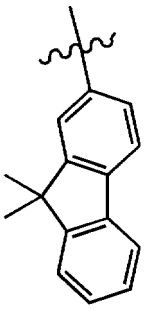
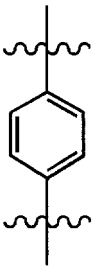
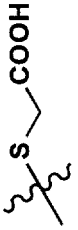
【００８６】

【化３２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
68				Z1	H	H	
69				Z1	H	H	
70				Z1	H	H	
71				Z1	H	H	

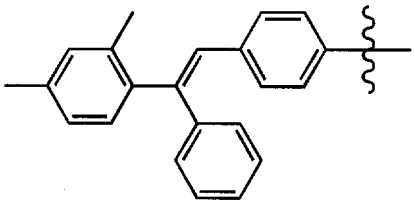
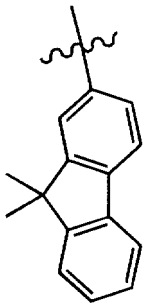
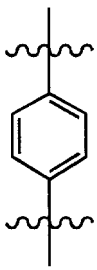
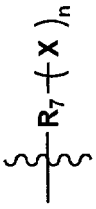
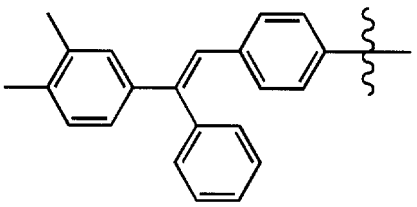
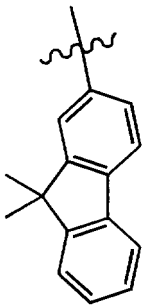
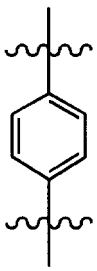
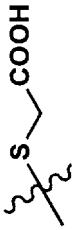
【００８７】

【化３３】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
72				Z1	H	H	
73				Z1	H	H	

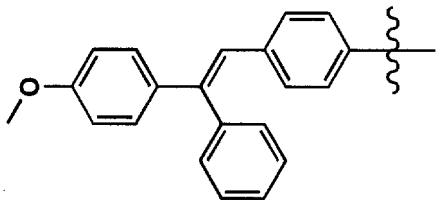
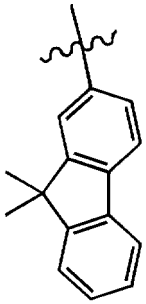
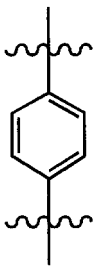
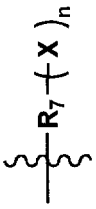
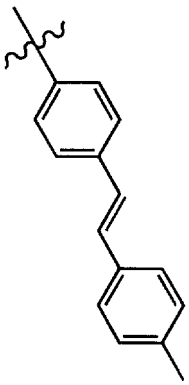
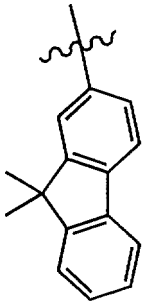
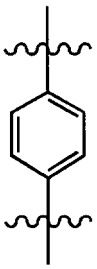
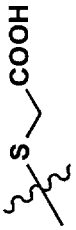
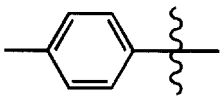
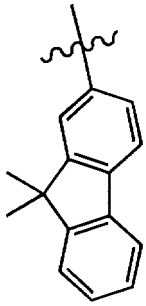
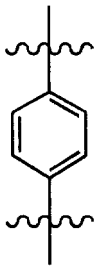
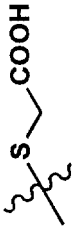
【００８８】

【化３４】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
74				Z1	H	H	
75				Z1	H	H	

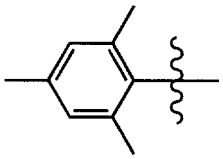
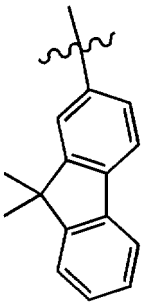
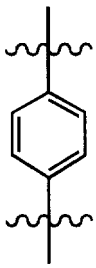
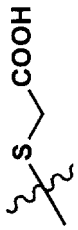
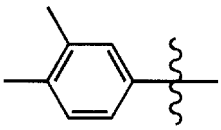
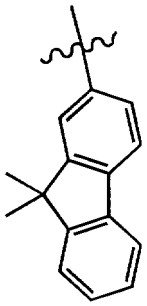
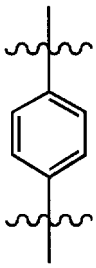
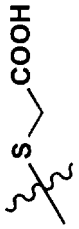
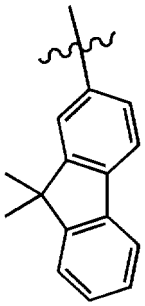
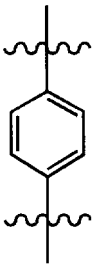
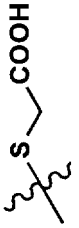
【００８９】

【化３５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
76				Z1	H	H	
77				Z1	H	H	
78				Z1	H	H	

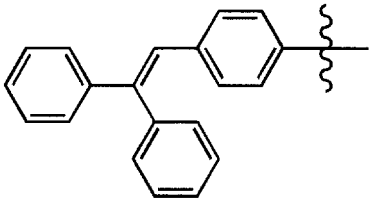
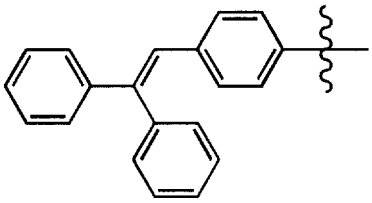
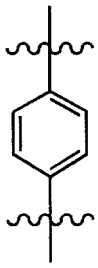
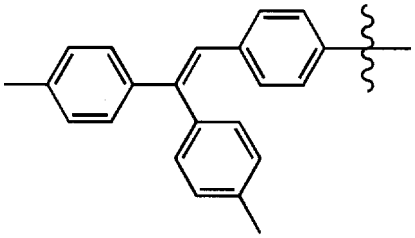
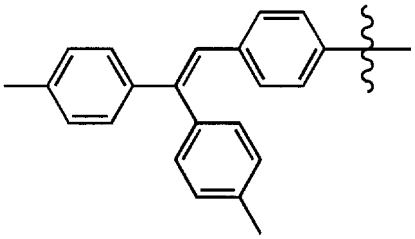
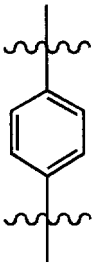
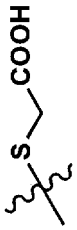
【００９０】

【化３６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
79				Z1	H	H	
80				Z1	H	H	
81				Z1	H	H	

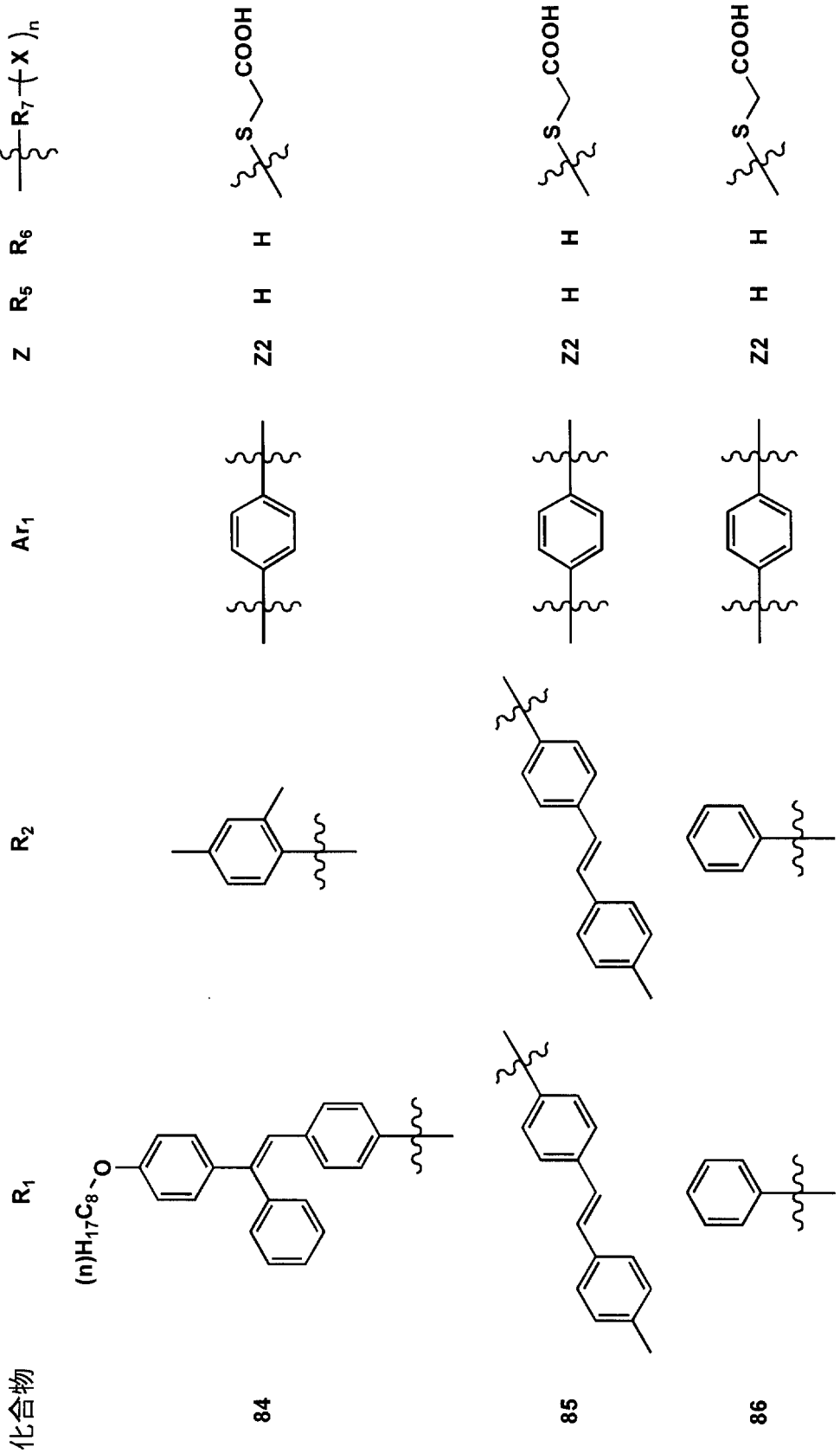
【００９１】

【化３７】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
82				Z2	H	H	
83				Z2	H	H	

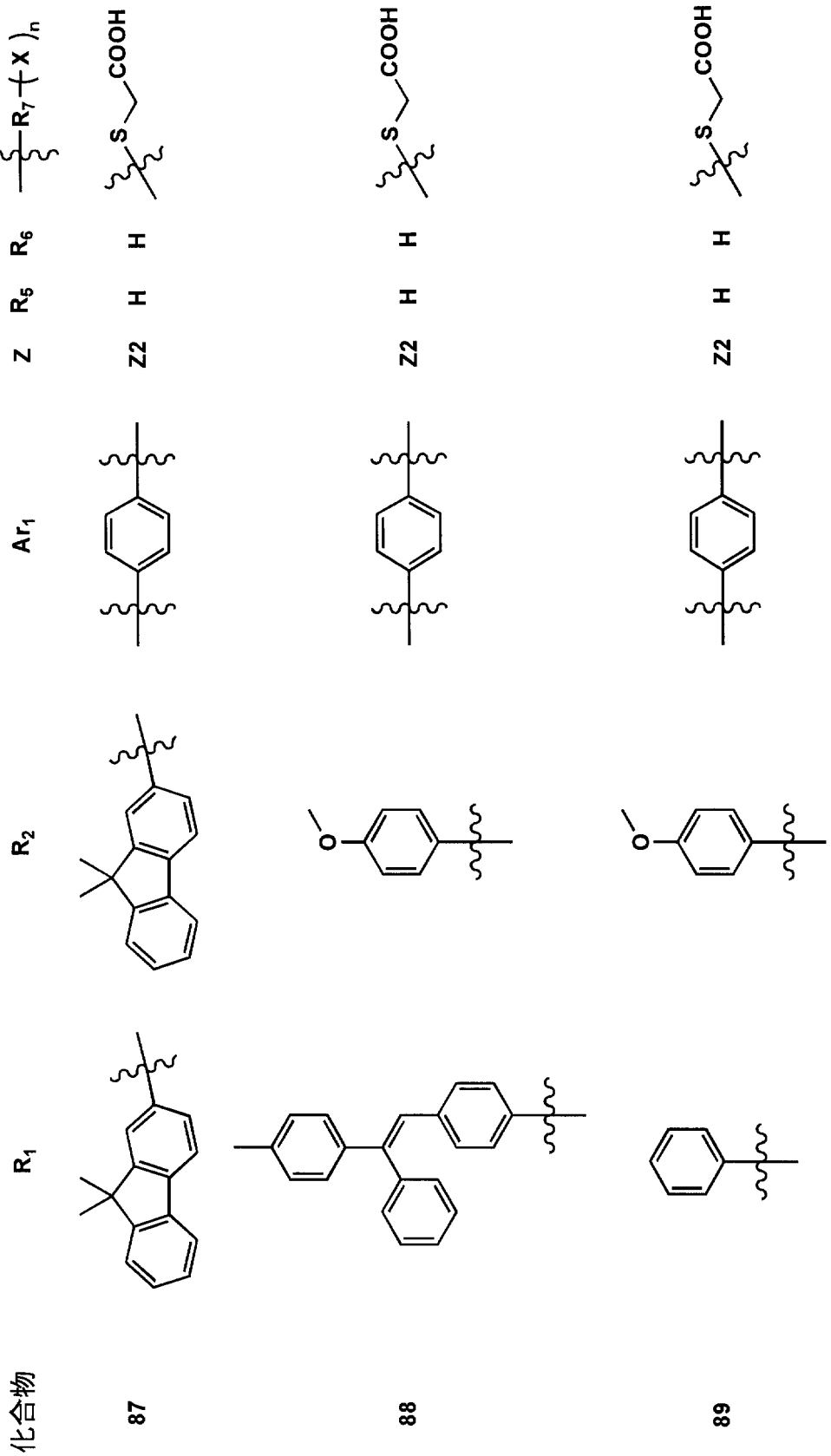
【００９２】

【化３８】



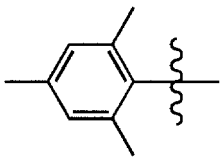
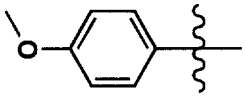
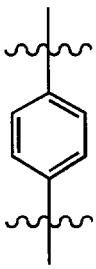
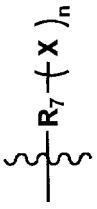
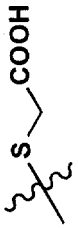
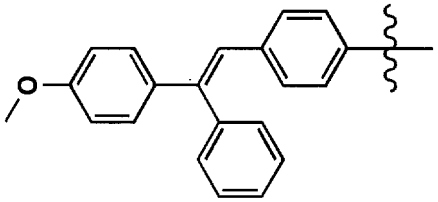
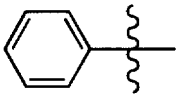
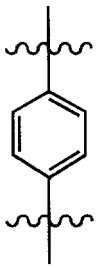
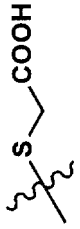
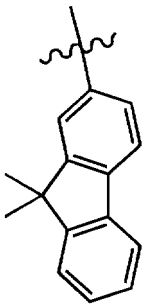
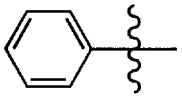
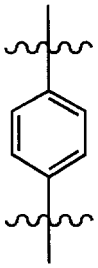
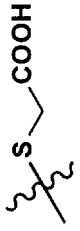
【００９３】

【化３９】



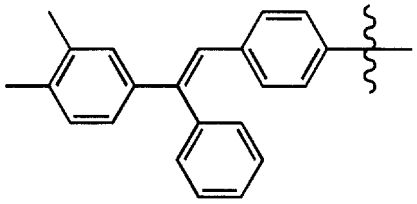
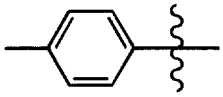
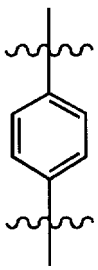
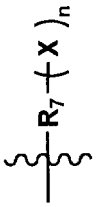
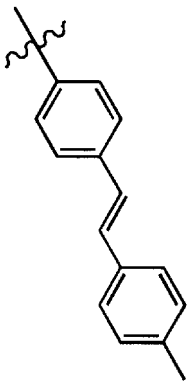
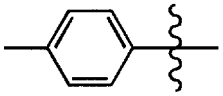
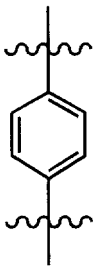
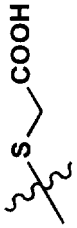
【００９４】

【化４０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
90				Z2	H	H	 
91				Z2	H	H	
92				Z2	H	H	

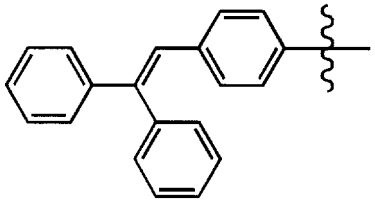
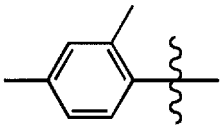
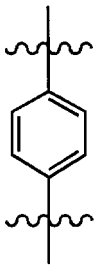
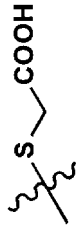
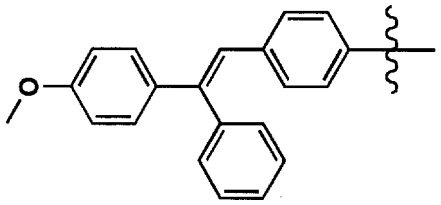
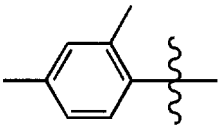
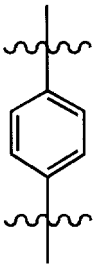
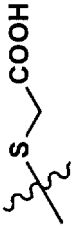
【００９５】

【化４１】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
93				Z2	H	H	
94				Z2	H	H	

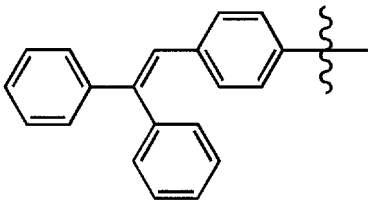
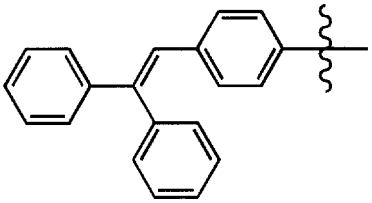
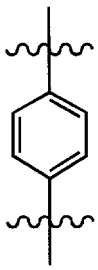
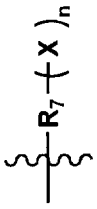
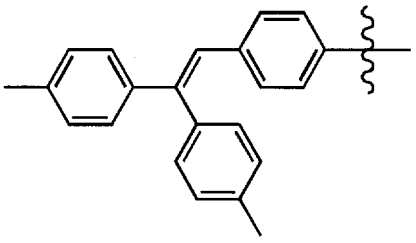
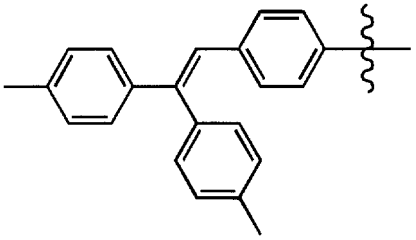
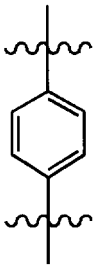
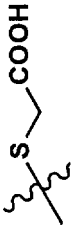
【００９６】

【化４２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
95				Z2	H	H	
96				Z2	H	H	

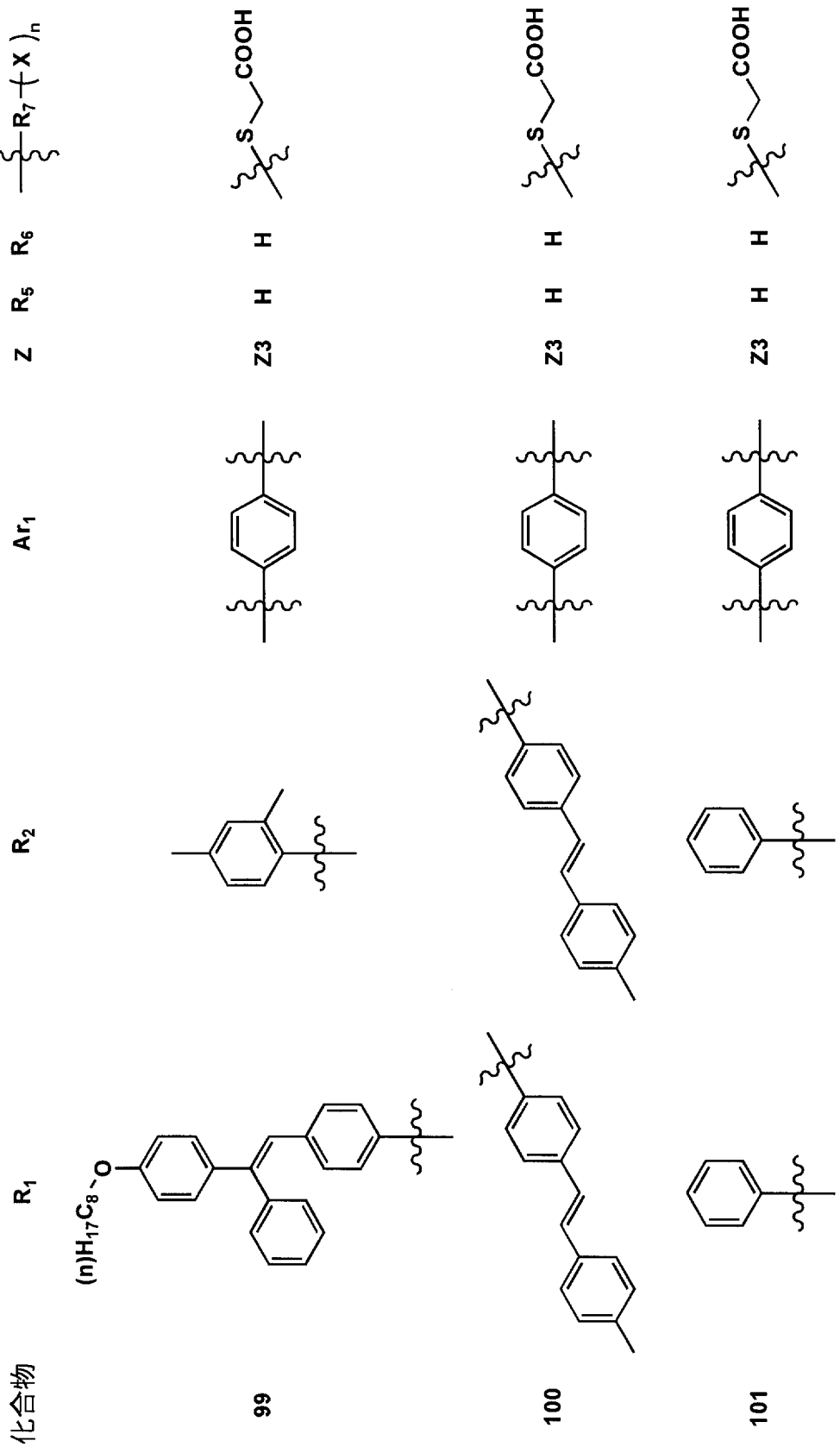
【００９７】

【化４３】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
97				Z3	H	H	
98				Z3	H	H	

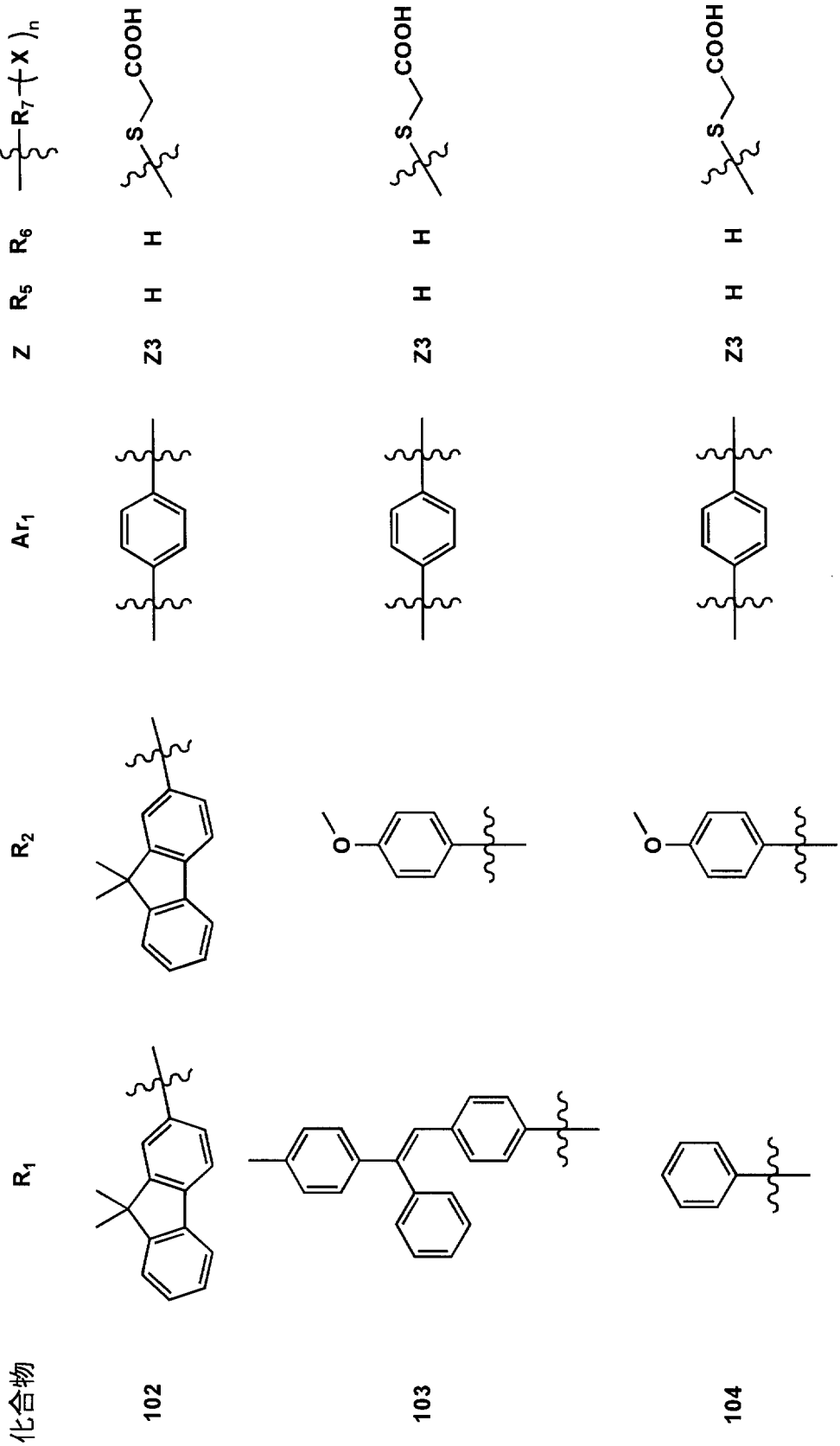
【００９８】

【化４４】



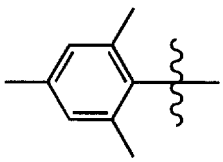
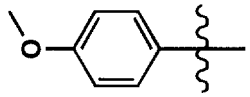
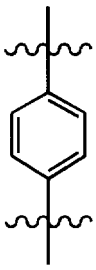
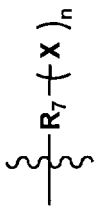
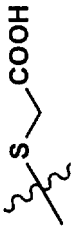
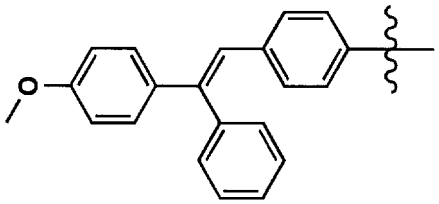
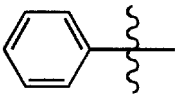
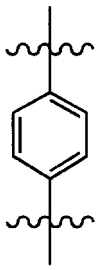
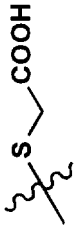
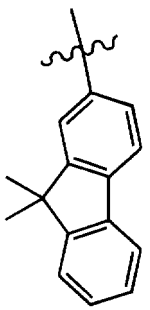
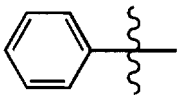
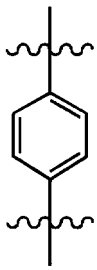
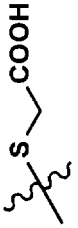
【００９９】

【化４５】



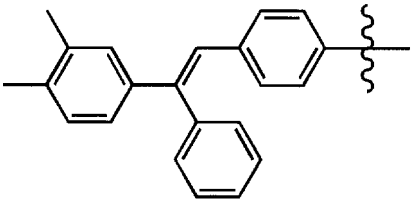
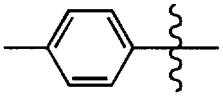
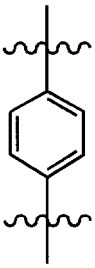
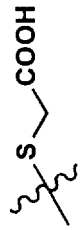
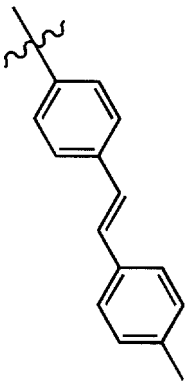
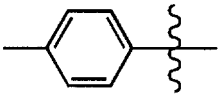
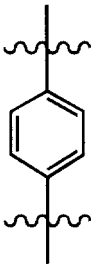
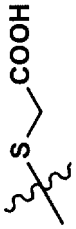
【０１００】

【化４６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
105				Z3	H	H	 
106				Z3	H	H	
107				Z3	H	H	

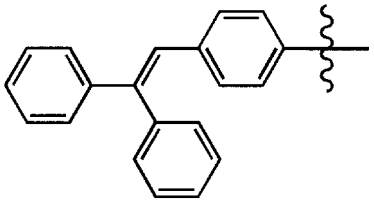
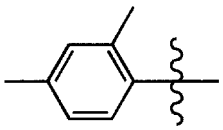
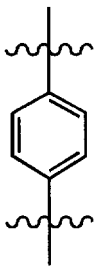
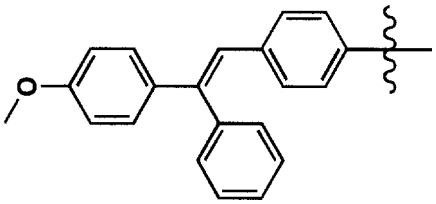
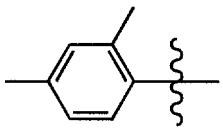
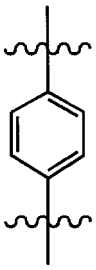
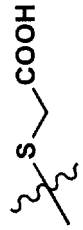
【０１０１】

【化４７】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
108				Z3	H	H	
109				Z3	H	H	

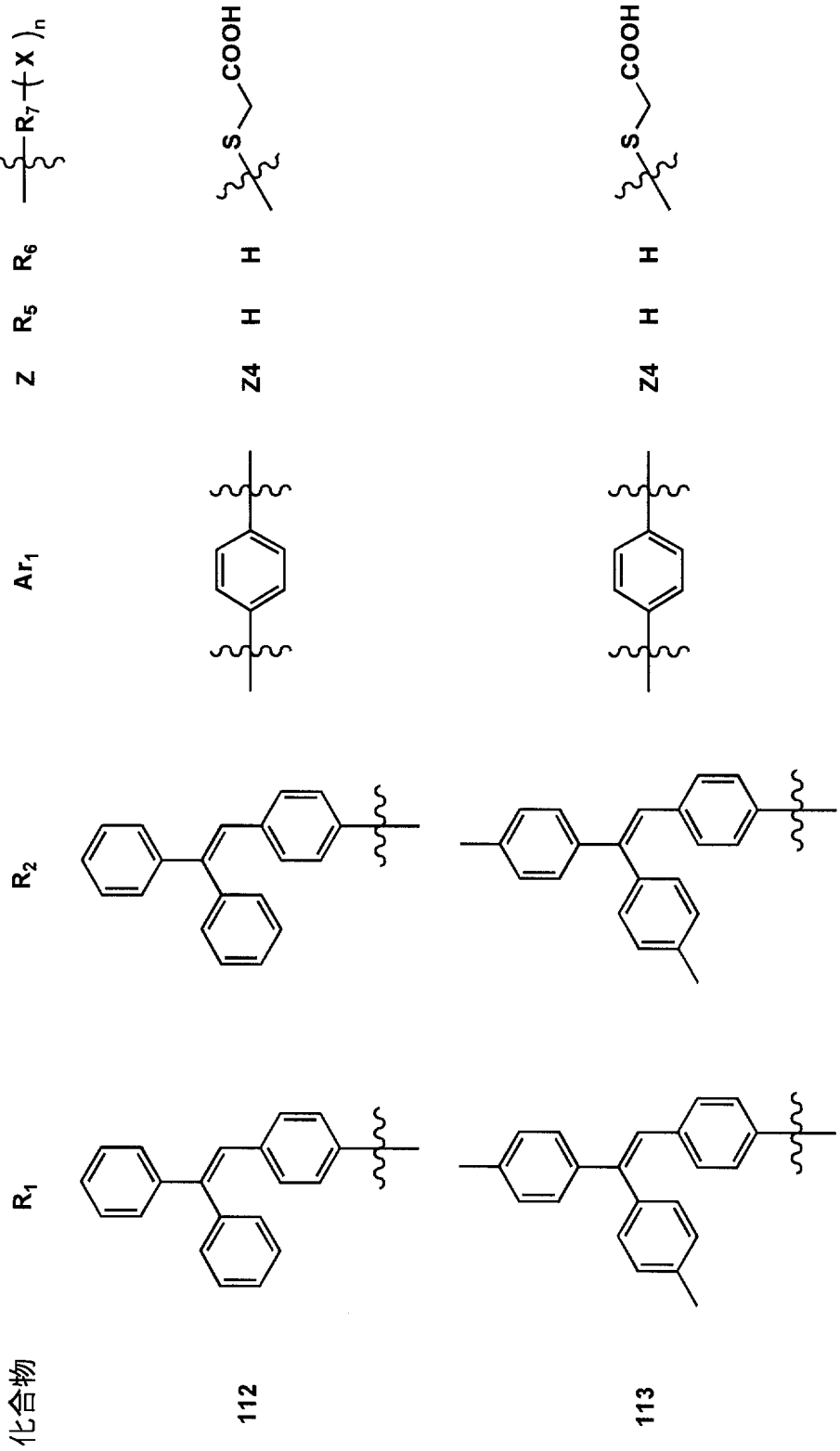
【０１０２】

【化４８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
110				Z3	H	H	
111				Z3	H	H	

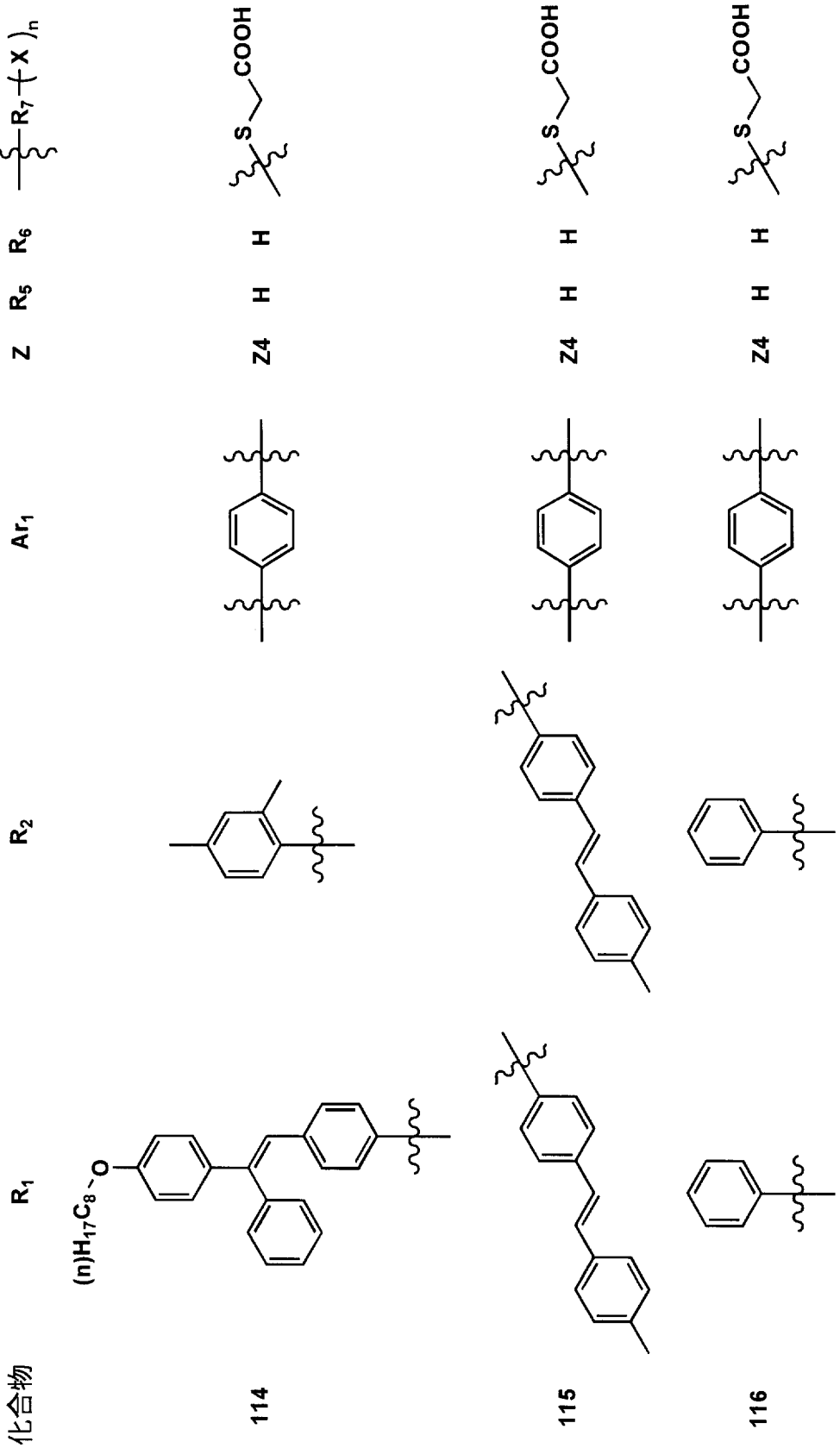
【０１０３】

【化４９】



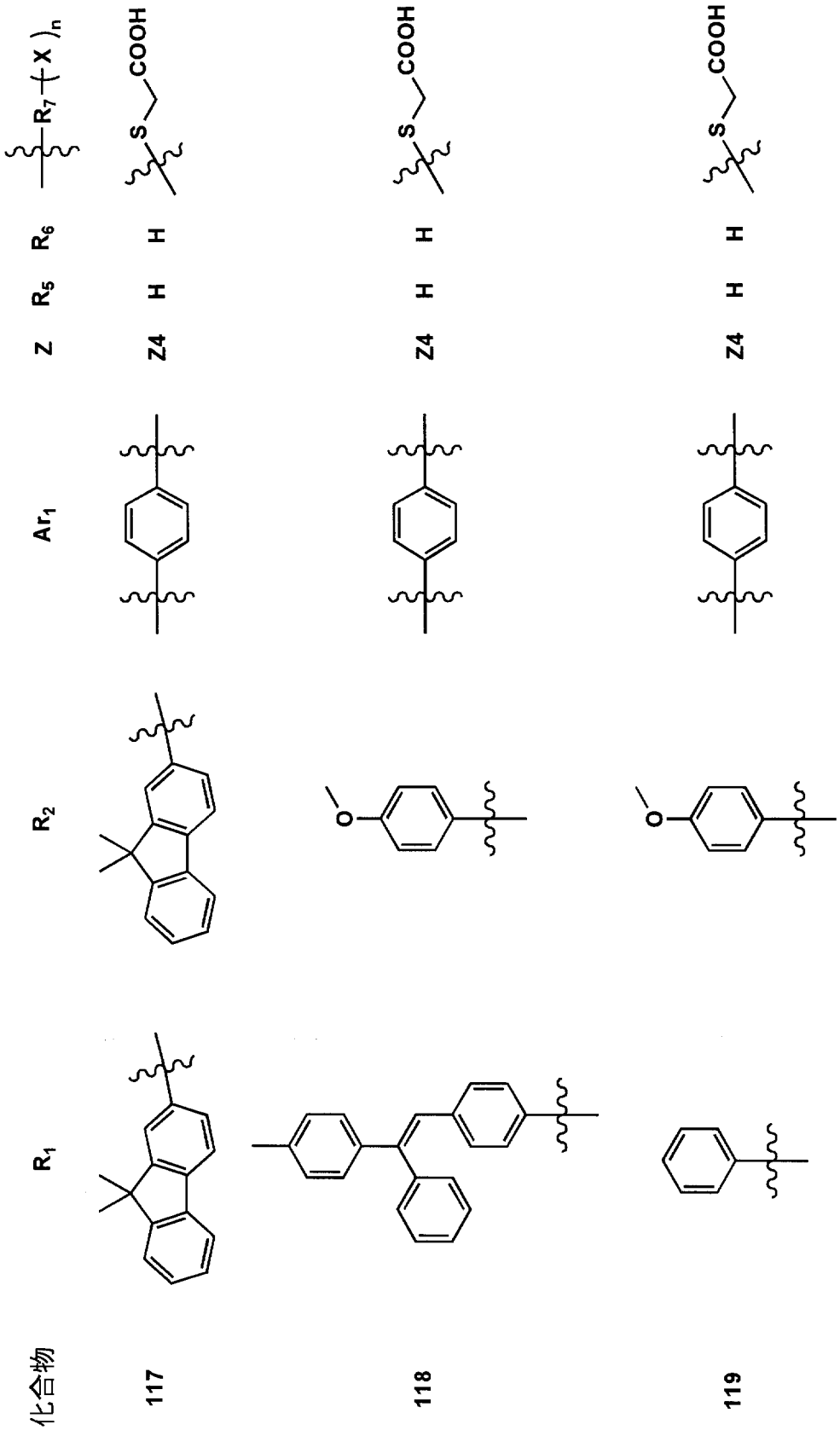
【０１０４】

【化５０】



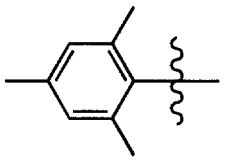
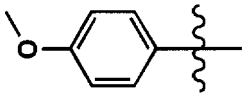
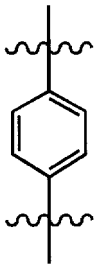
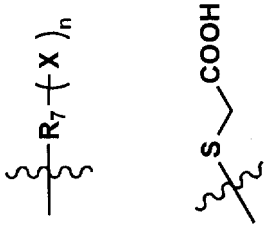
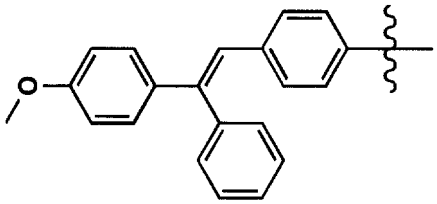
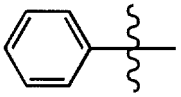
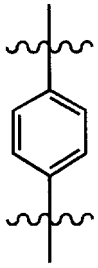
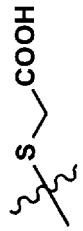
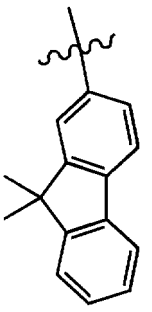
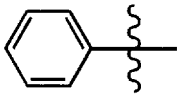
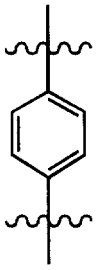
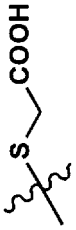
【０１０５】

【化５１】



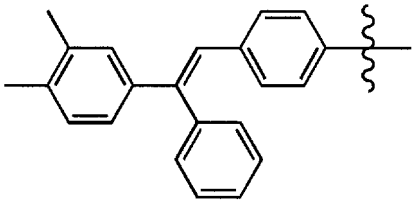
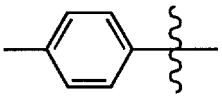
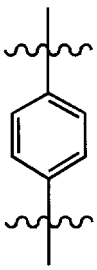
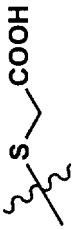
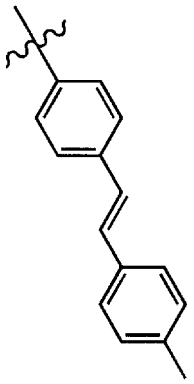
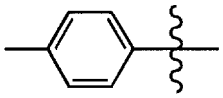
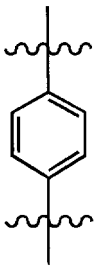
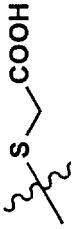
【０１０６】

【化５２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
120				Z4	H	H	
121				Z4	H	H	
122				Z4	H	H	

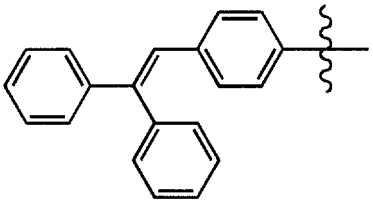
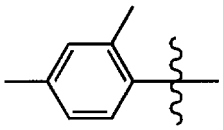
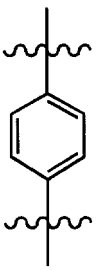
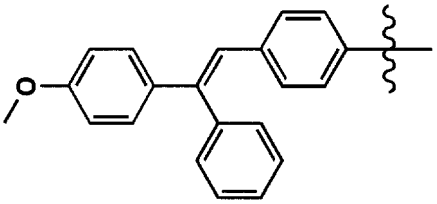
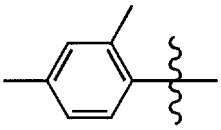
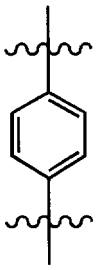
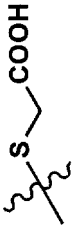
【０１０７】

【化５３】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
123				Z4	H	H	
124				Z4	H	H	

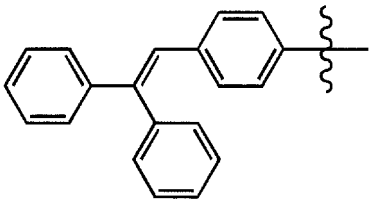
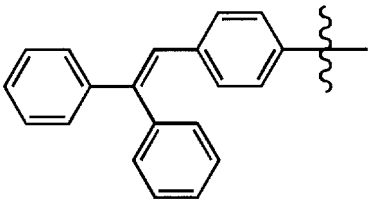
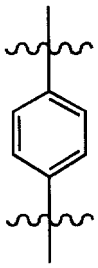
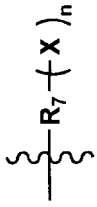
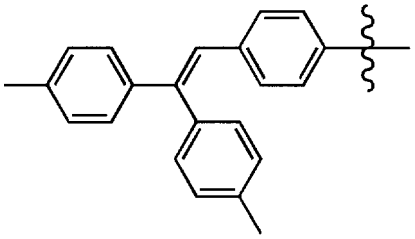
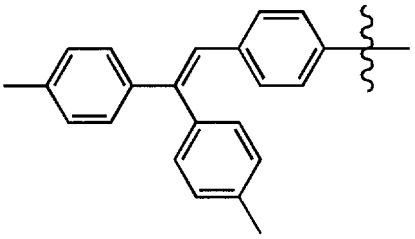
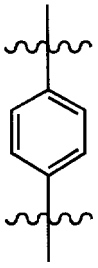
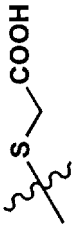
【０１０８】

【化５４】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
125				Z4	H	H	
126				Z4	H	H	

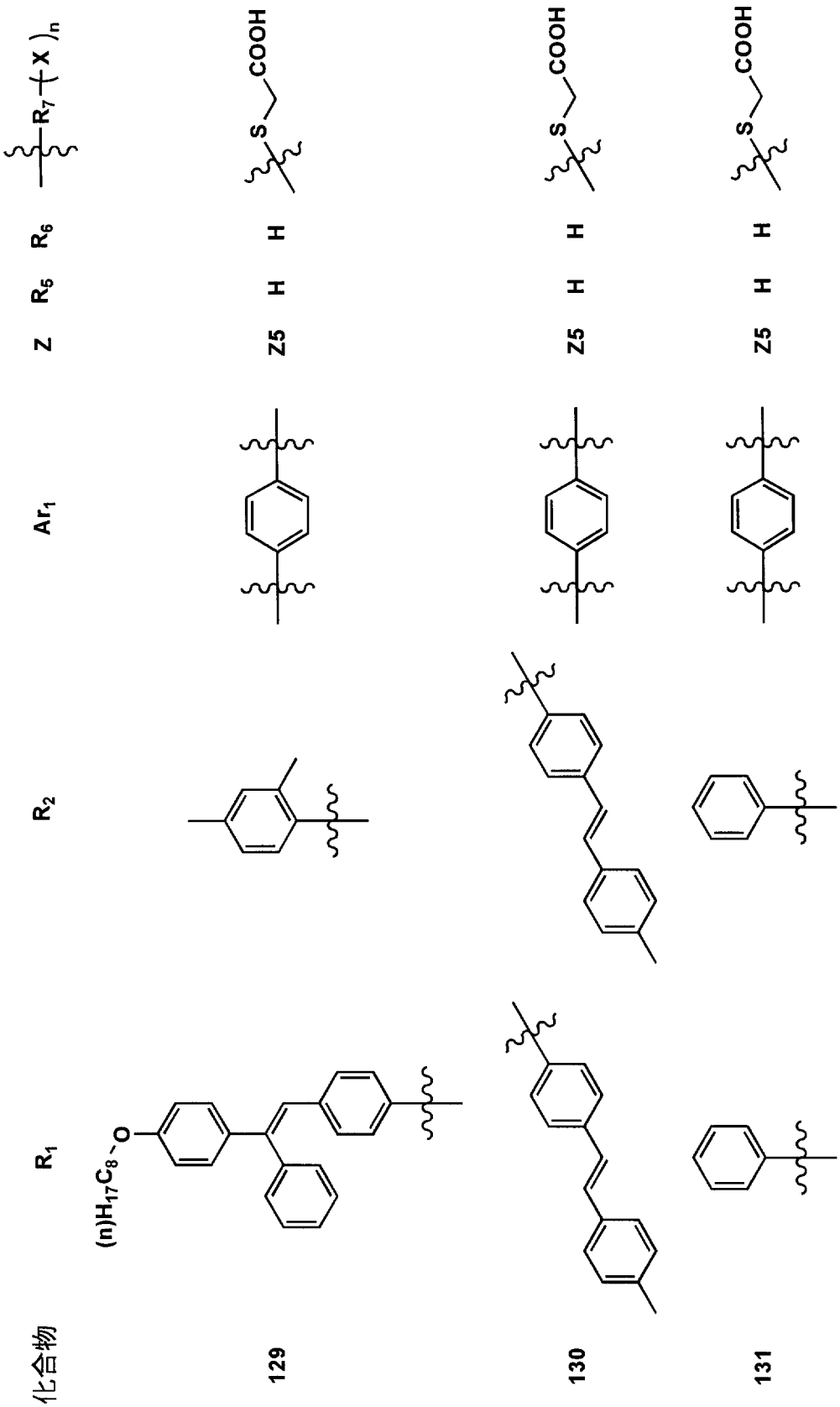
【０１０９】

【化５５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
127				Z5	H	H	
128				Z5	H	H	

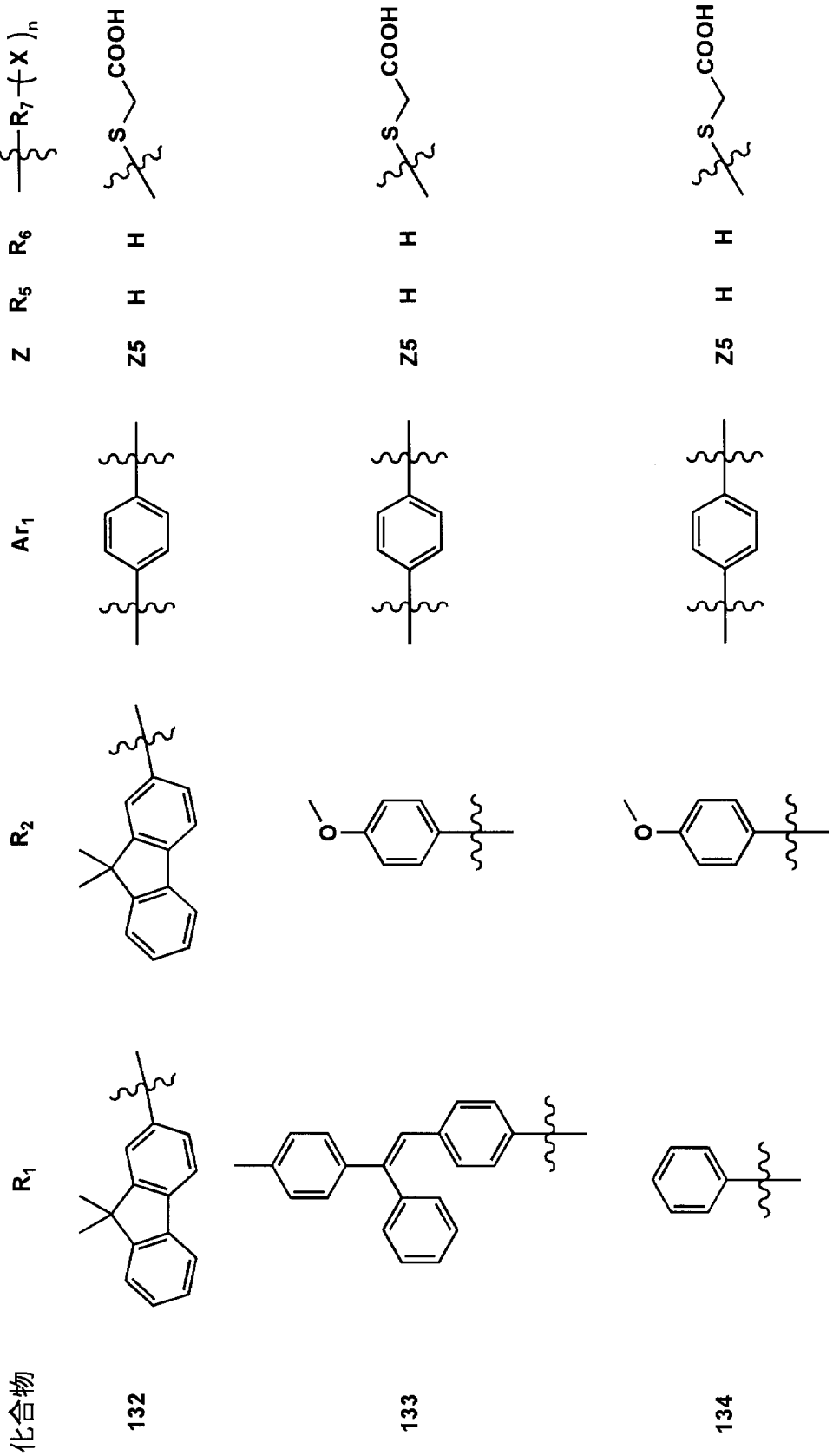
【０１１０】

【化５６】



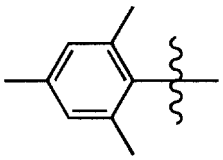
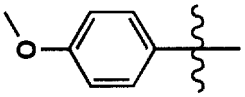
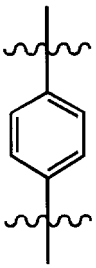
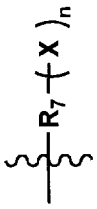
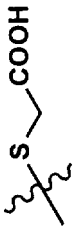
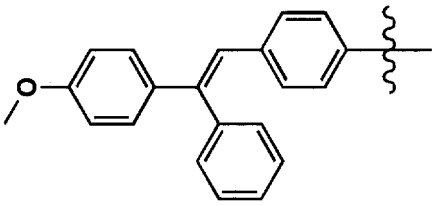
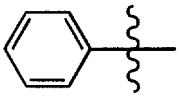
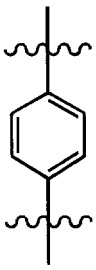
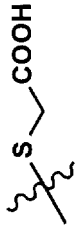
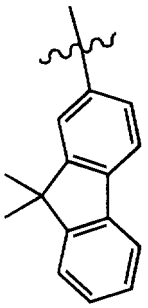
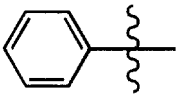
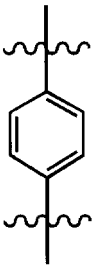
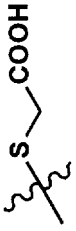
【０１１１】

【化５７】



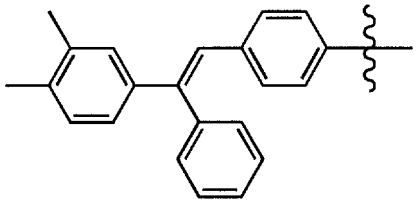
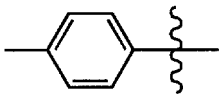
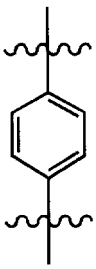
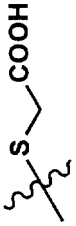
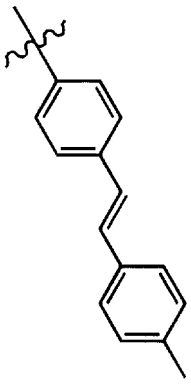
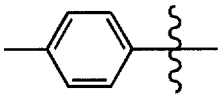
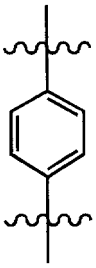
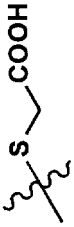
【０１１２】

【化５８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
135				Z5	H	H	 
136				Z5	H	H	
137				Z5	H	H	

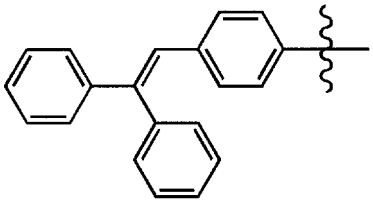
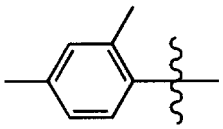
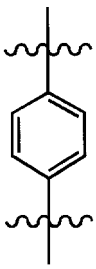
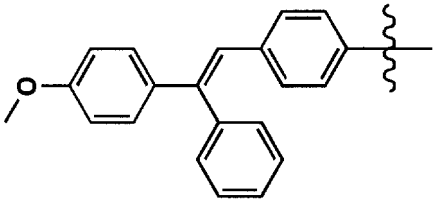
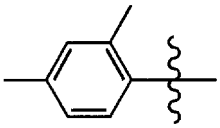
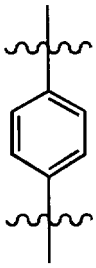
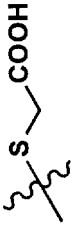
【０１１３】

【化５９】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
138				Z5	H	H	
139				Z5	H	H	

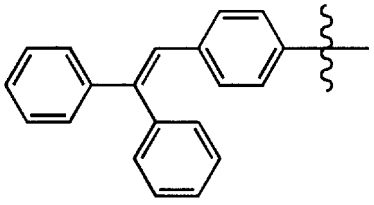
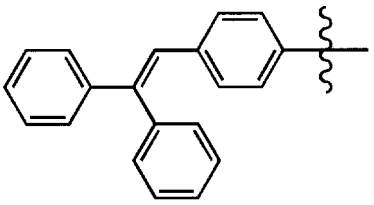
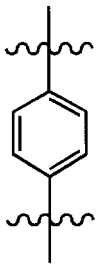
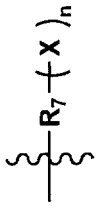
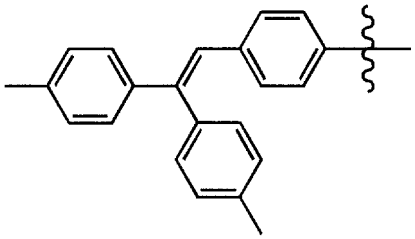
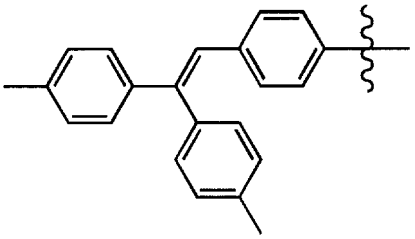
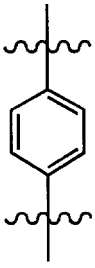
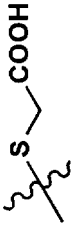
【０１１４】

【化６０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
140				Z5	H	H	
141				Z5	H	H	

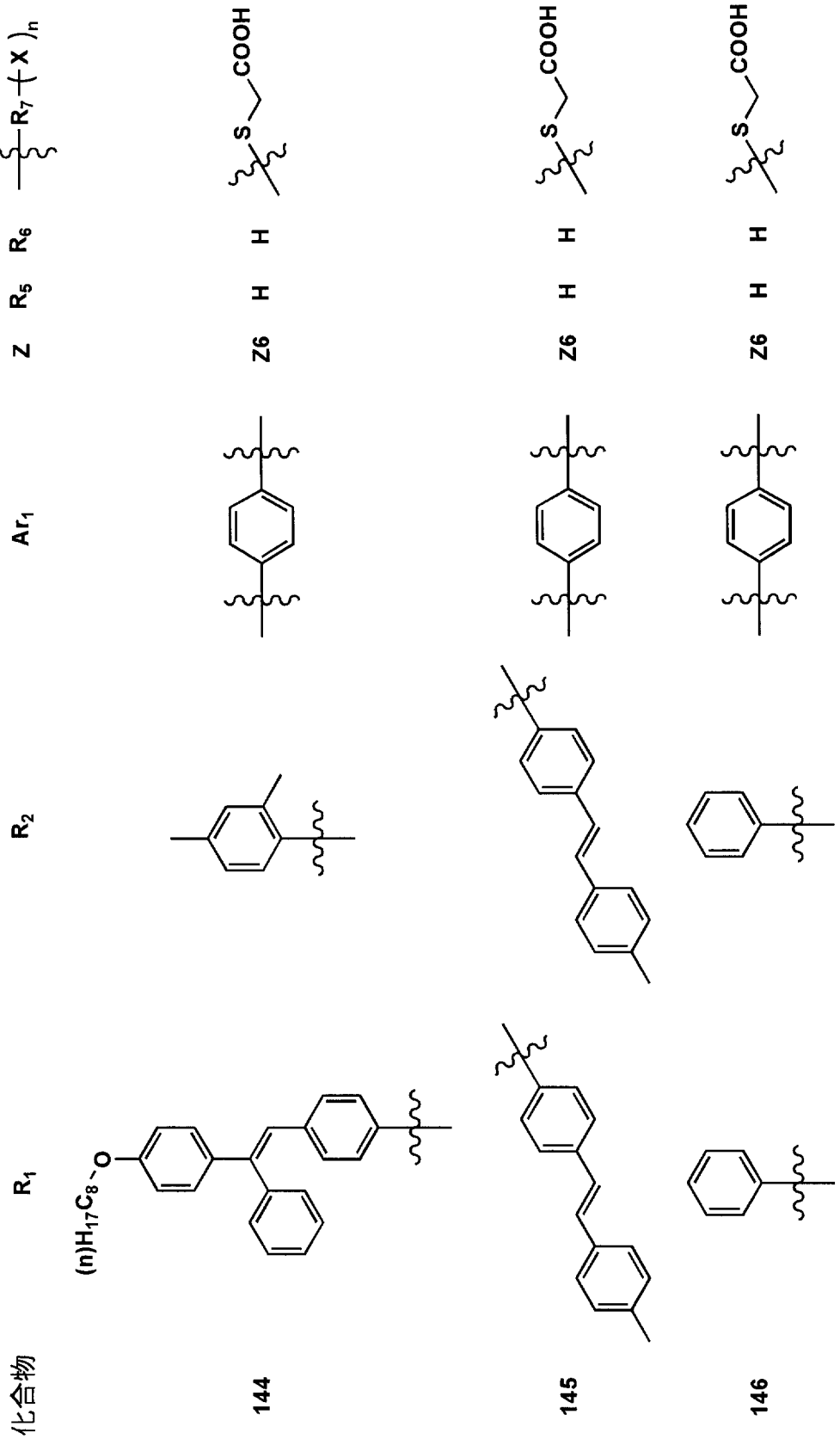
【０１１５】

【化６１】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
142				Z6	H	H	
143				Z6	H	H	

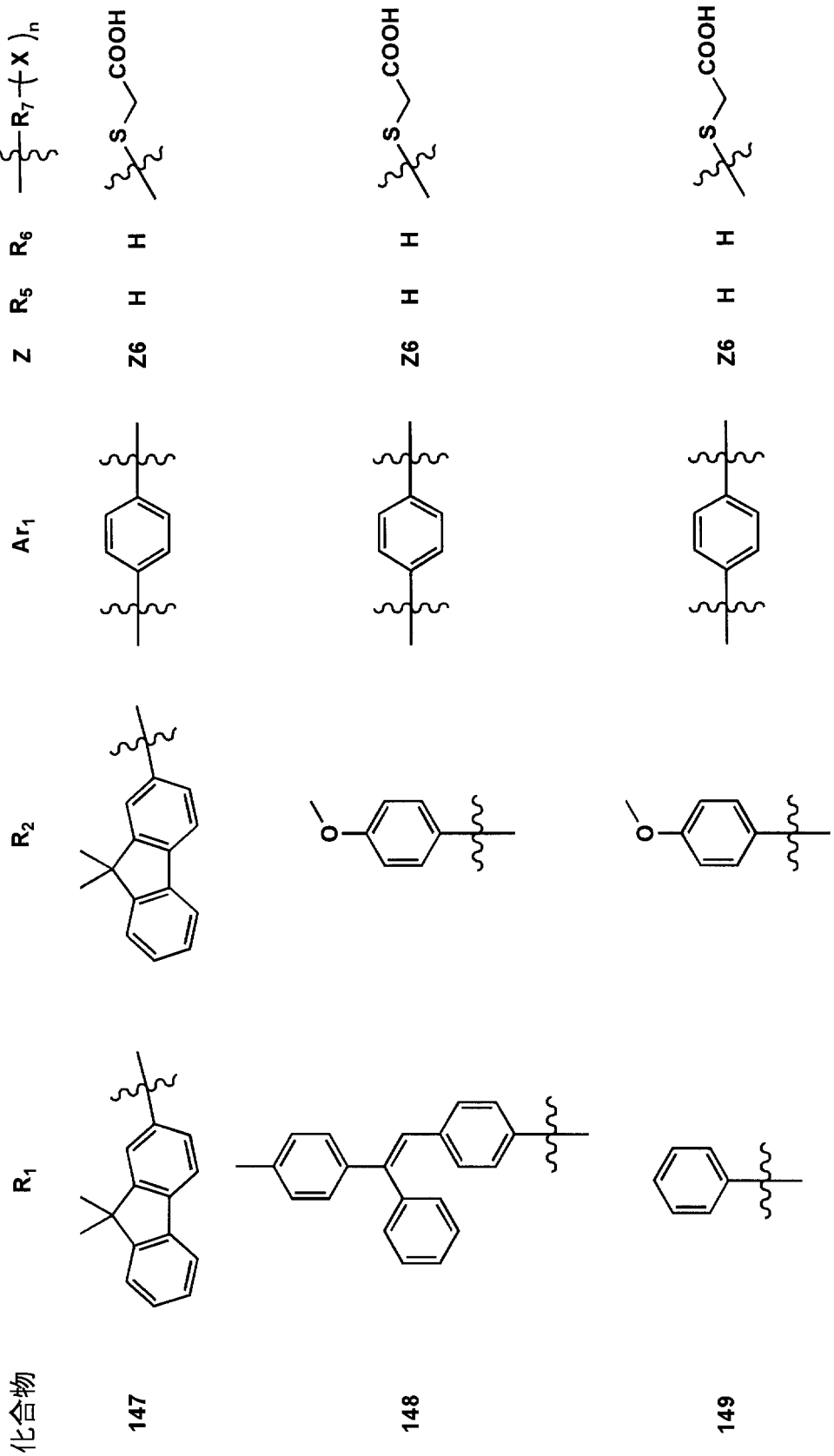
【０１１６】

【化６２】



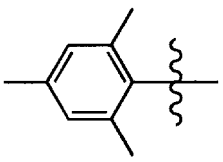
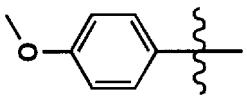
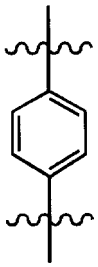
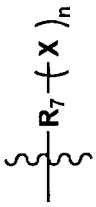
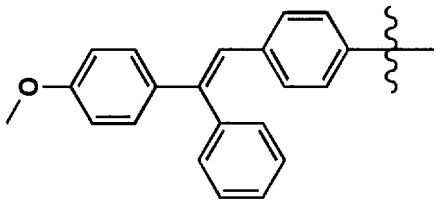
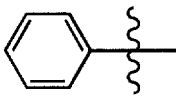
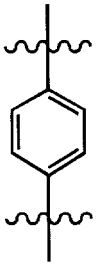
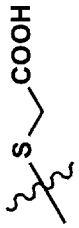
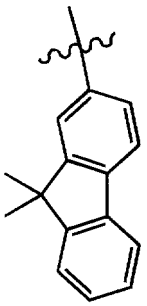
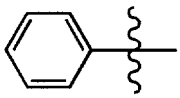
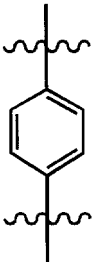
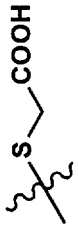
【０１１７】

【化６３】



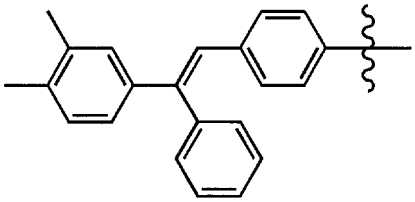
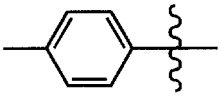
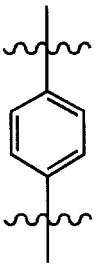
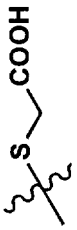
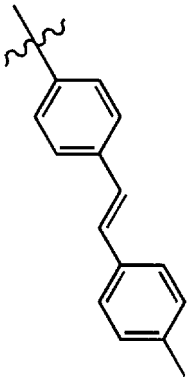
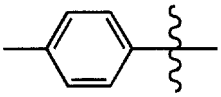
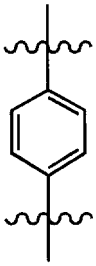
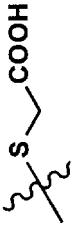
【０１１８】

【化６４】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
150				Z6	H	H	
151				Z6	H	H	
152				Z6	H	H	

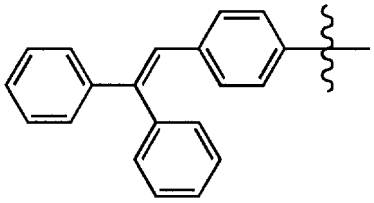
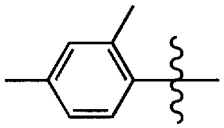
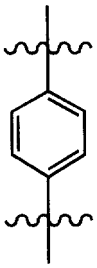
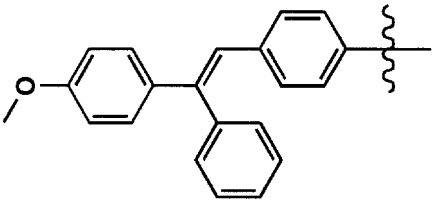
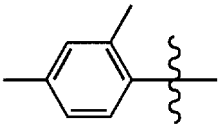
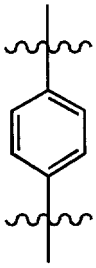
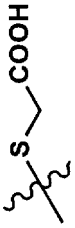
【０１１９】

【化６５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
153				Z6	H	H	
154				Z6	H	H	

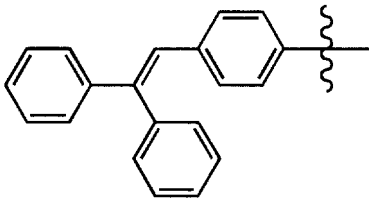
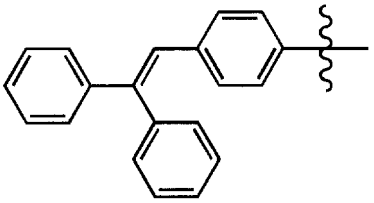
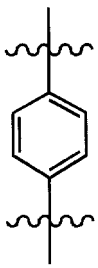
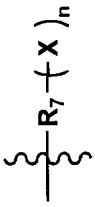
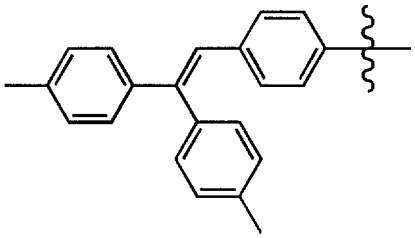
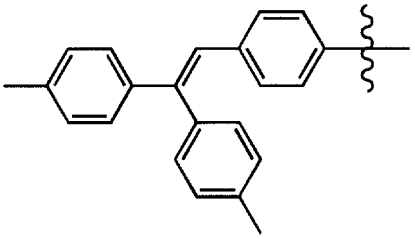
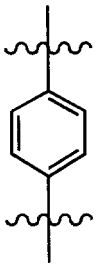
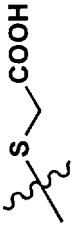
【０１２０】

【化６６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
155				Z6	H	H	
156				Z6	H	H	

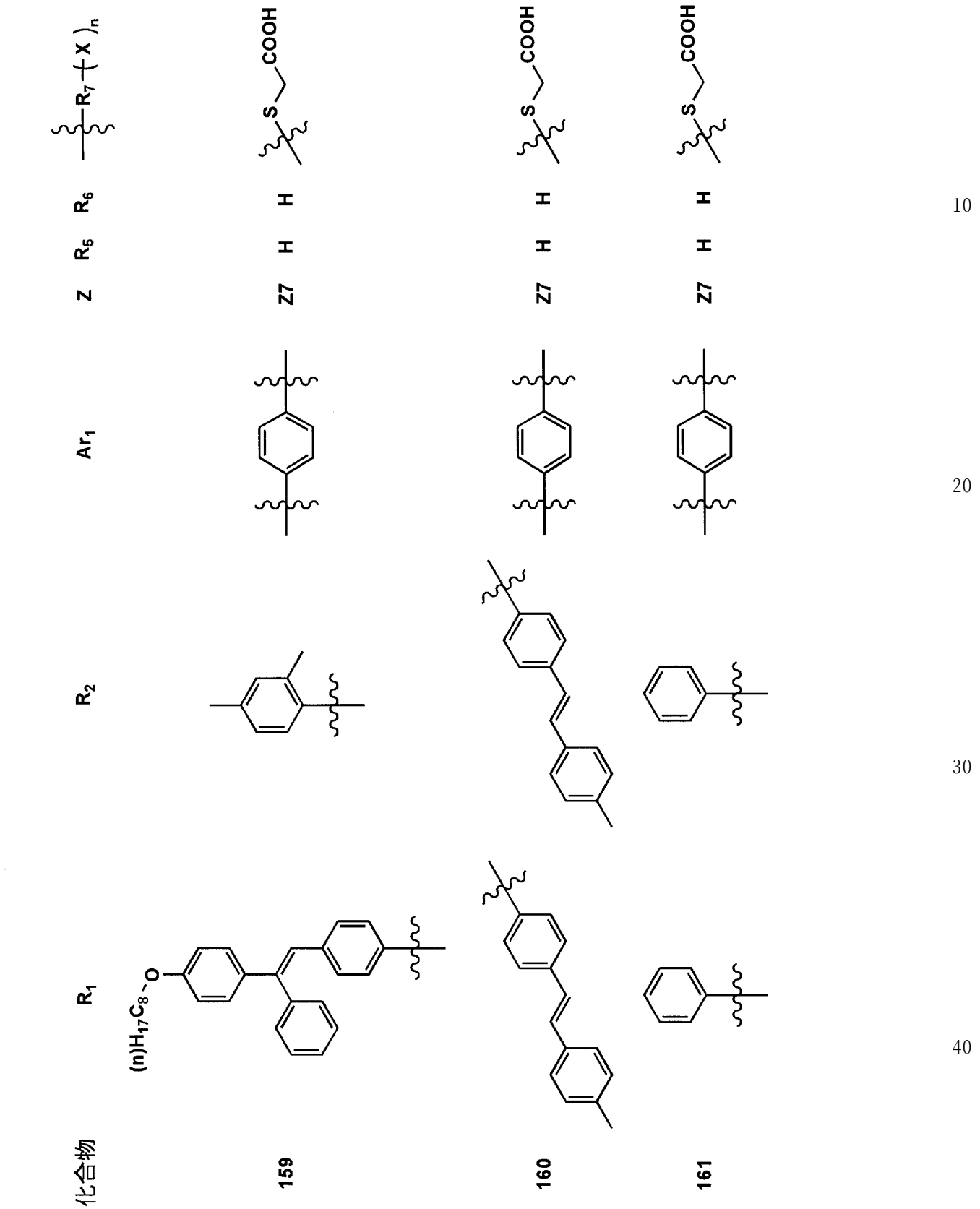
【０１２１】

【化６７】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
157				Z7	H	H	
158				Z7	H	H	

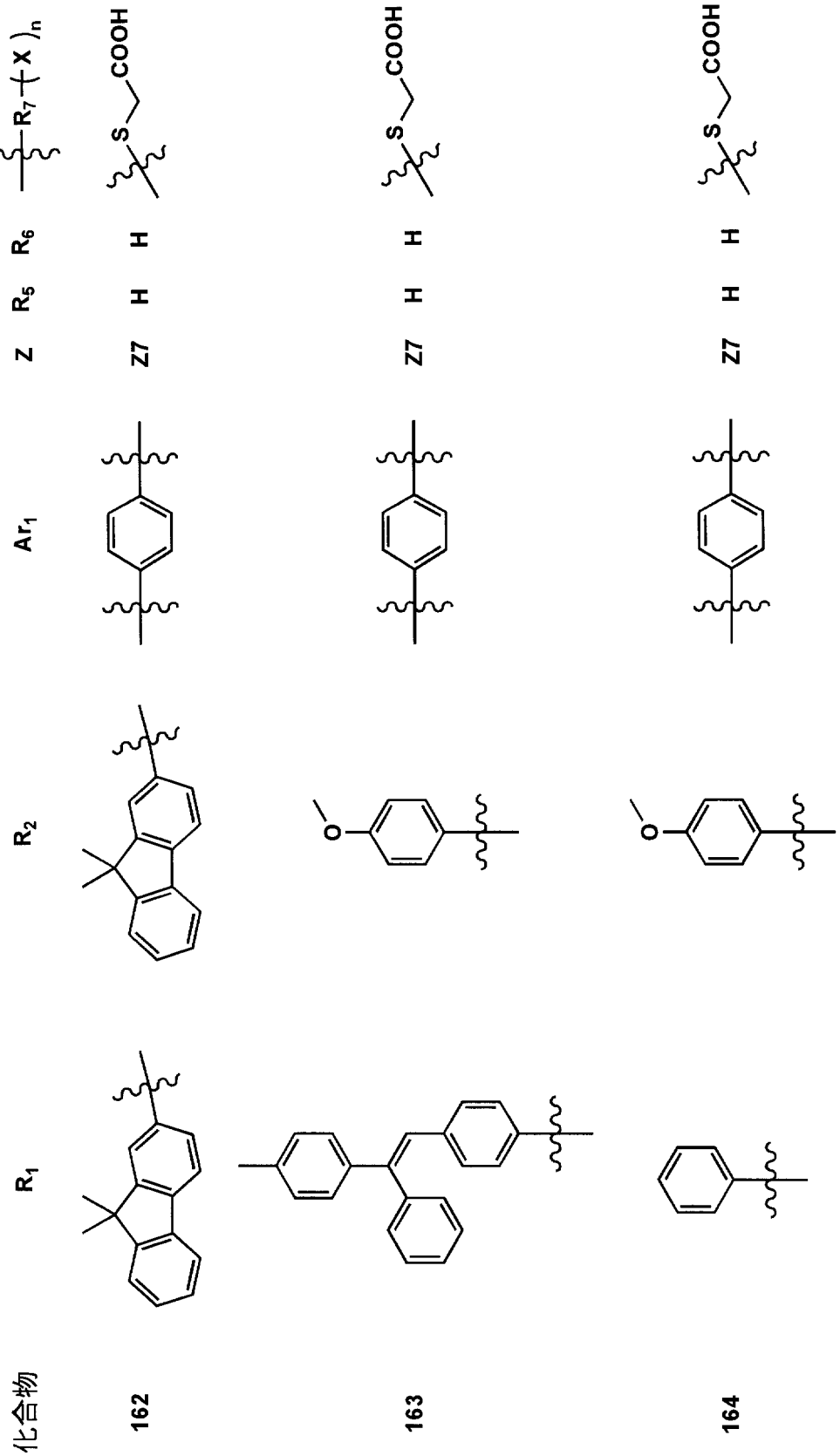
【０１２２】

【化６８】



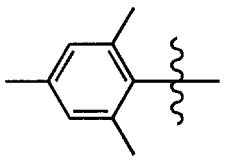
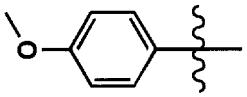
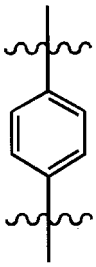
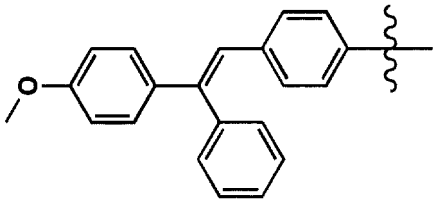
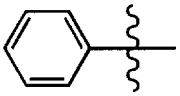
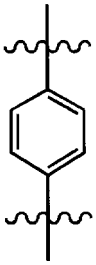
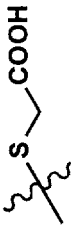
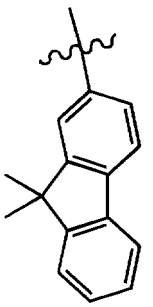
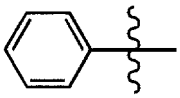
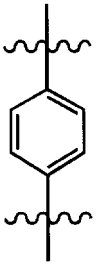
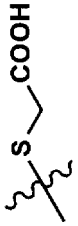
【０１２３】

【化６９】


化合物
162
163
164
R1
R2
Ar1
Z
Z7
Z7
Z7
R5
H
H
H
R6
H
H
H
R7(X)n
S
COOH
S
COOH
S
COOH
O
O

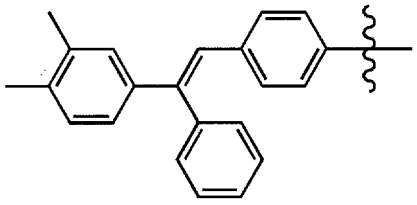
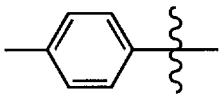
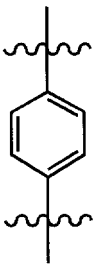
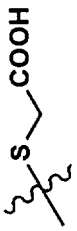
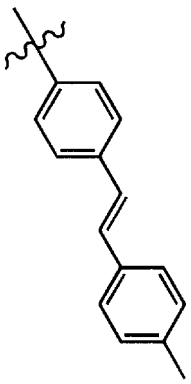
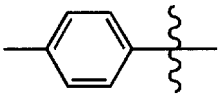
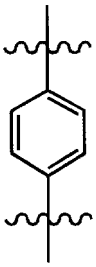
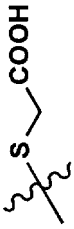
【０１２４】

【化７０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
165				Z7	H	H	
166				Z7	H	H	
167				Z7	H	H	

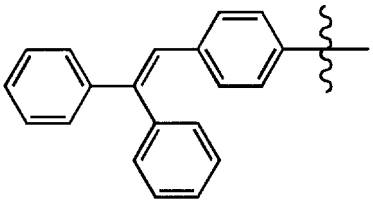
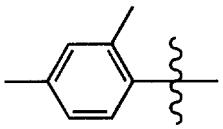
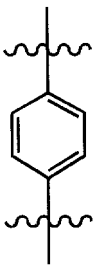
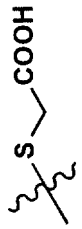
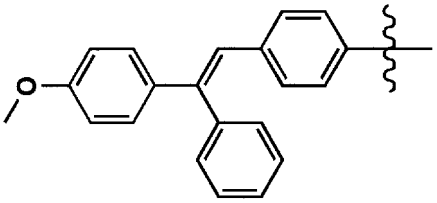
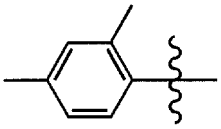
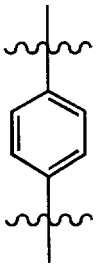
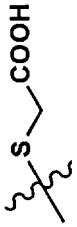
【０１２５】

【化７１】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
168				Z7	H	H	
169				Z7	H	H	

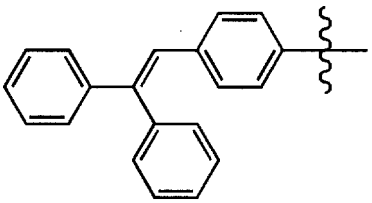
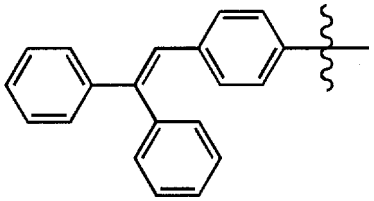
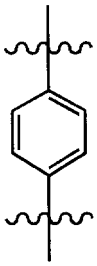
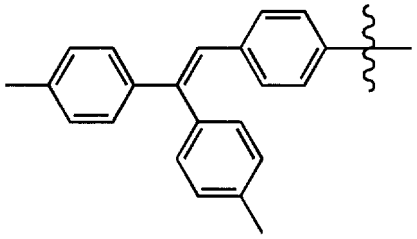
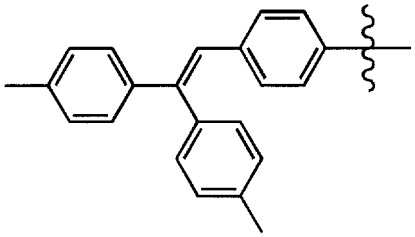
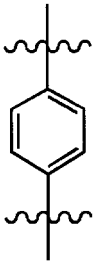
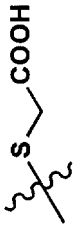
【０１２６】

【化７２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
170				Z7	H	H	
171				Z7	H	H	

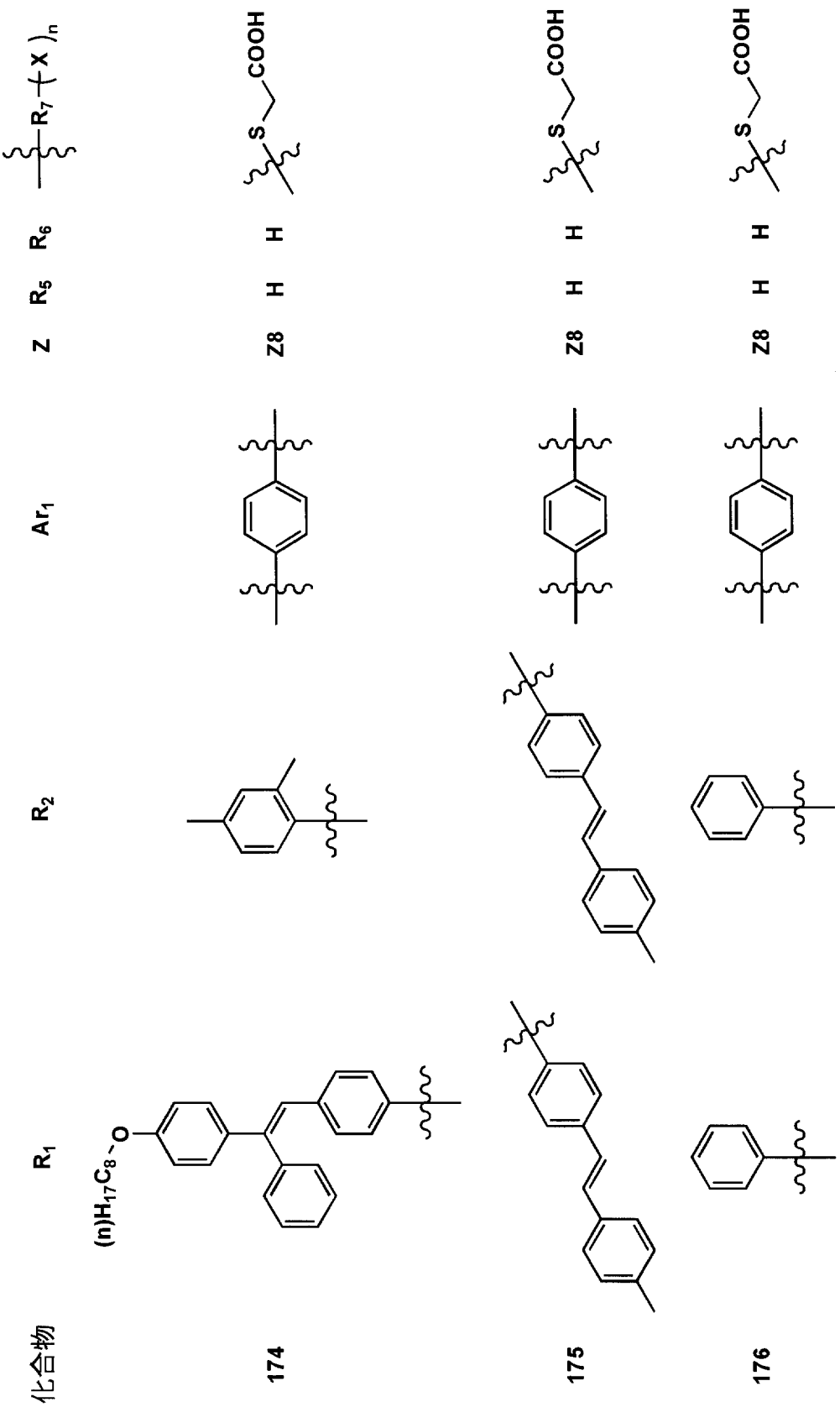
【０１２７】

【化７３】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
172				Z8	H	H	
173				Z8	H	H	

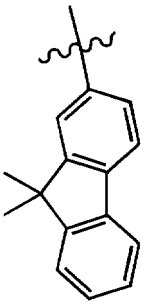
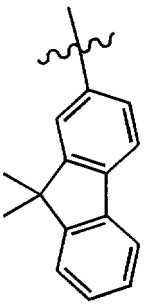
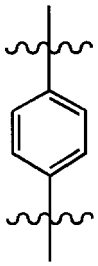
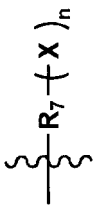
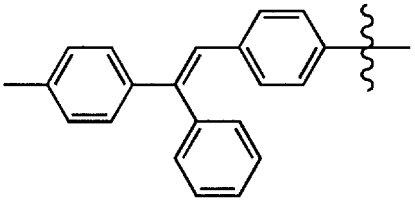
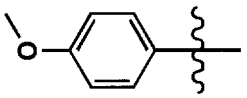
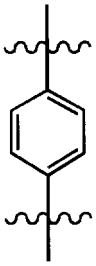
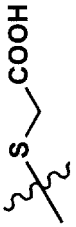
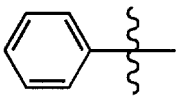
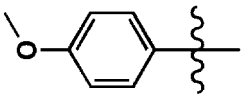
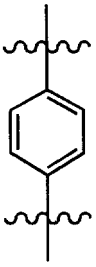
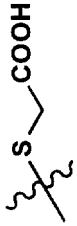
【０１２８】

【化７４】



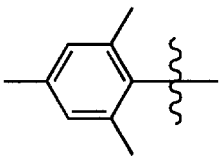
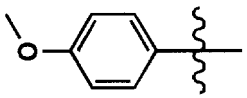
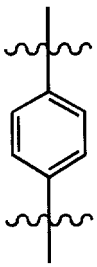
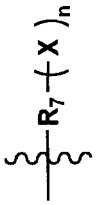
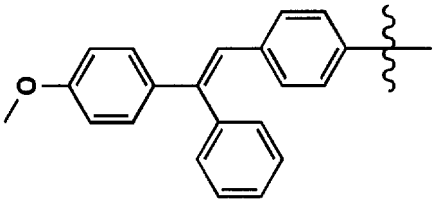
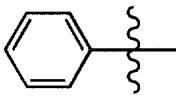
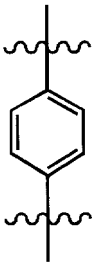
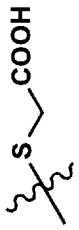
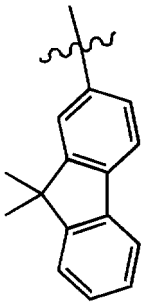
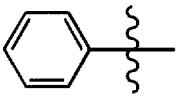
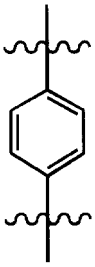
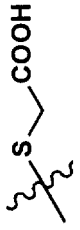
【０１２９】

【化７５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
177				Z8	H	H	
178				Z8	H	H	
179				Z8	H	H	

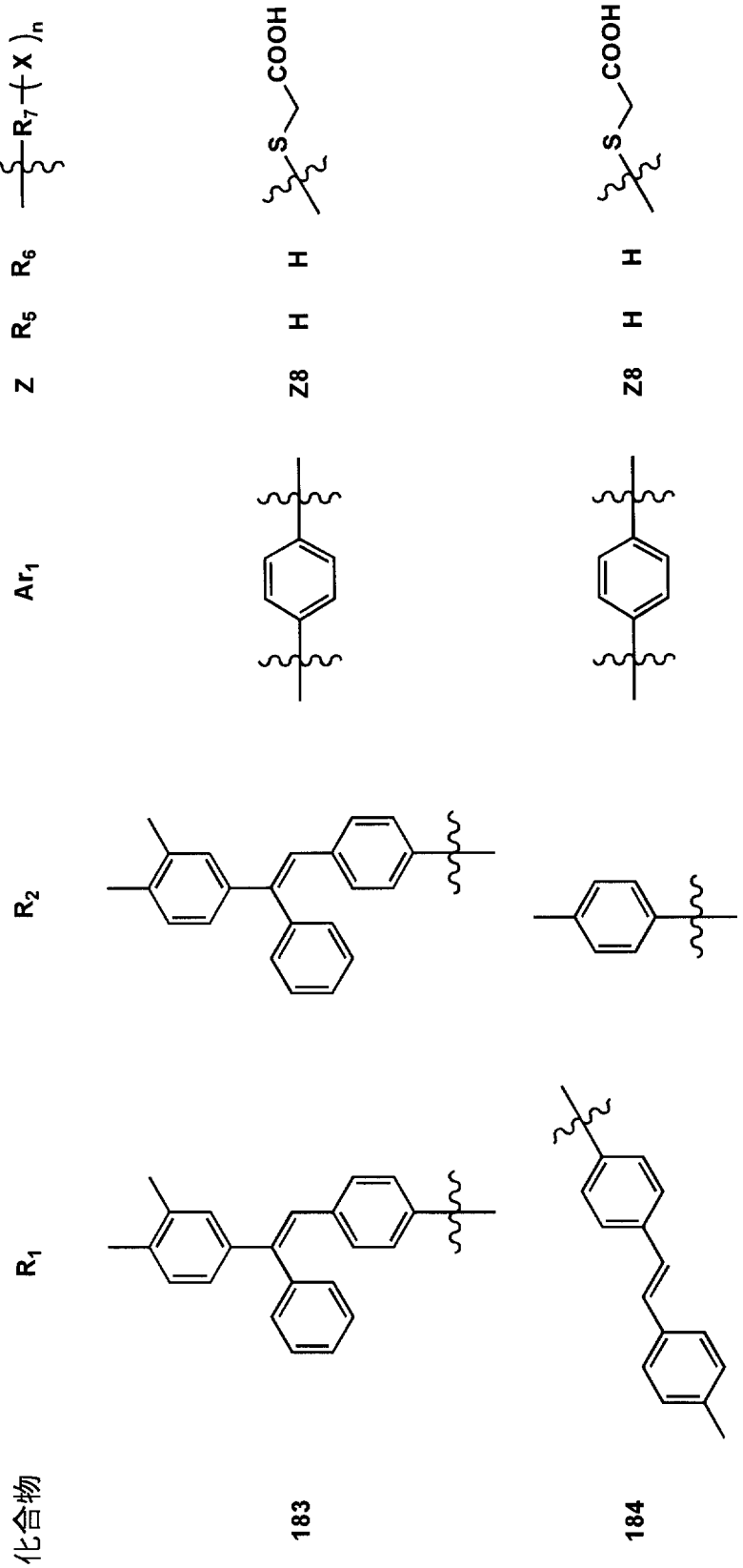
【０１３０】

【化７６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
180				Z8	H	H	
181				Z8	H	H	
182				Z8	H	H	

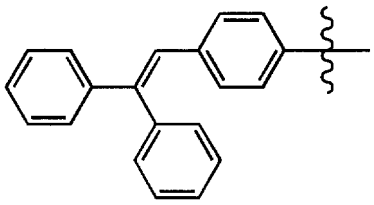
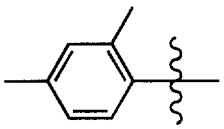
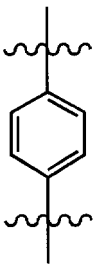
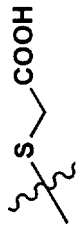
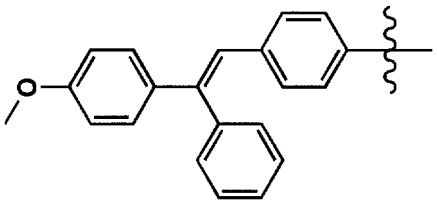
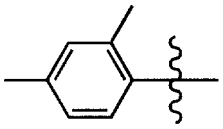
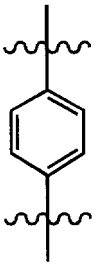
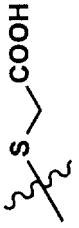
【０１３１】

【化７７】



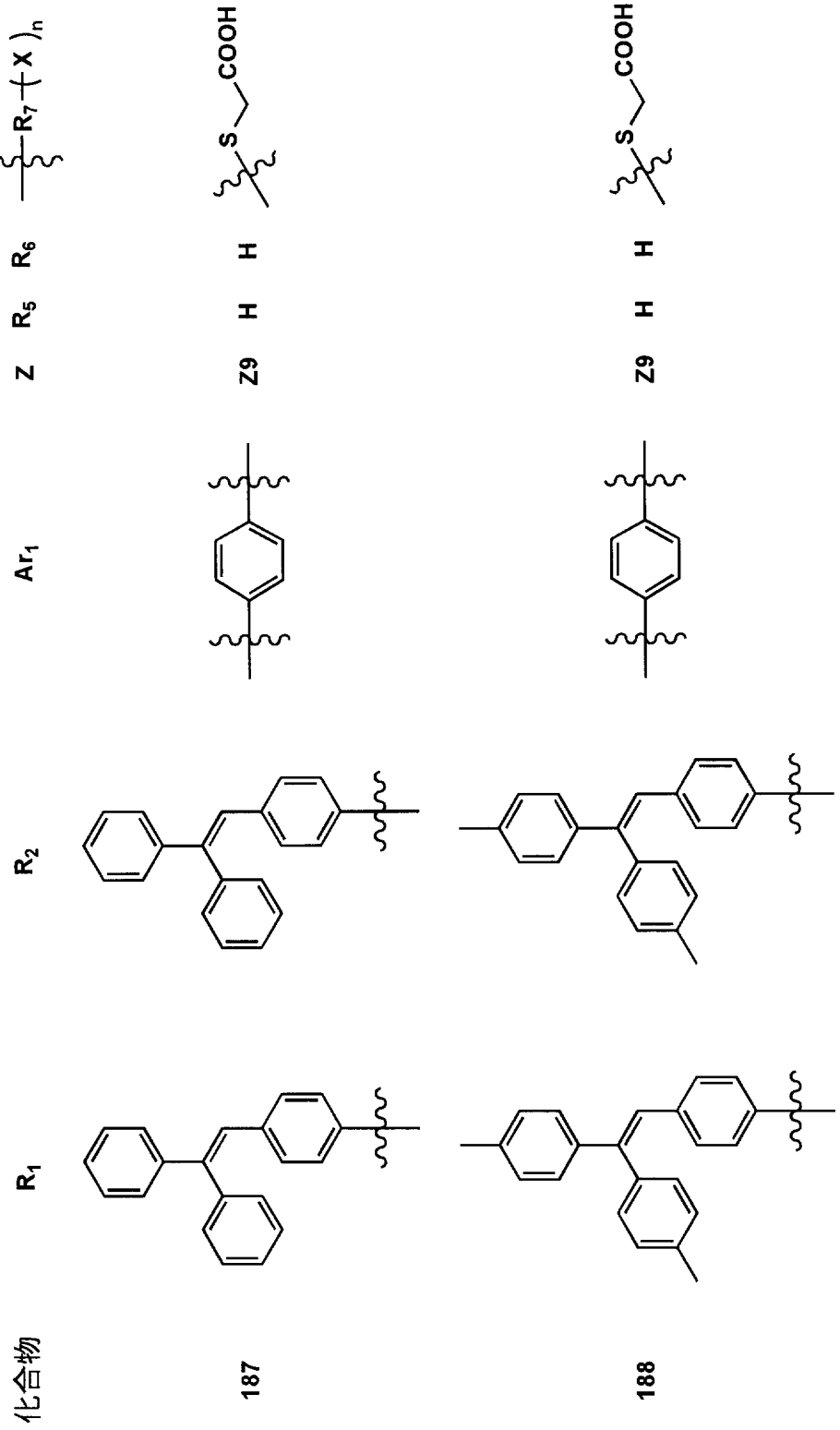
【０１３２】

【化７８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
185				Z8	H	H	
186				Z8	H	H	

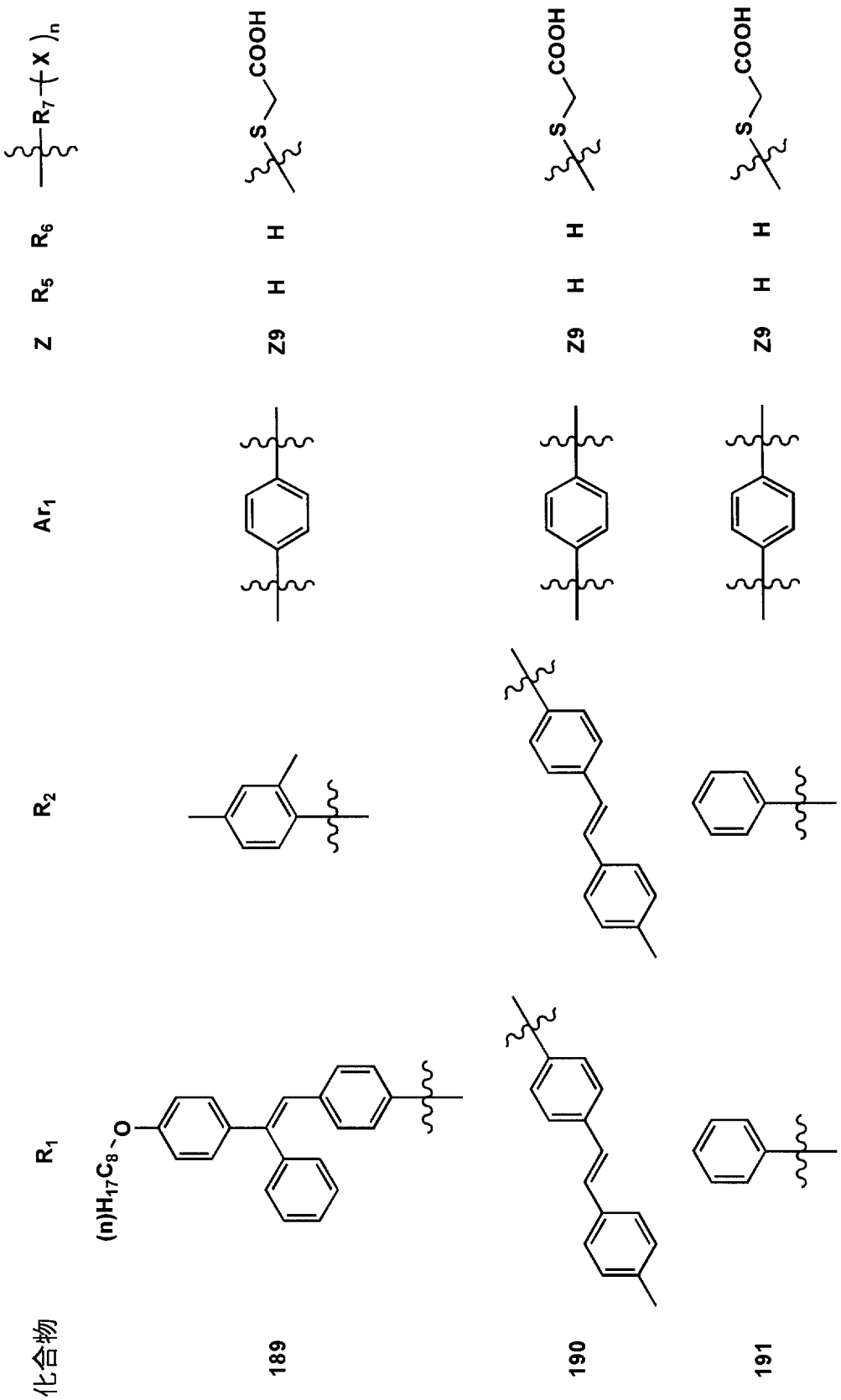
【０１３３】

【化７９】



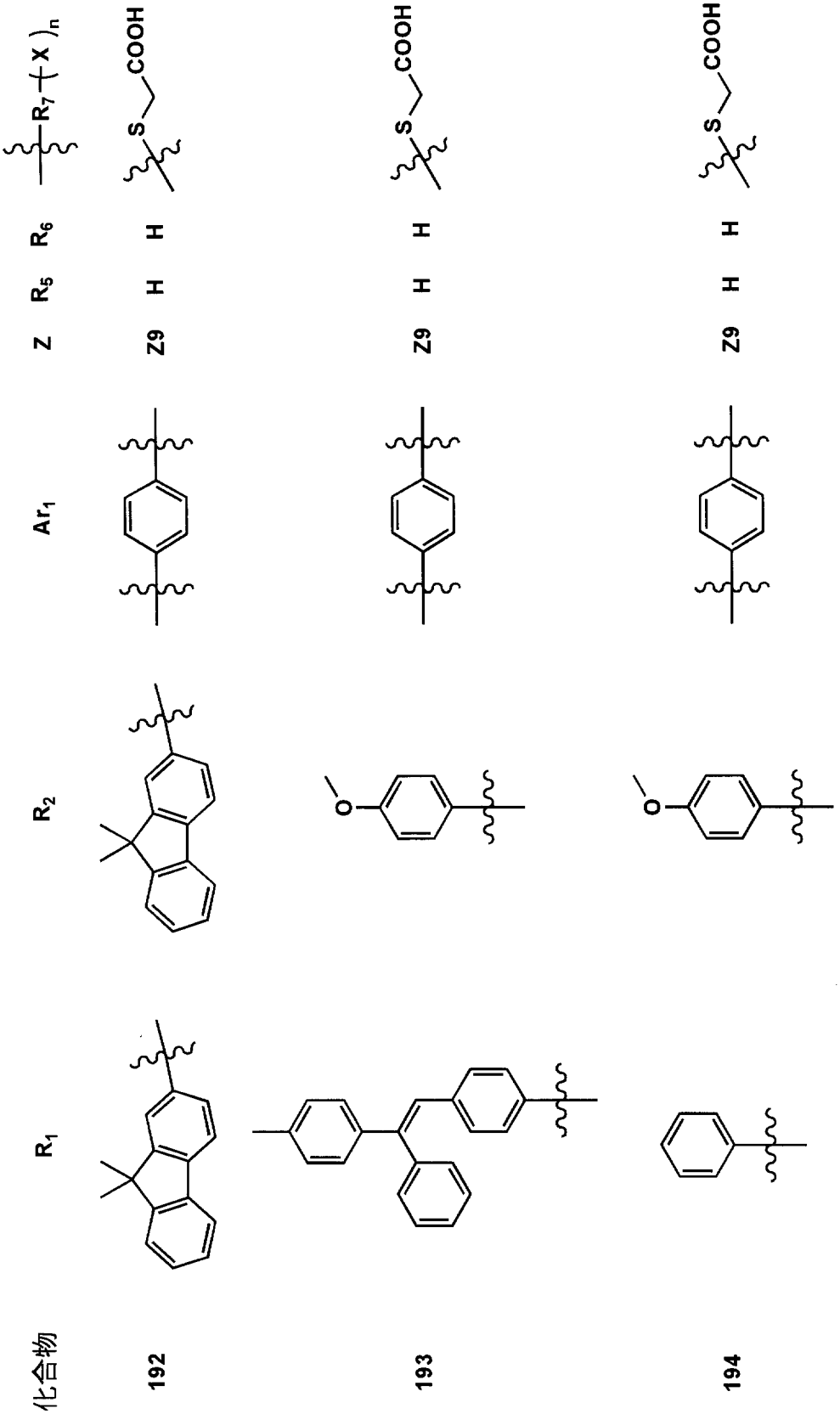
【０１３４】

【化８０】



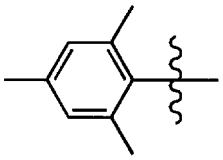
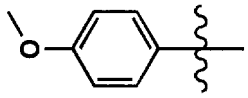
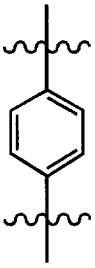
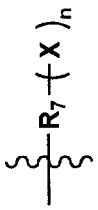
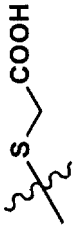
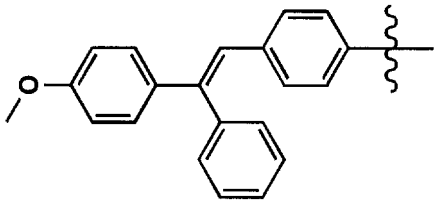
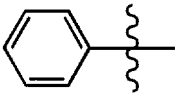
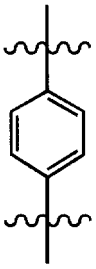
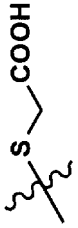
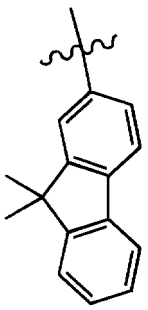
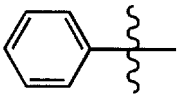
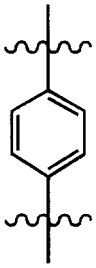
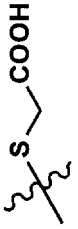
【０１３５】

【化８１】


化合物
192
193
194
R1
R2
Ar1
Z
Z9
Z9
Z9
R5
H
H
H
R6
H
H
H
R7(X)n
COOH
S
COOH
S
COOH
S
O
O

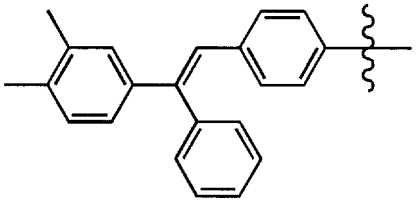
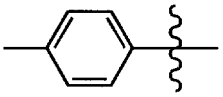
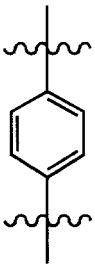
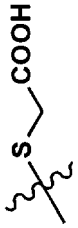
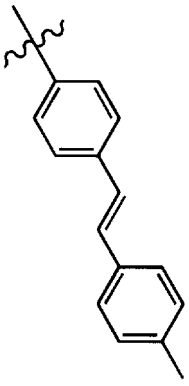
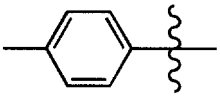
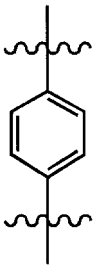
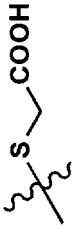
【０１３６】

【化８２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
195				Z9	H	H	 
196				Z9	H	H	
197				Z9	H	H	

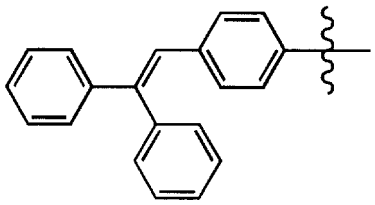
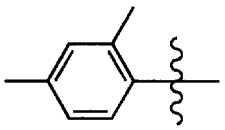
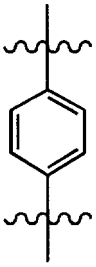
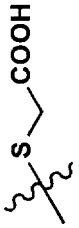
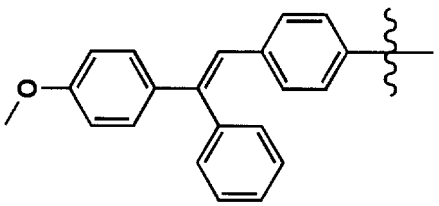
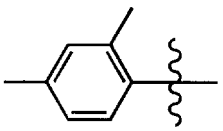
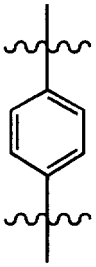
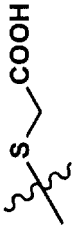
【０１３７】

【化８３】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
198				Z9	H	H	
199				Z9	H	H	

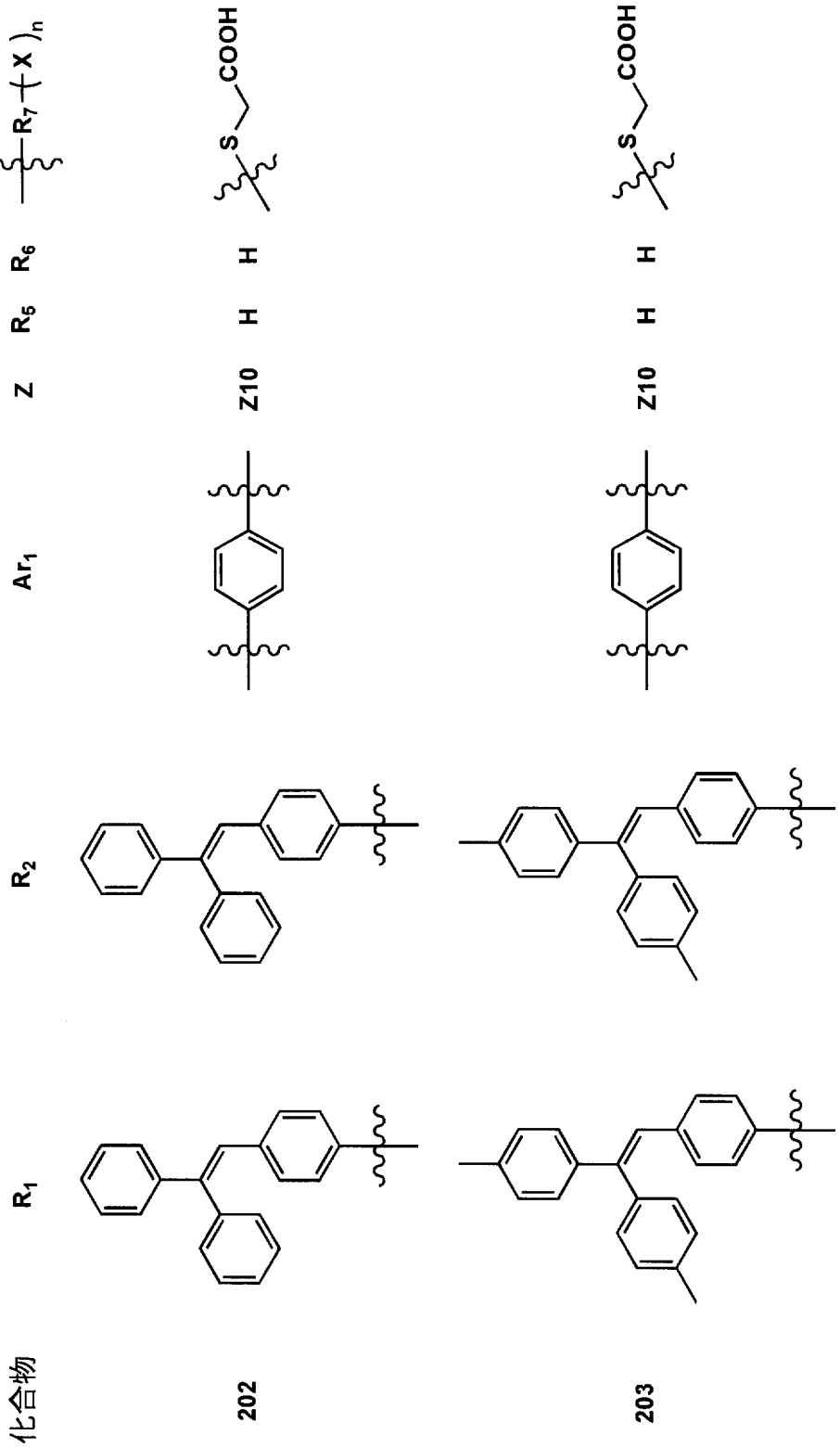
【０１３８】

【化８４】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
200				Z9	H	H	
201				Z9	H	H	

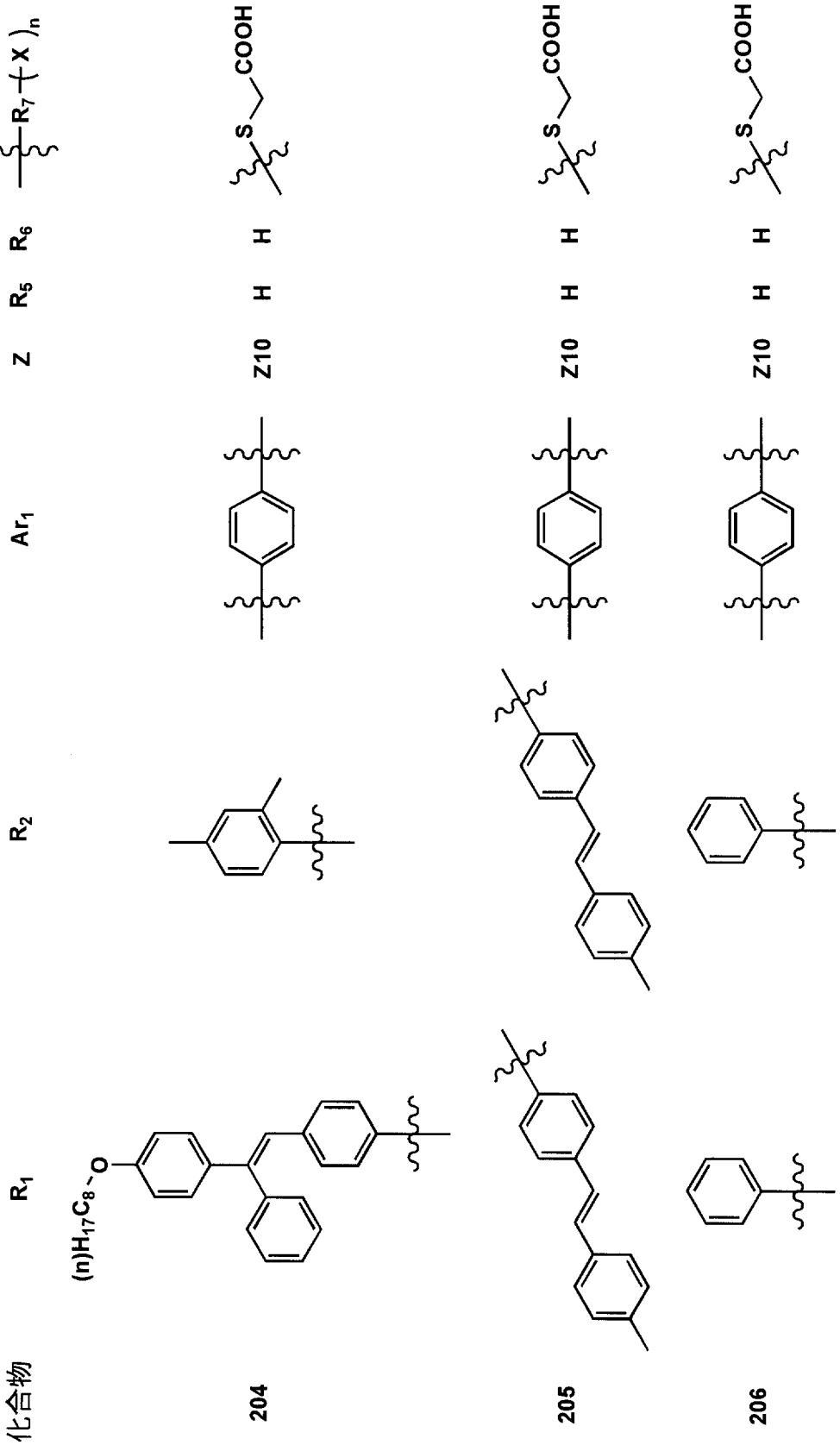
【０１３９】

【化８５】



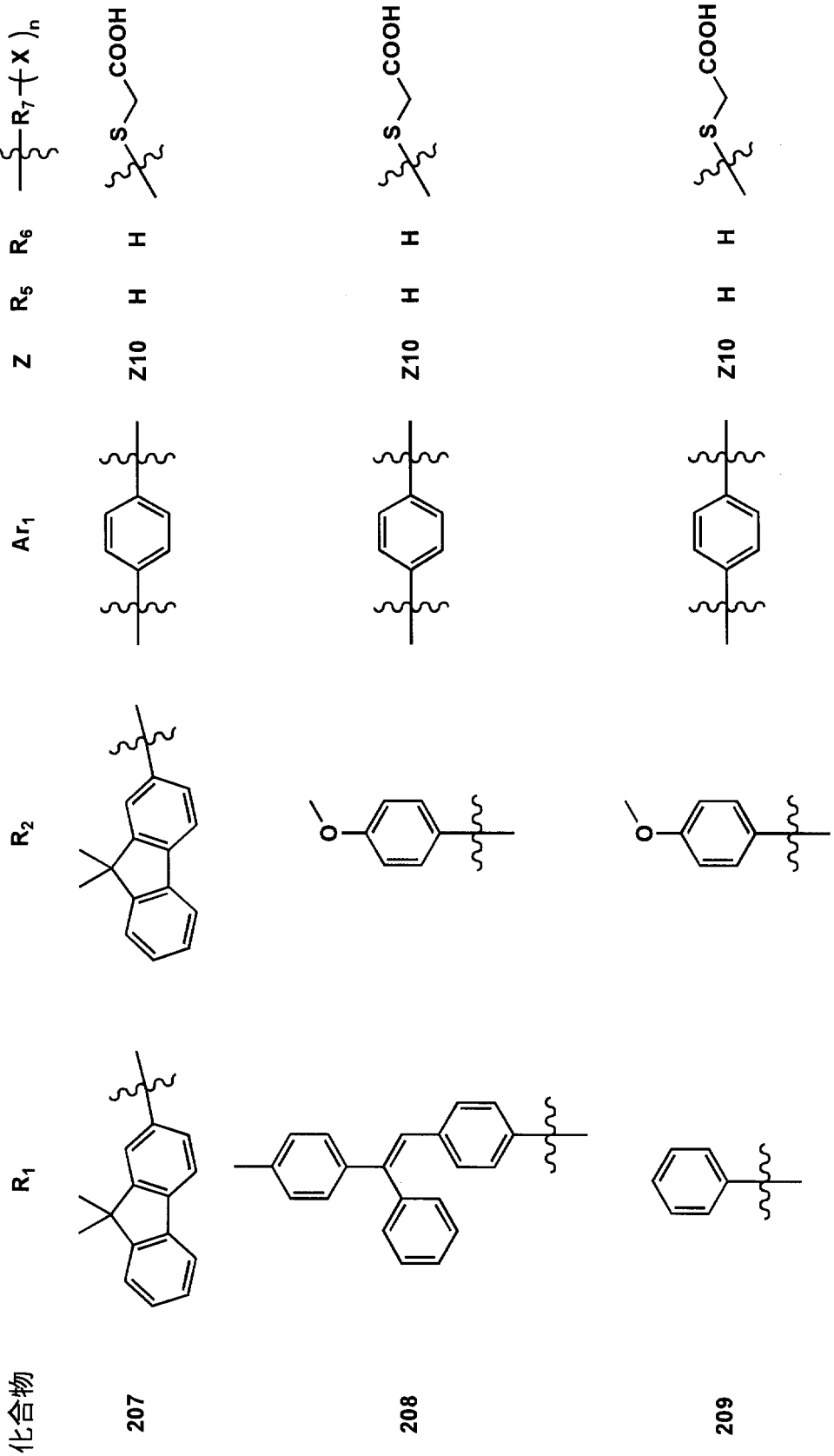
【０１４０】

【化８６】



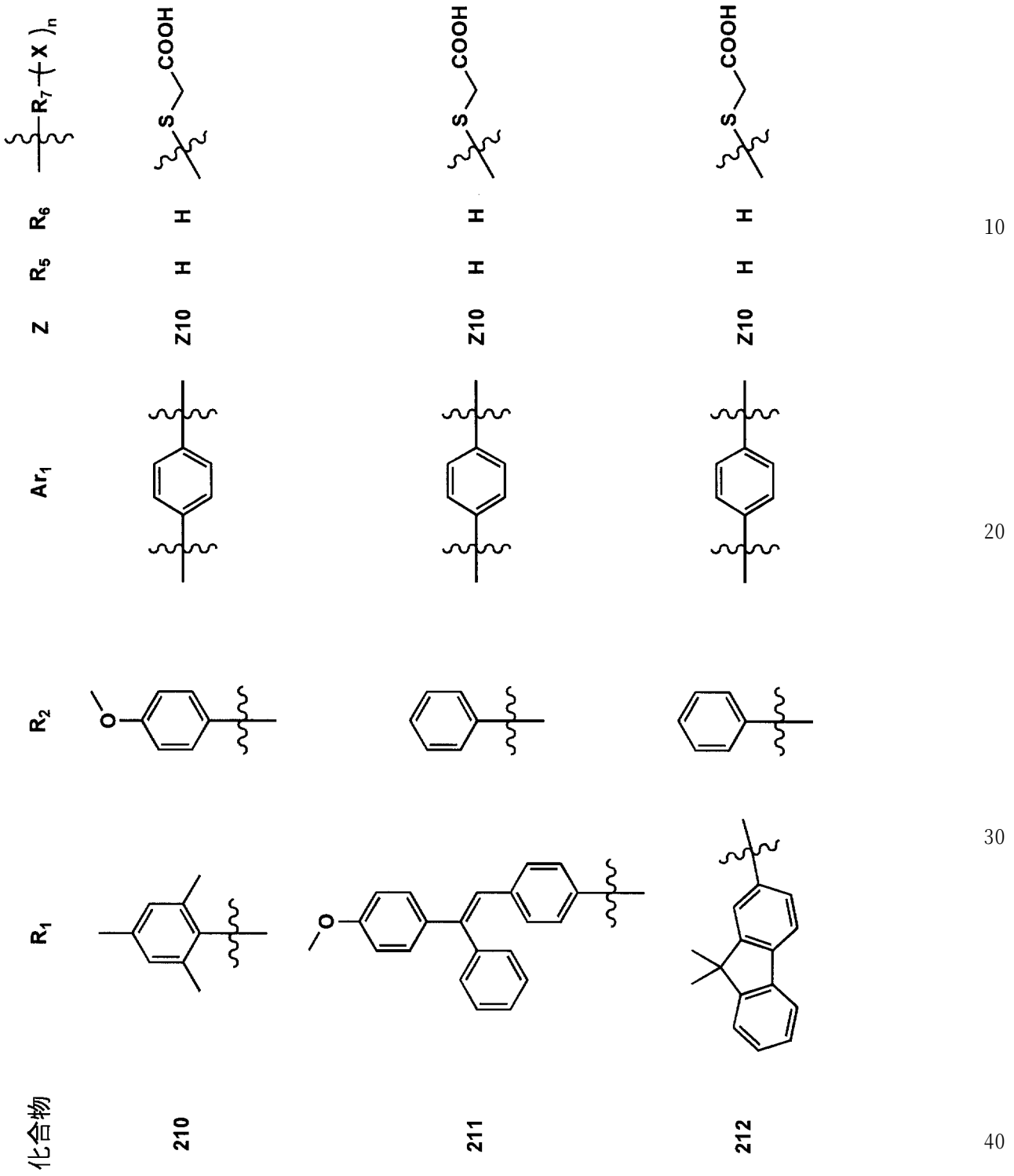
【０１４１】

【化８７】



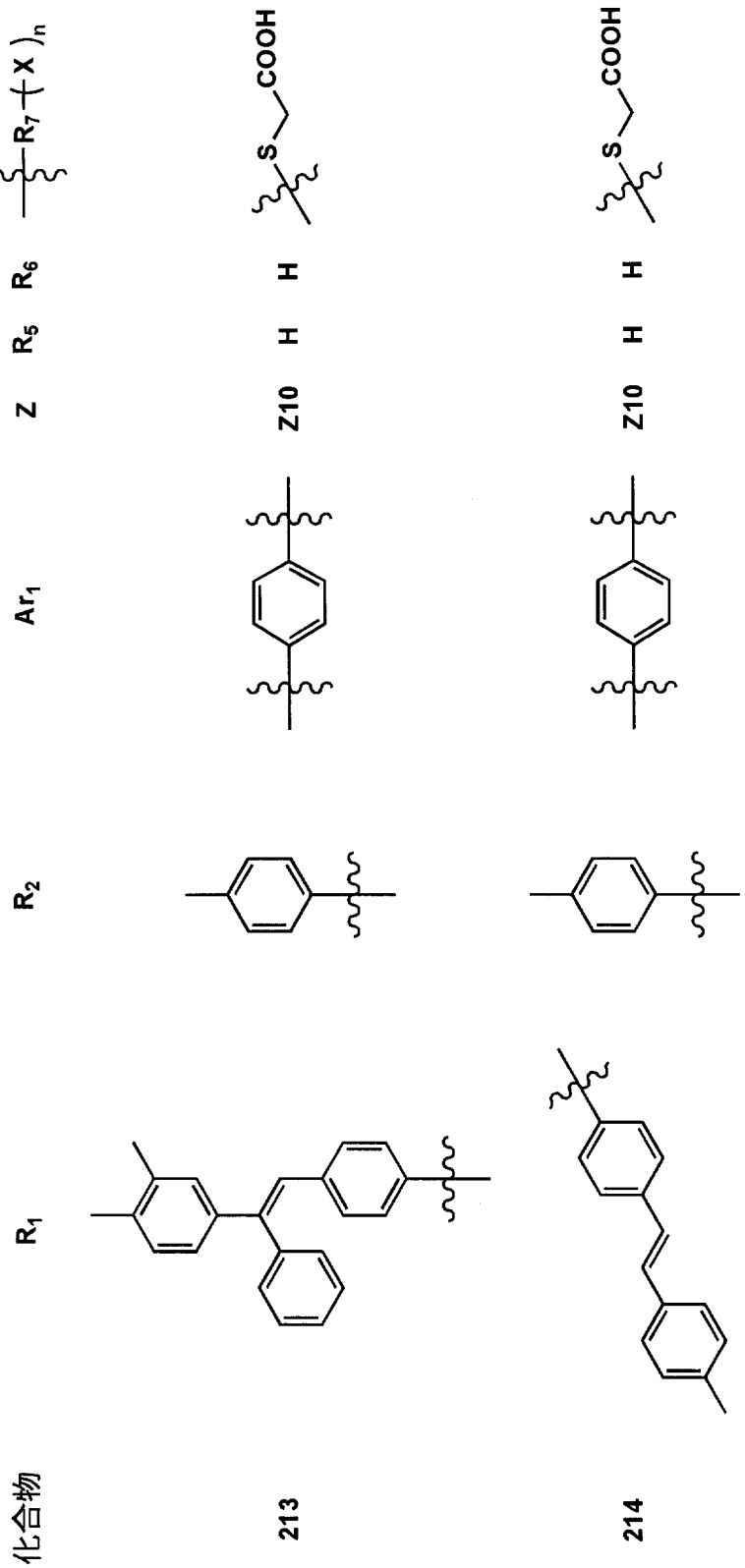
【０１４２】

【化８８】



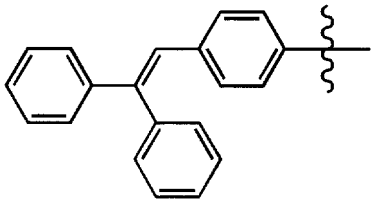
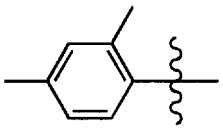
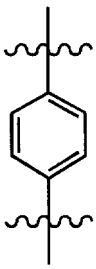
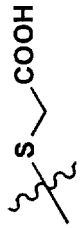
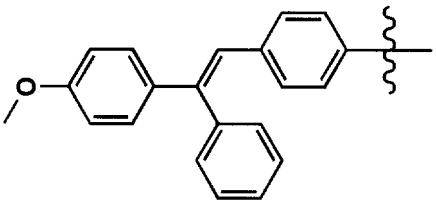
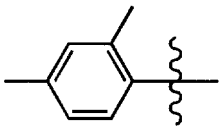
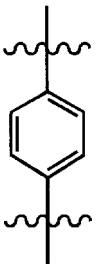
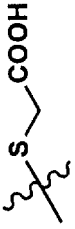
【０１４３】

【化８９】



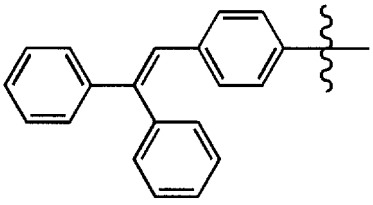
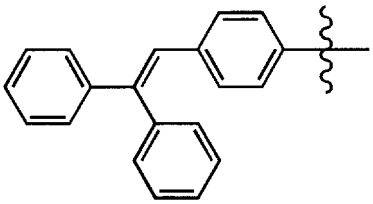
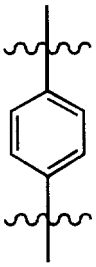
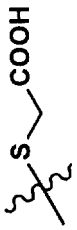
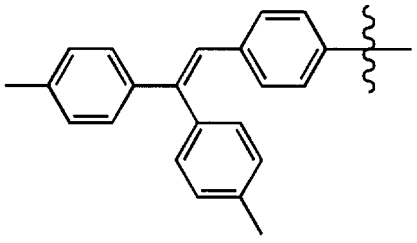
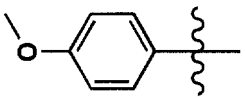
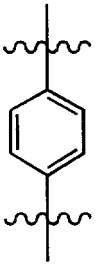
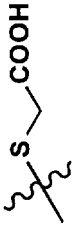
【０１４４】

【化９０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
215				Z10	H	H	
216				Z10	H	H	

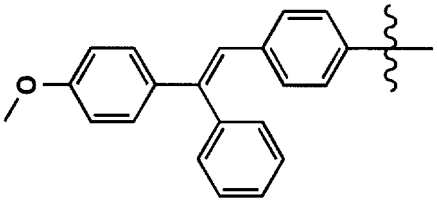
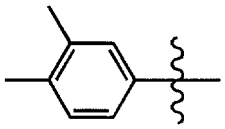
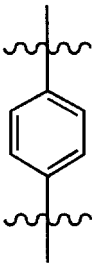
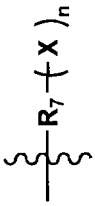
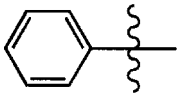
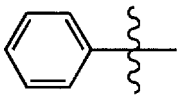
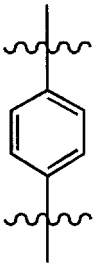
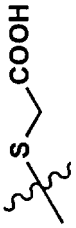
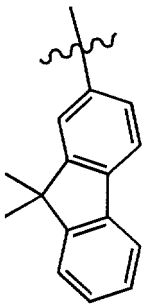
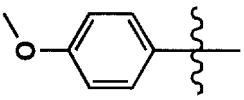
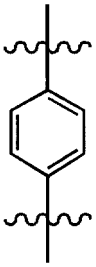
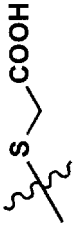
【０１４５】

【化９１】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
217				Z1	Me	H	
218				Z1	Me	H	

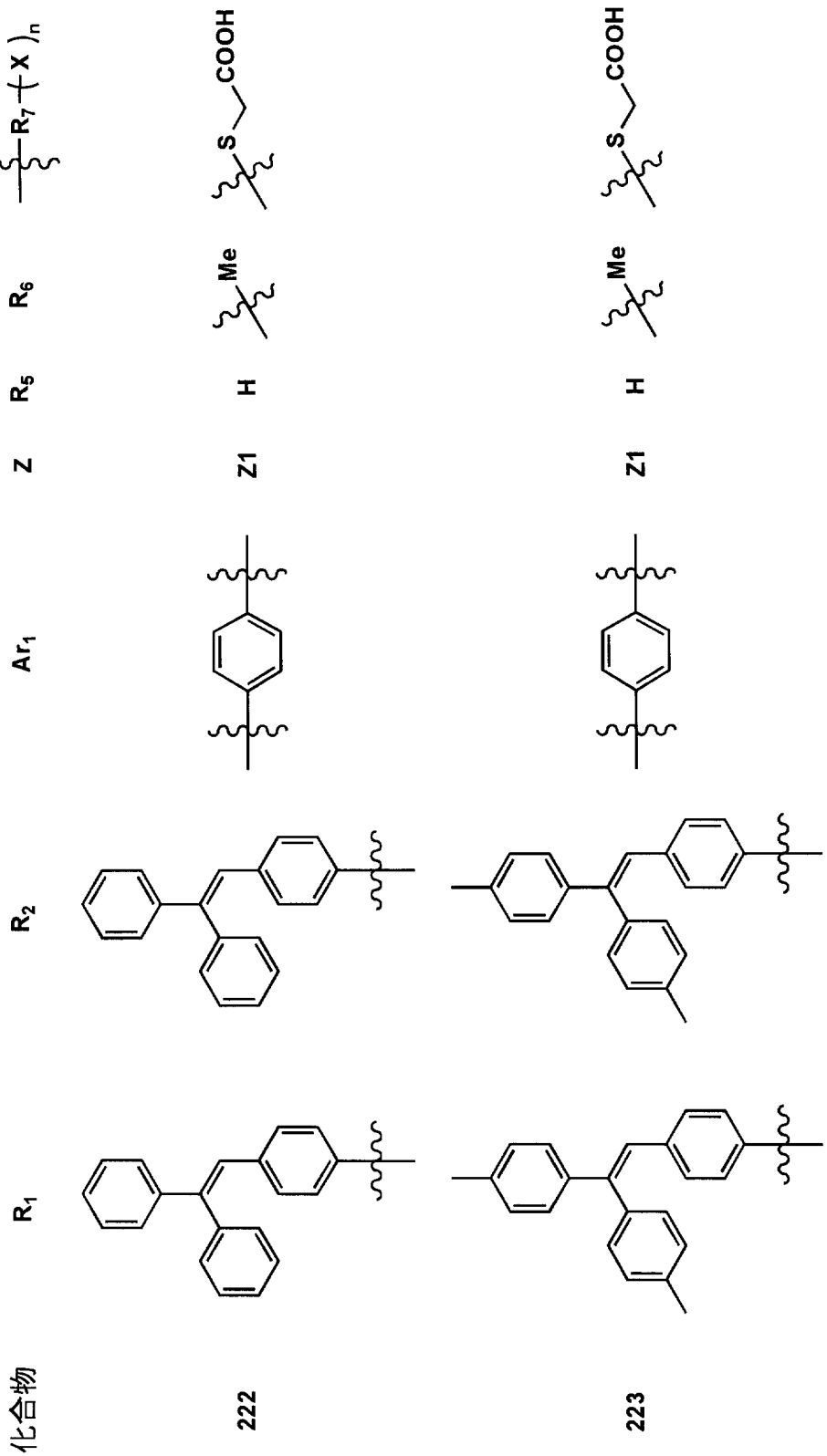
【０１４６】

【化９２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
219				Z1		H	
220				Z1		H	
221				Z1		H	

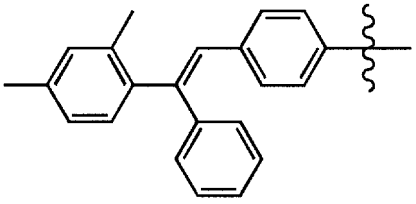
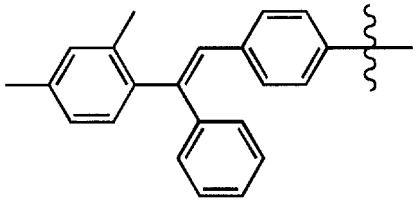
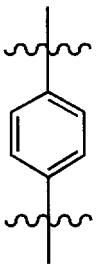
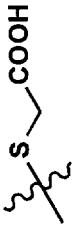
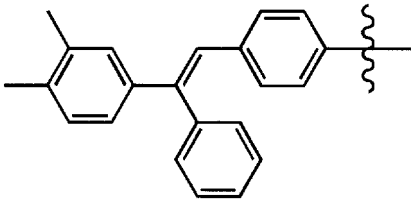
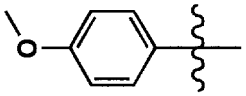
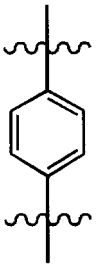
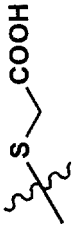
【０１４７】

【化９３】



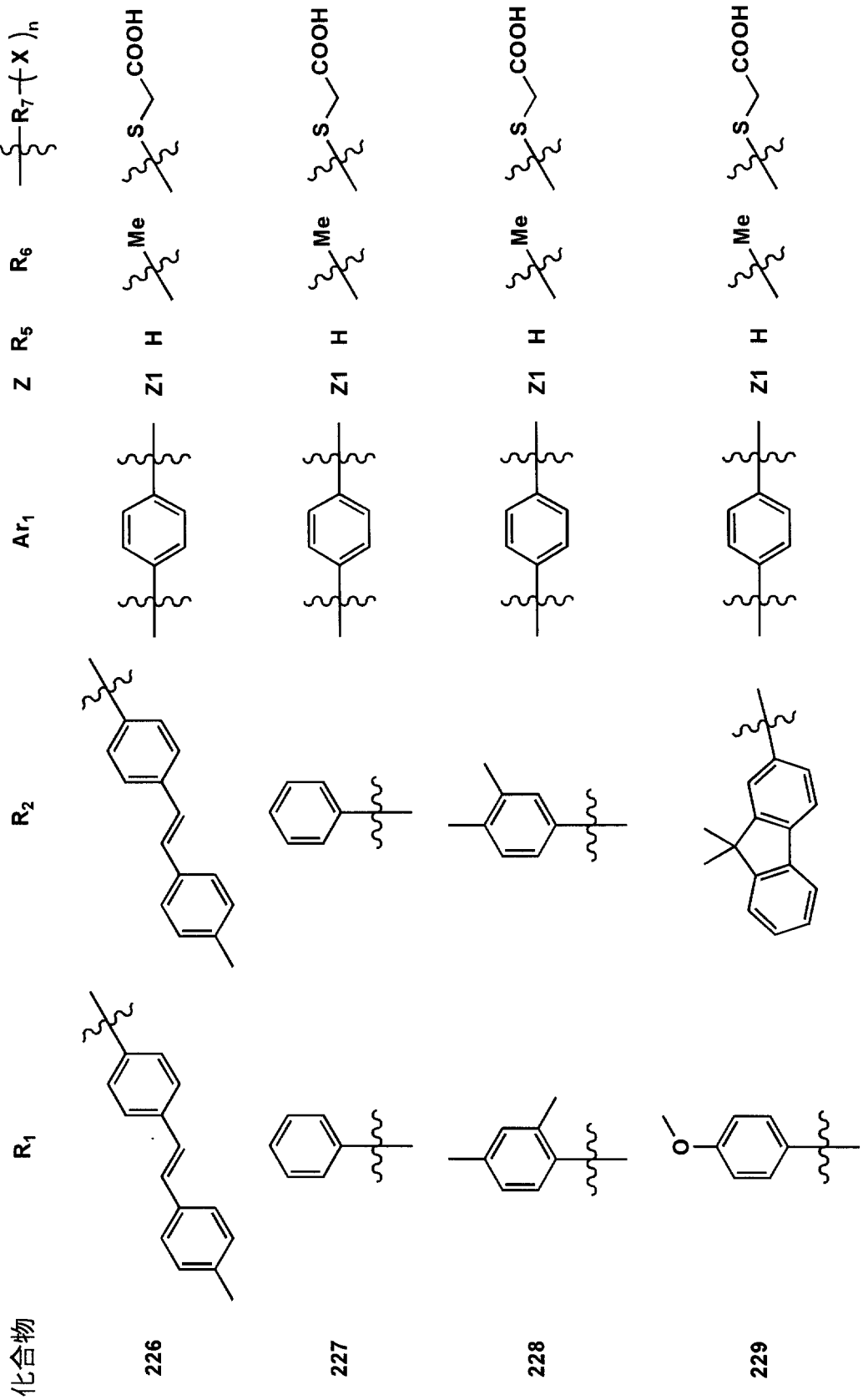
【０１４８】

【化９４】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
224				Z1	H	Me	
225				Z1	H	Me	

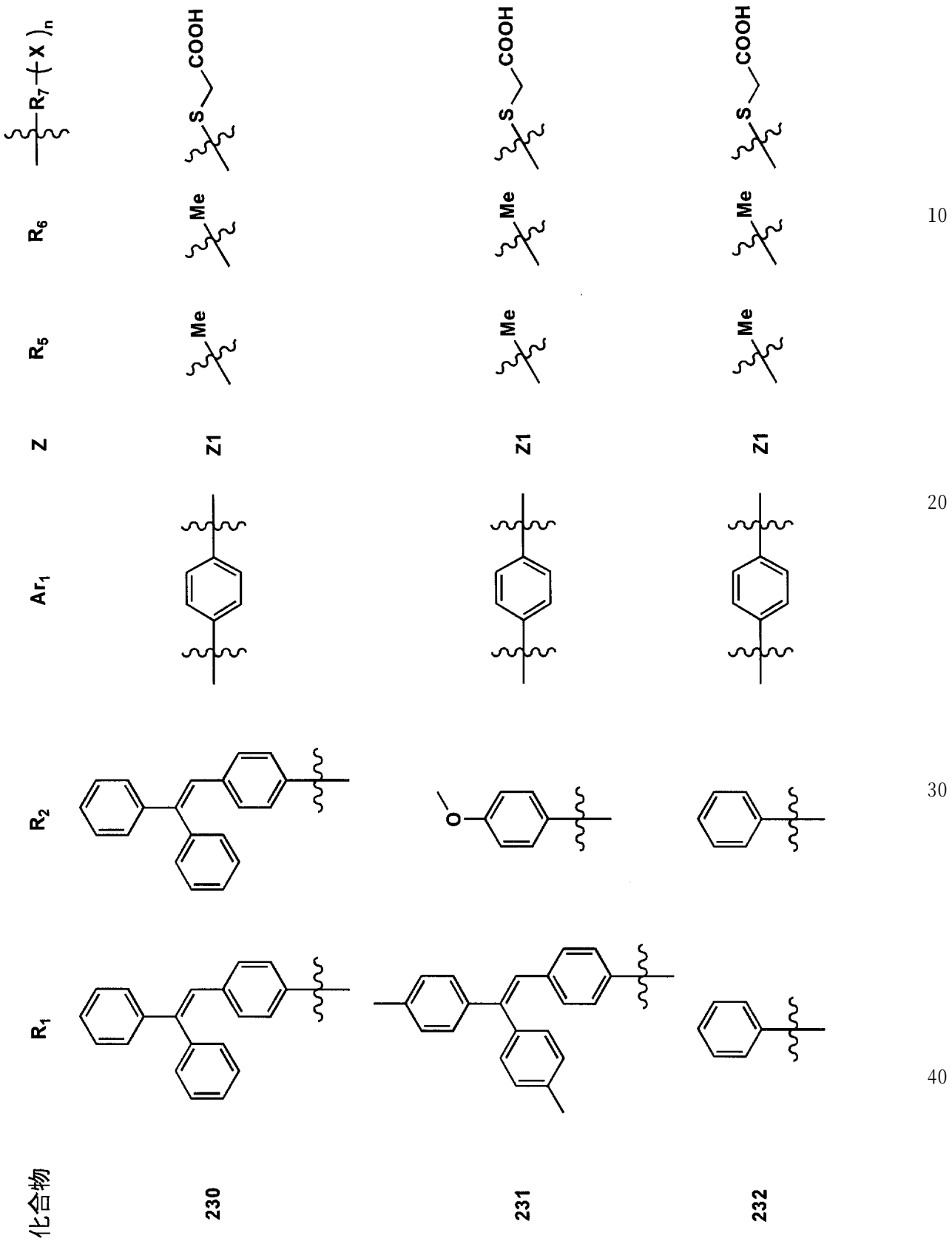
【０１４９】

【化９５】



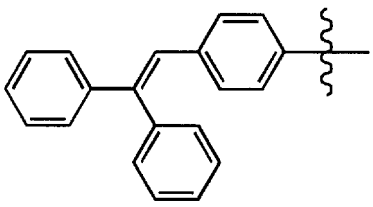
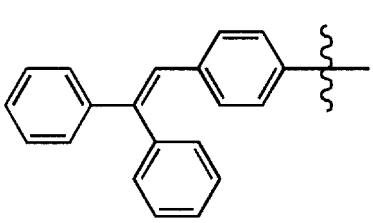
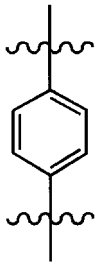
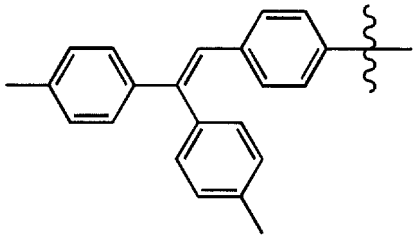
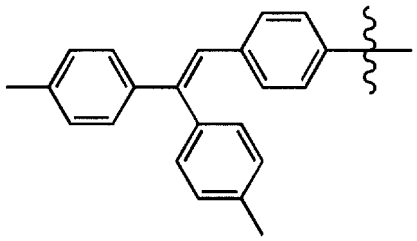
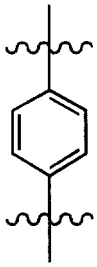
【０１５０】

【化９６】


化合物
R1
R2
Ar1
Z
R5
R6
R7(X)n
230
231
232
Z1
Z1
Z1
Me
Me
Me
Me
Me
Me
COOH
COOH
COOH
S
S
S
O

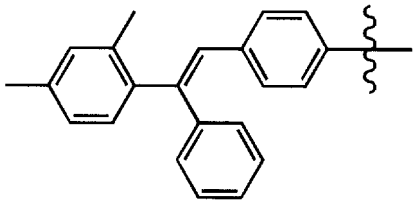
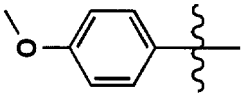
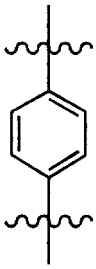
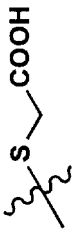
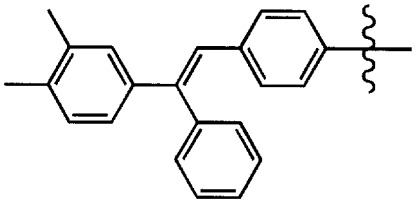
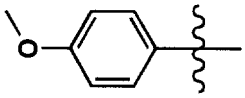
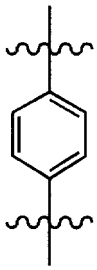
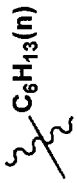
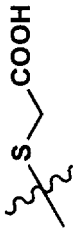
【０１５１】

【化９７】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6
233				Z1	$C_6H_{13}(n)$	H
234				Z1	$C_6H_{13}(n)$	H

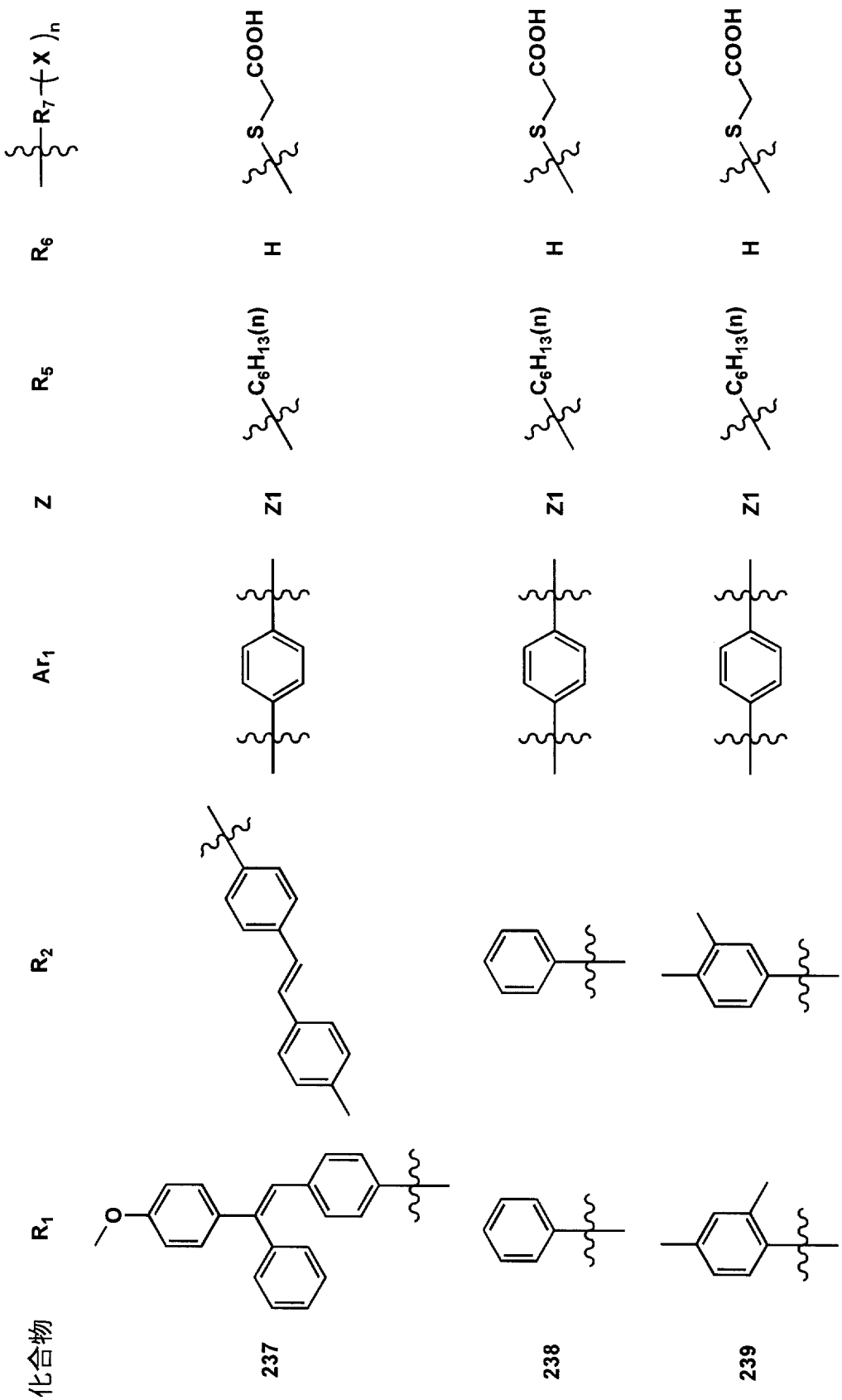
【０１５２】

【化９８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6
235				Z1		 H
236				Z1		 H

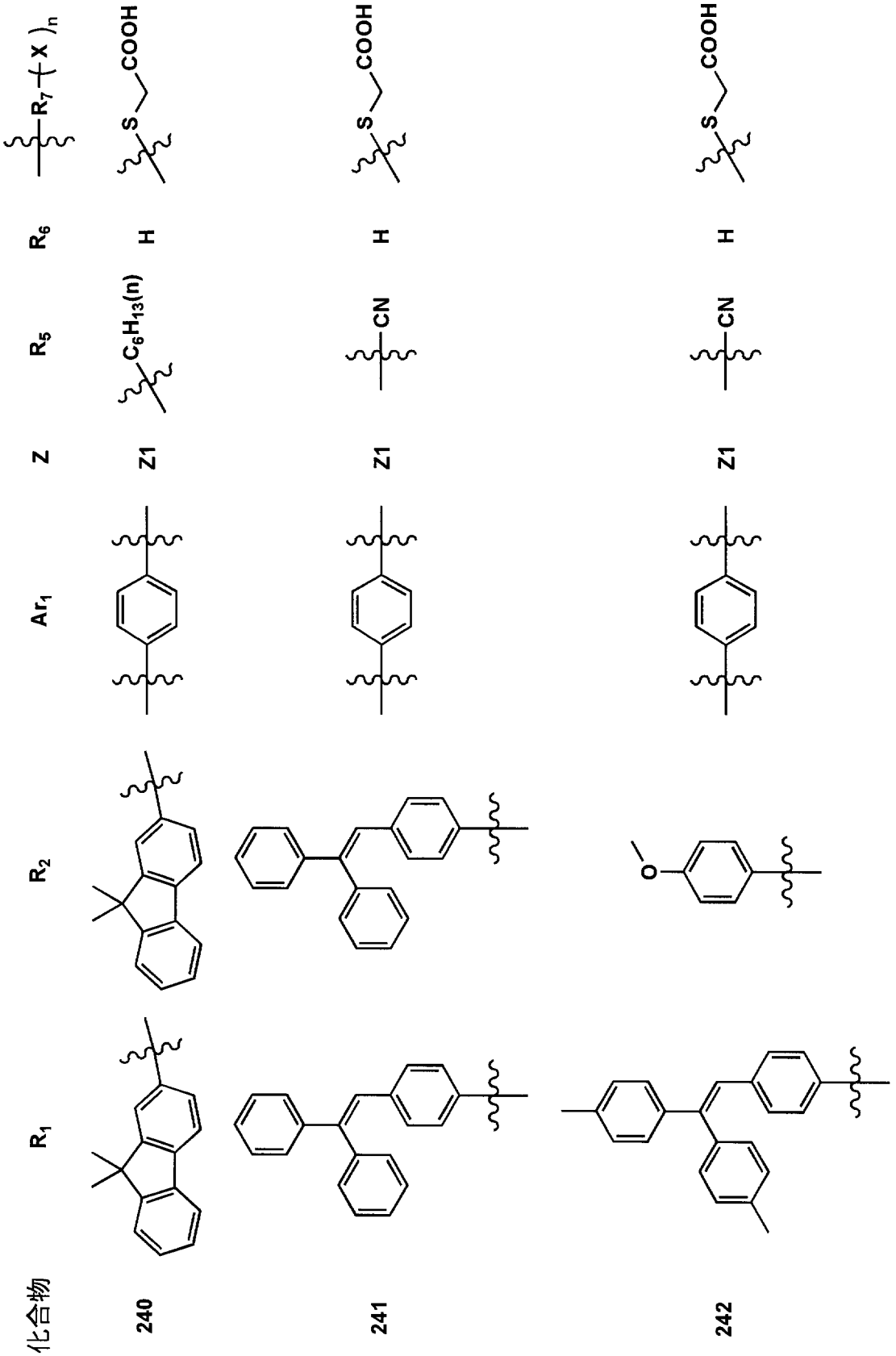
【０１５３】

【化９９】


化合物
R1
R2
Ar1
Z
R5
R6
237
238
239
Z1
Z1
Z1
H
H
H
C6H13(n)
C6H13(n)
C6H13(n)
S
COOH
O
R7(X)n

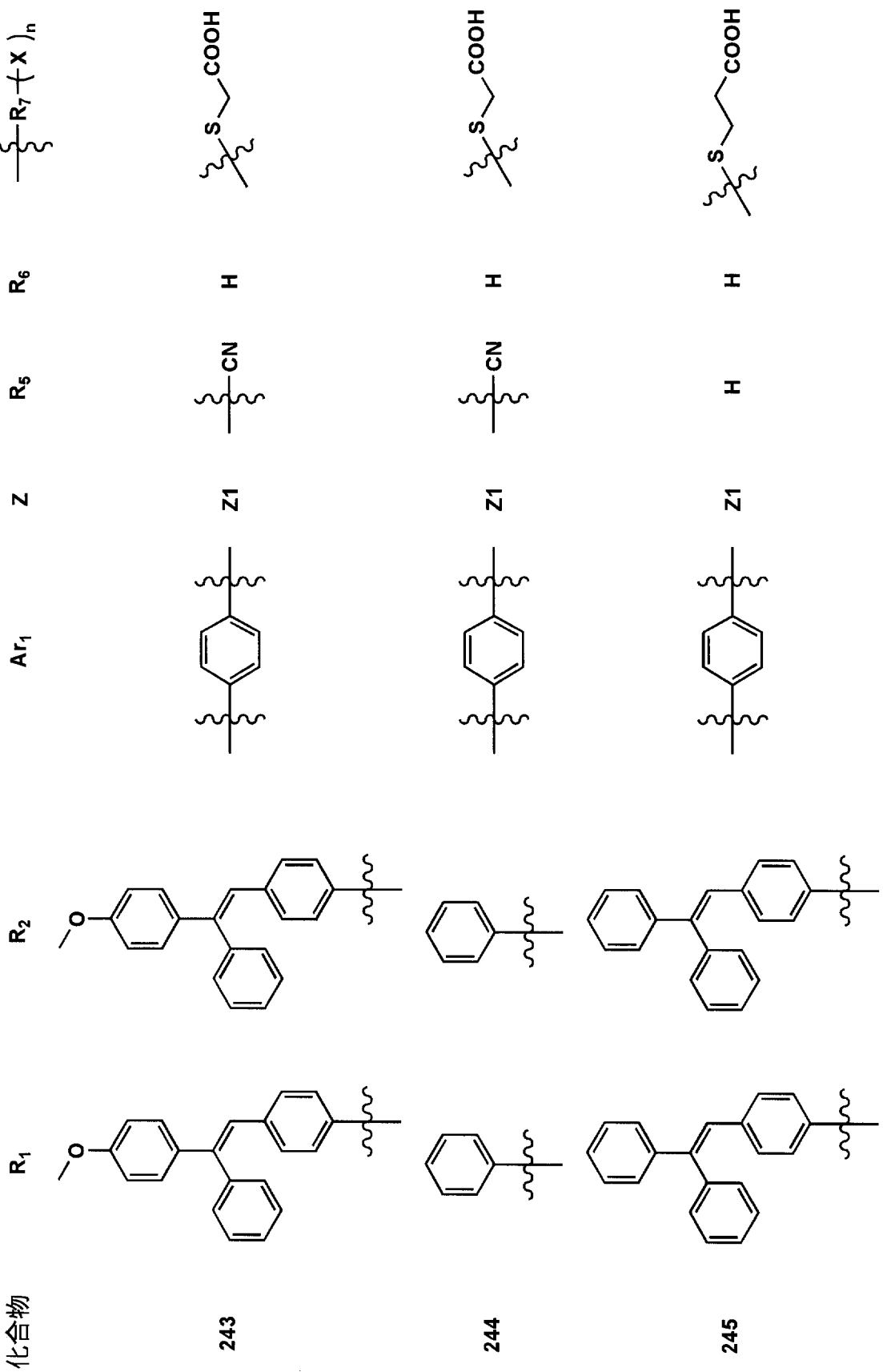
【０１５４】

【化１００】


化合物
R1
R2
Ar1
Z
R5
R6
240
241
242
Z1
Z1
Z1
C6H13(n)
CN
CN
H
H
H
S
COOH
S
COOH
S
COOH
O

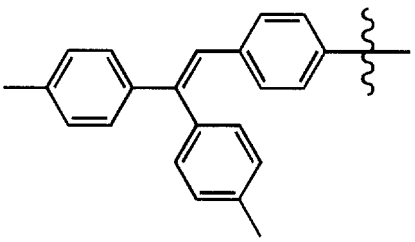
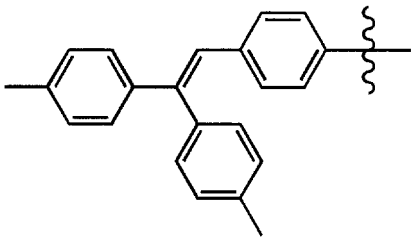
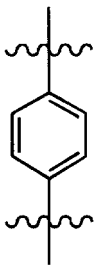
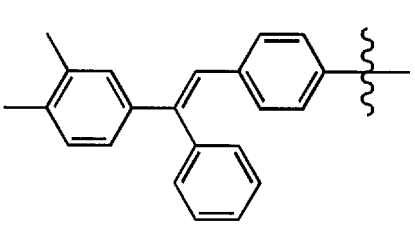
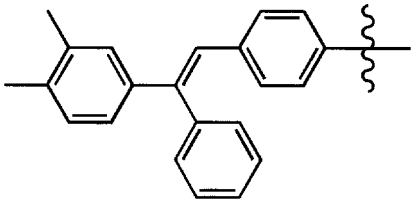
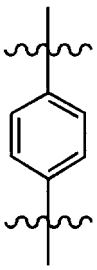
【０１５５】

【化１０１】



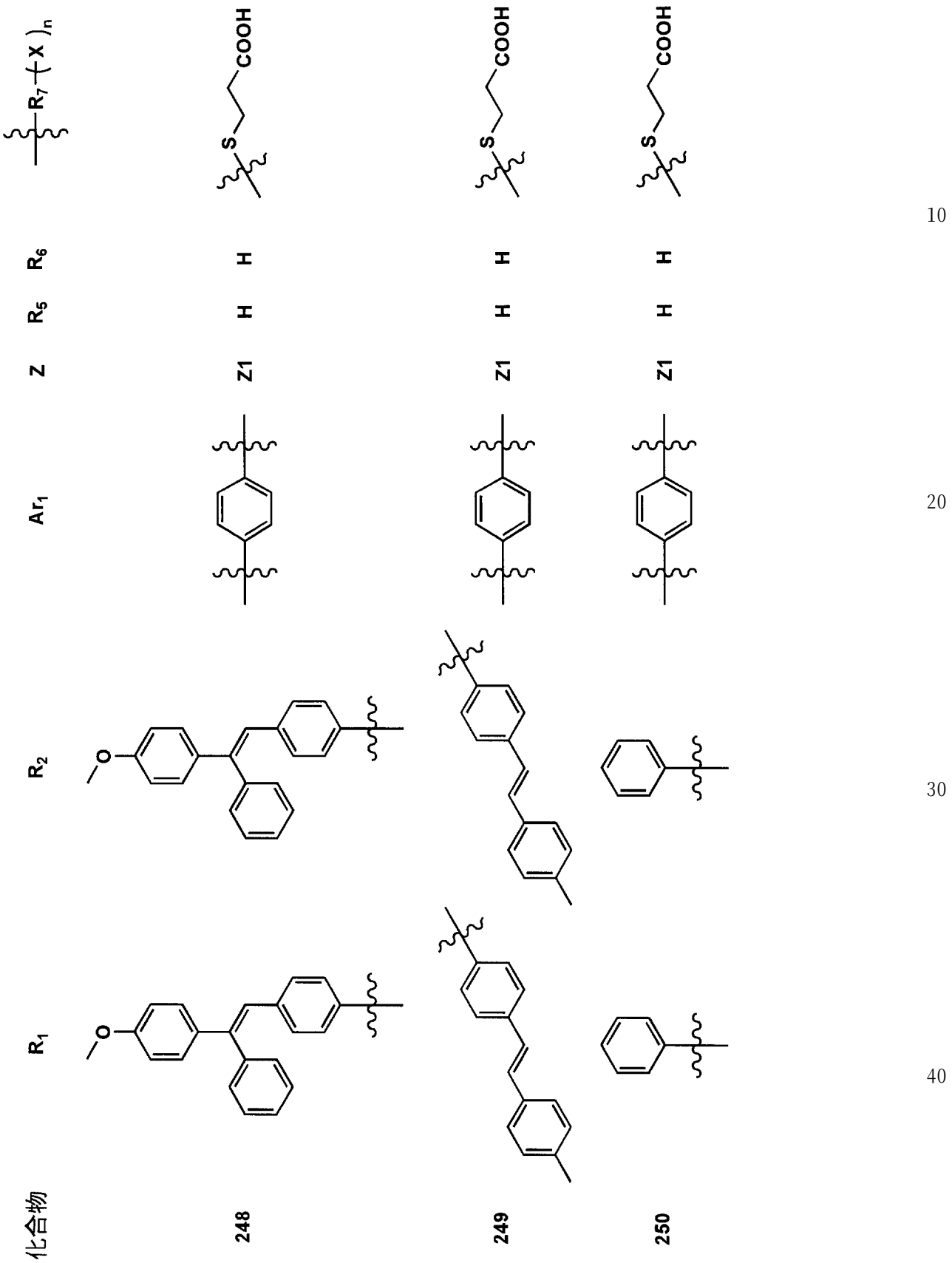
【０１５６】

【化１０２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
246				Z1	H	H	
247				Z1	H	H	

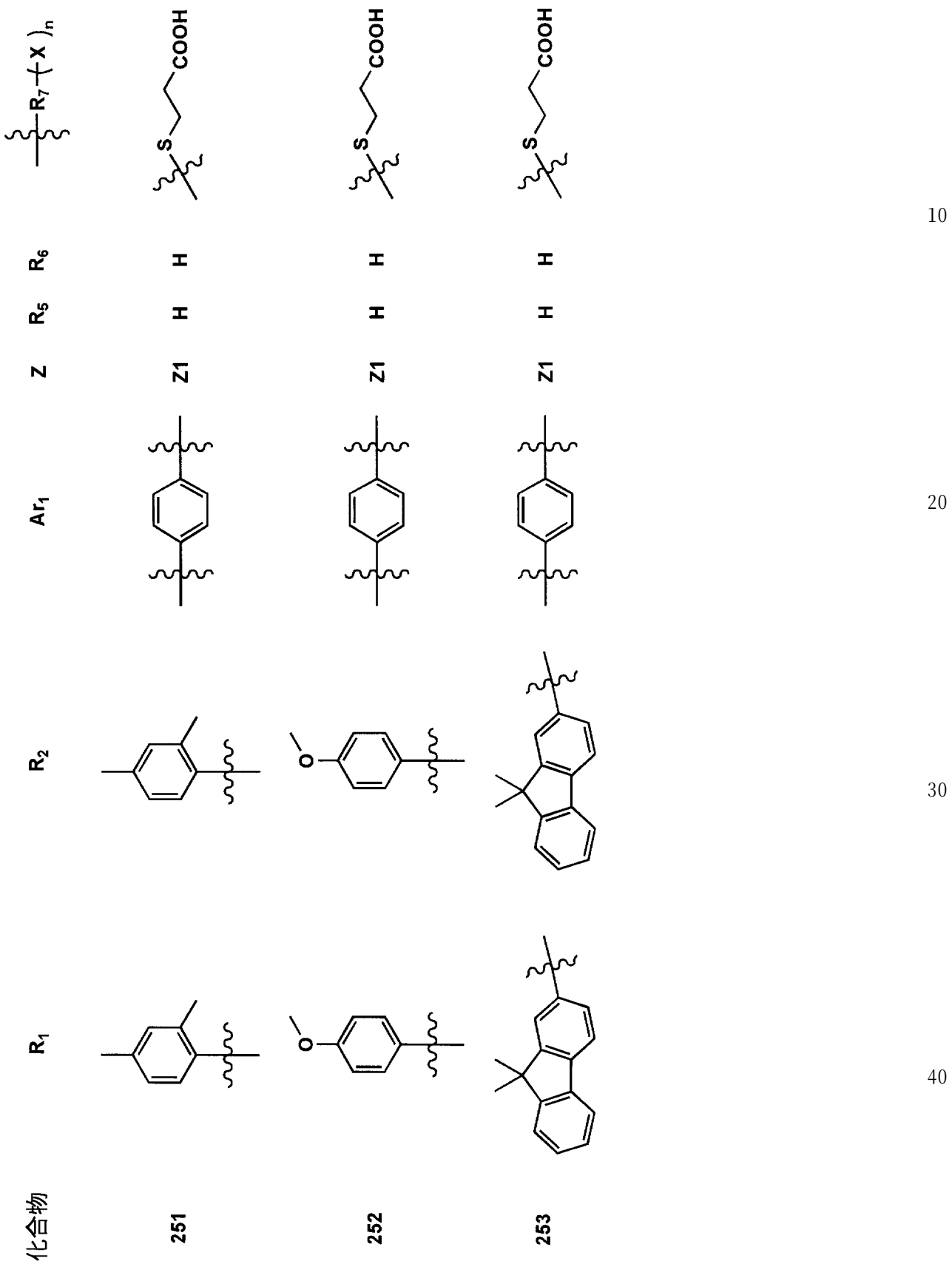
【０１５７】

【化１０３】



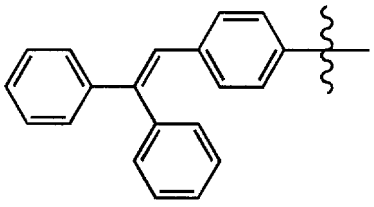
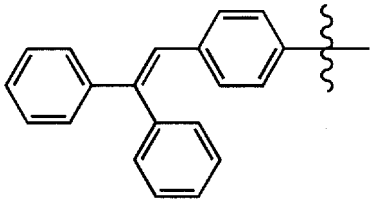
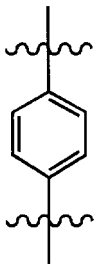
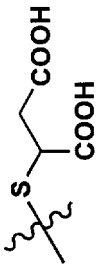
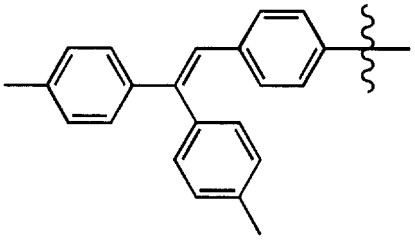
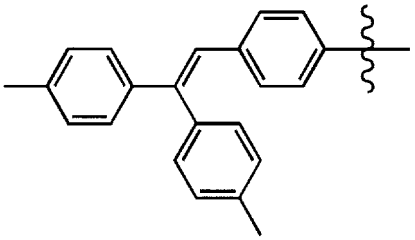
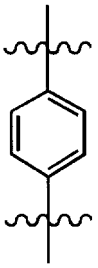
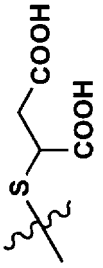
【０１５８】

【化１０４】



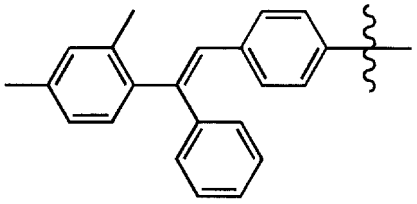
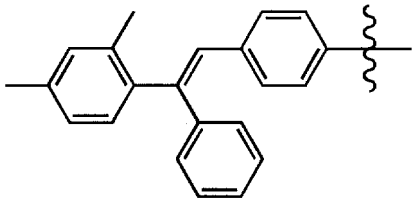
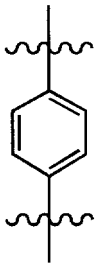
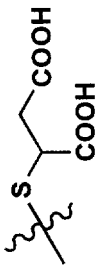
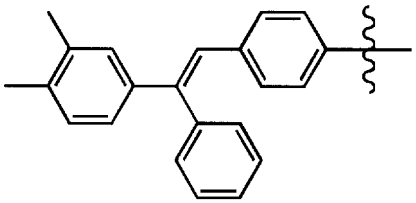
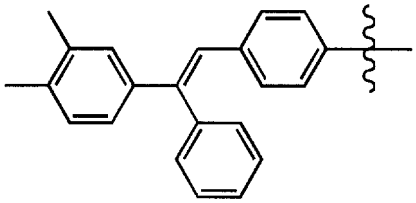
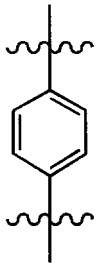
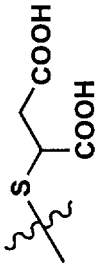
【０１５９】

【化１０５】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
254				Z1	H	H	
255				Z1	H	H	

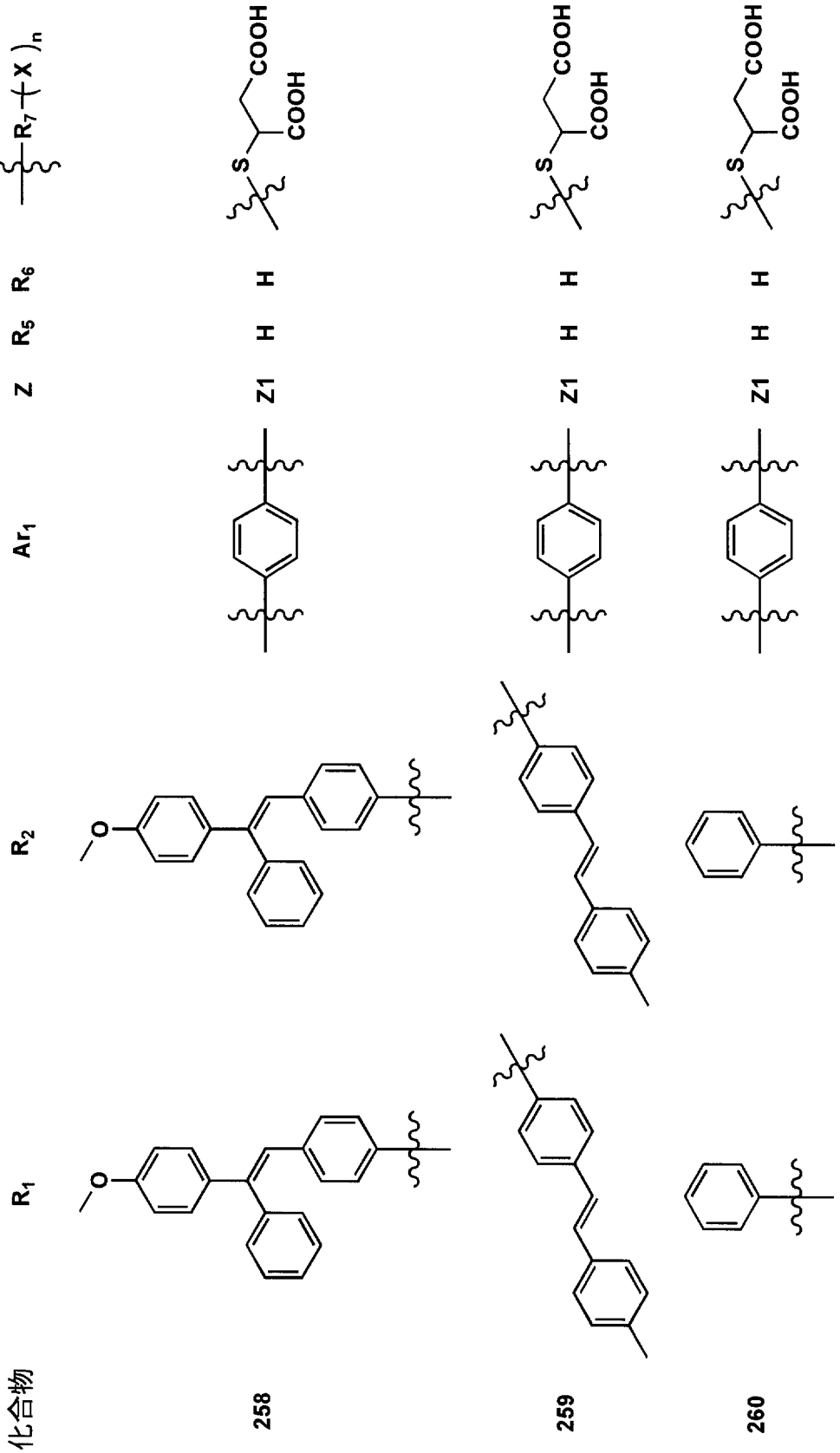
【０１６０】

【化１０６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
256				Z1	H	H	
257				Z1	H	H	

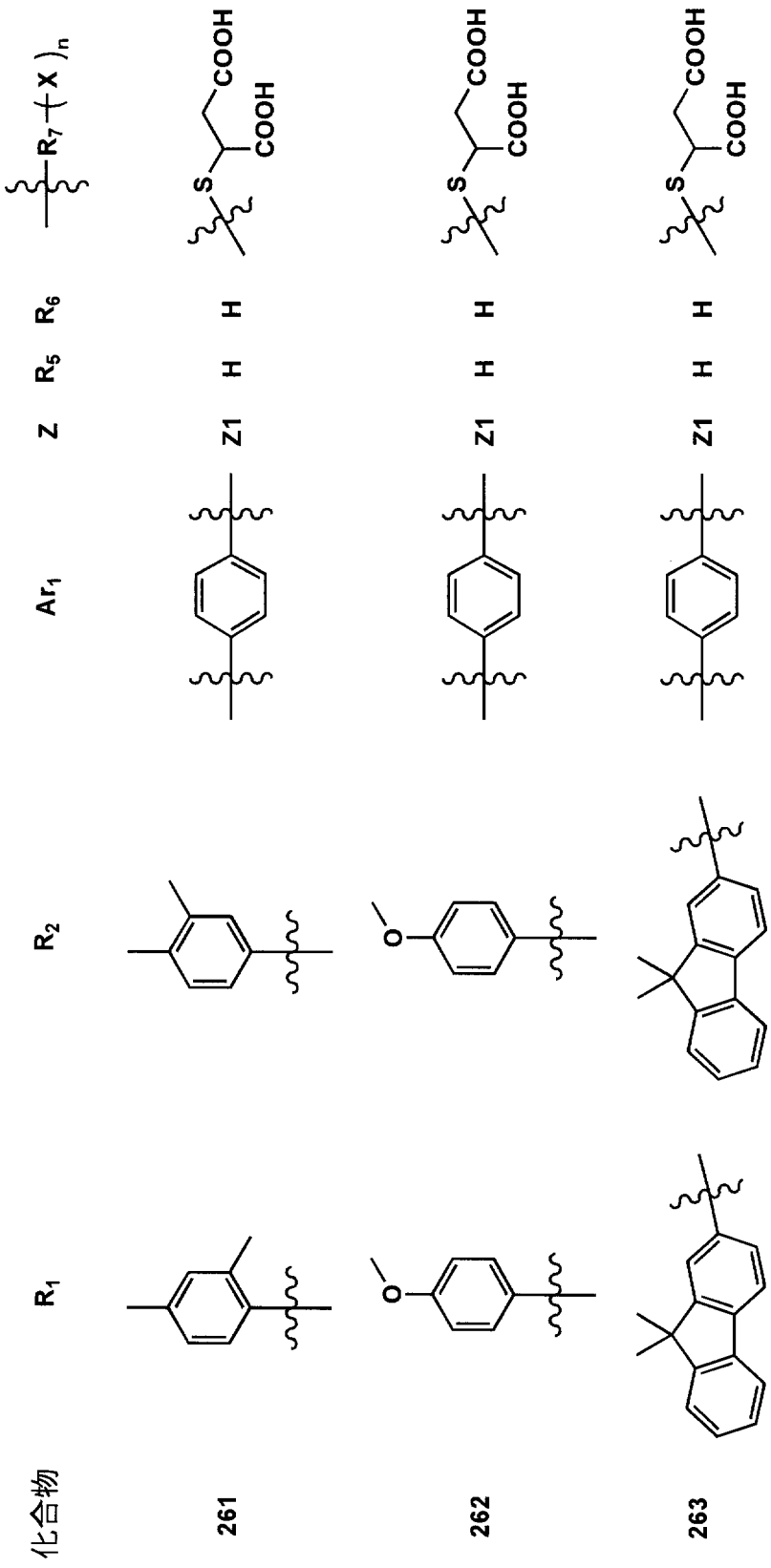
【０１６１】

【化１０７】



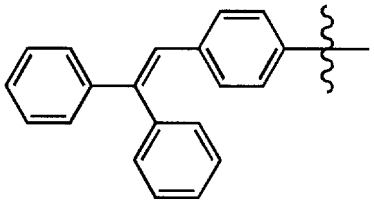
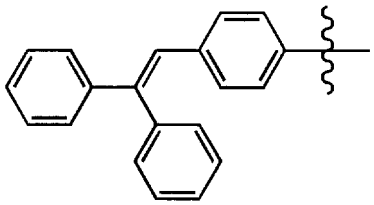
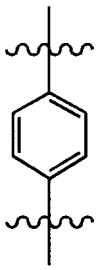
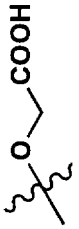
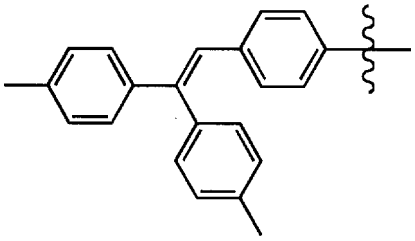
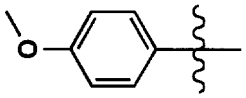
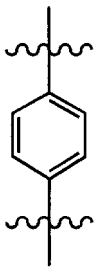
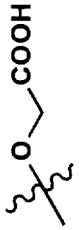
【０１６２】

【化１０８】



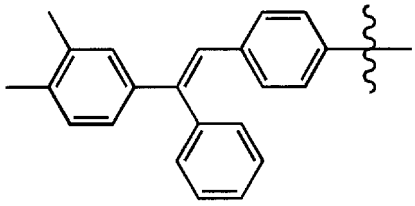
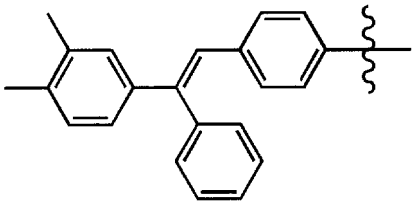
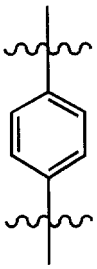
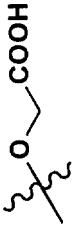
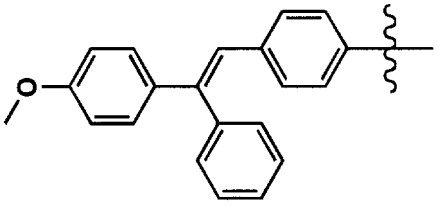
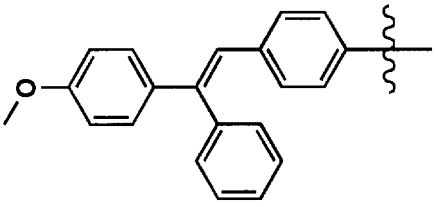
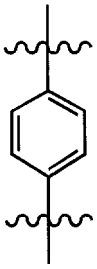
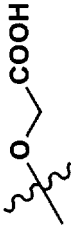
【０１６３】

【化１０９】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
264				Z1	H	H	 
265				Z1	H	H	

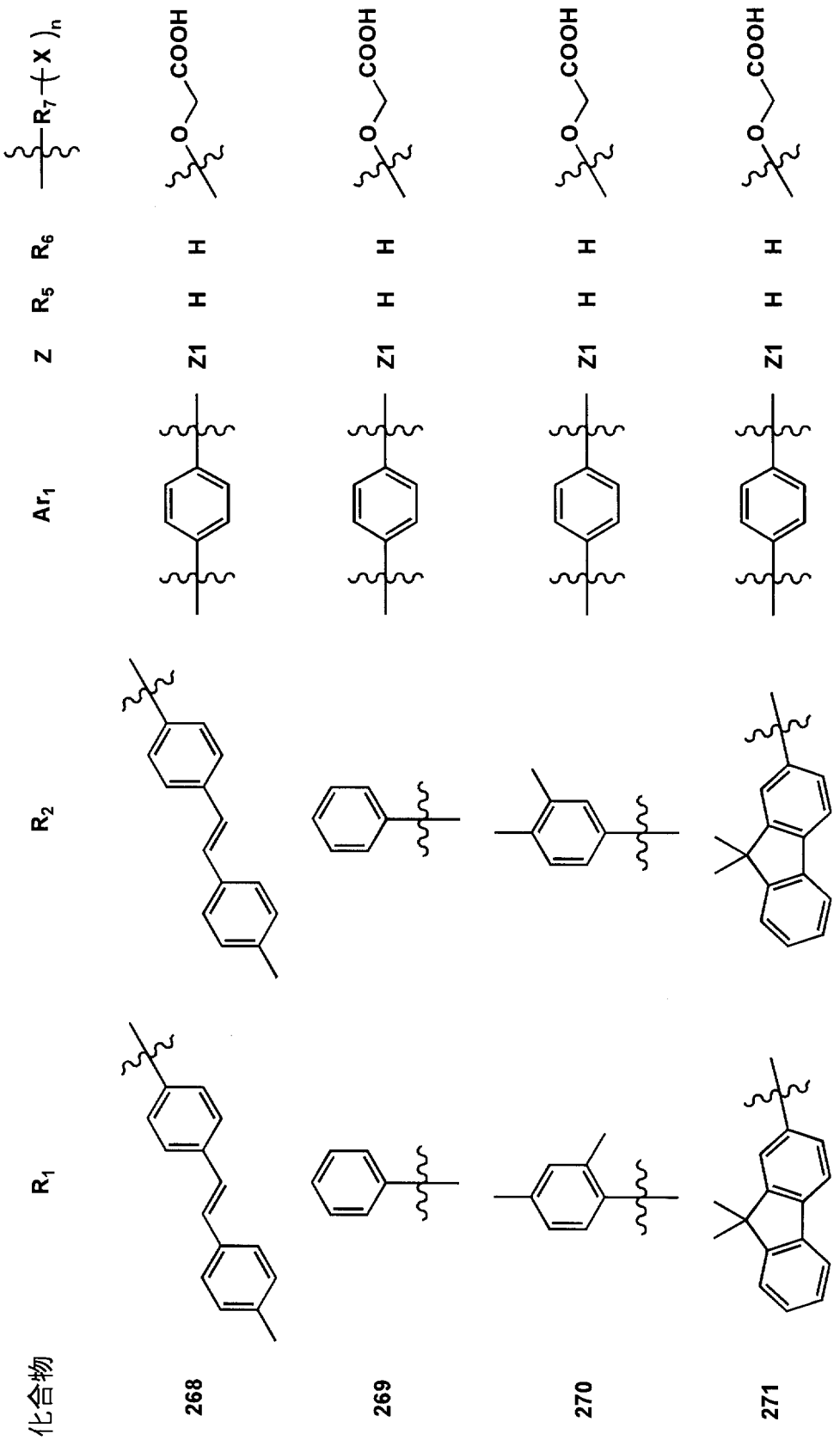
【０１６４】

【化１１０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
266				Z1	H	H	
267				Z1	H	H	

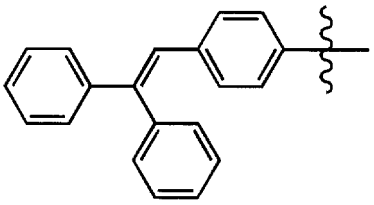
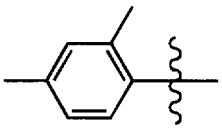
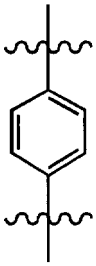
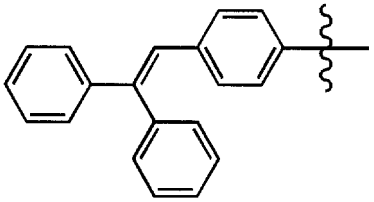
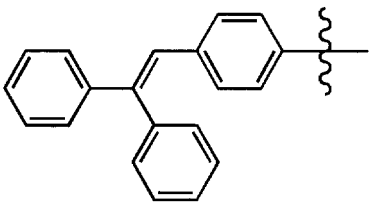
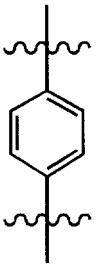
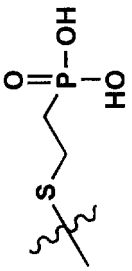
【０１６５】

【化１１１】



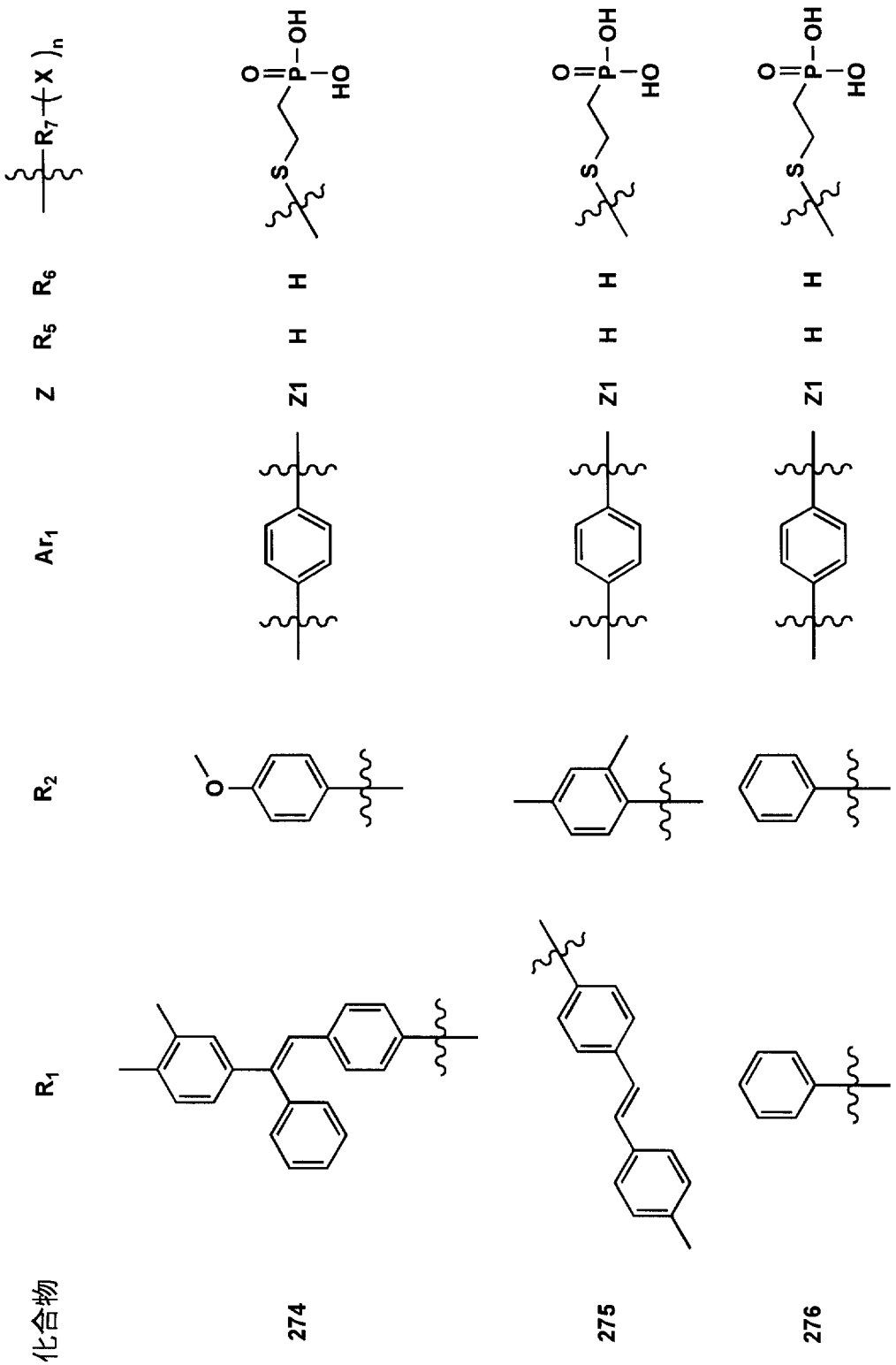
【０１６６】

【化１１２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
272				Z1	H	H	
273				Z1	H	H	

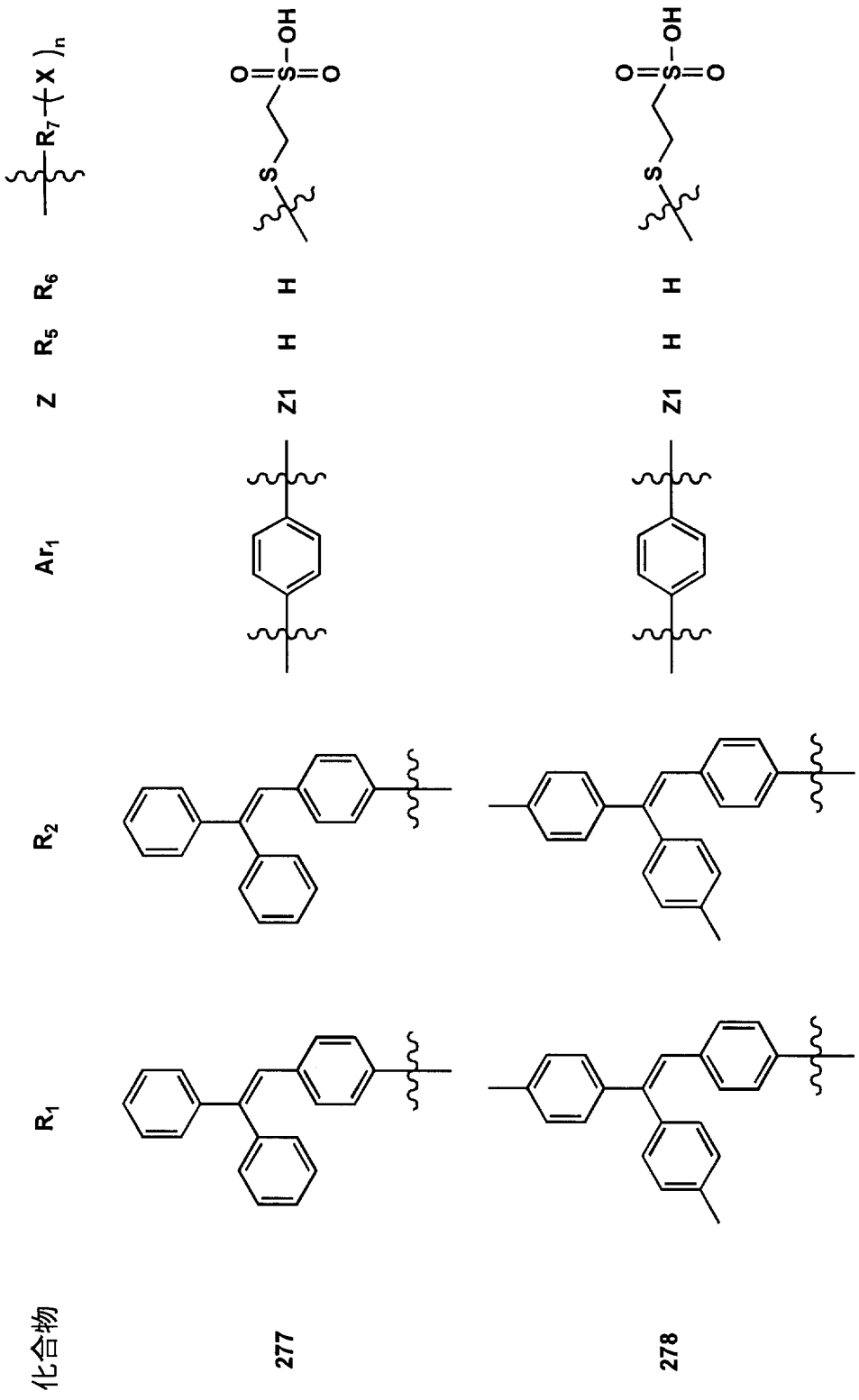
【０１６７】

【化１１３】



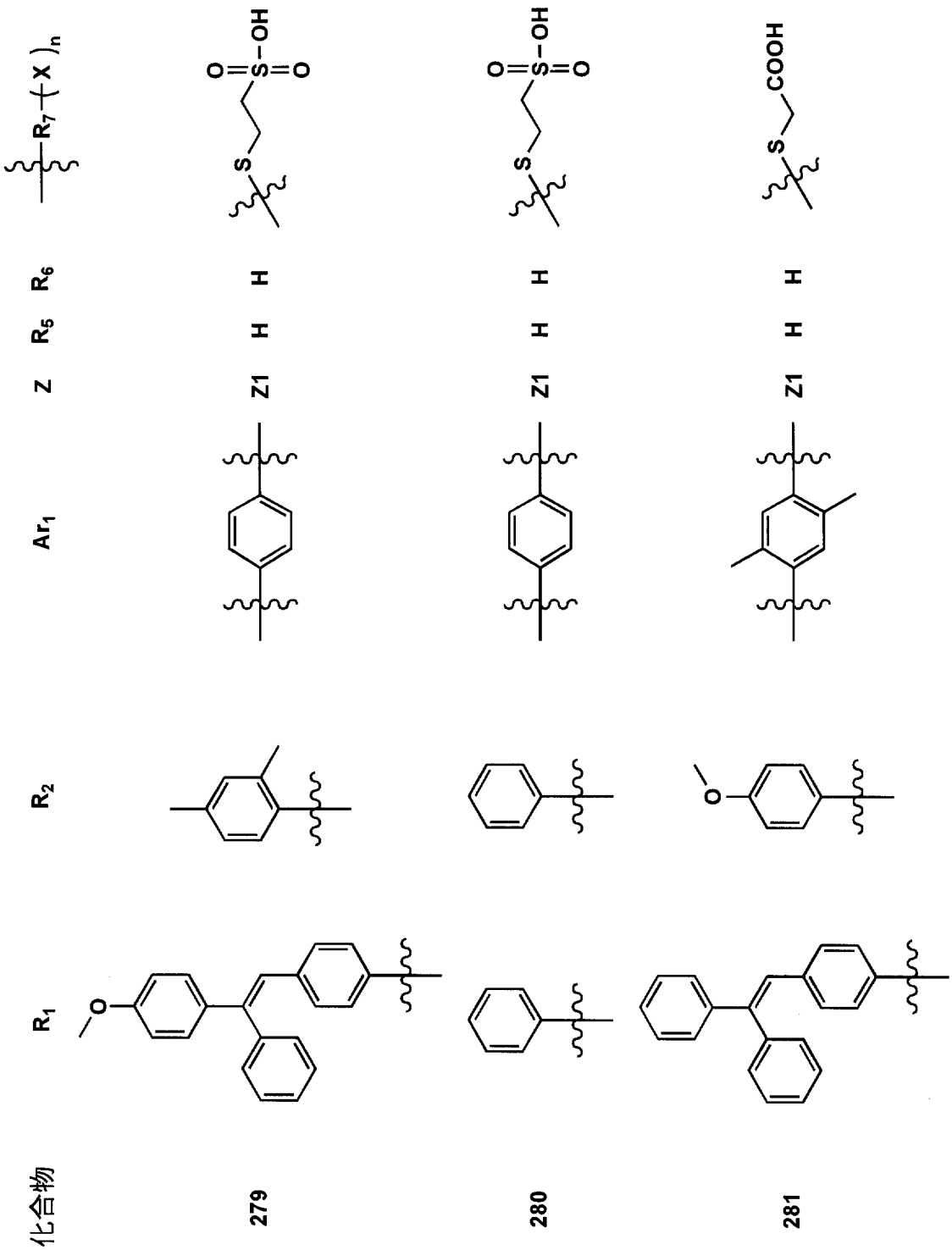
【０１６８】

【化１１４】



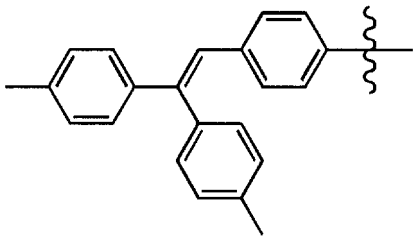
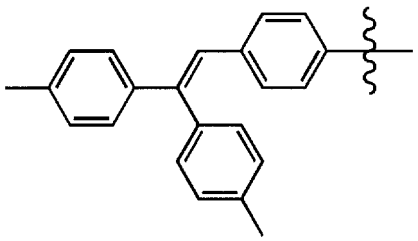
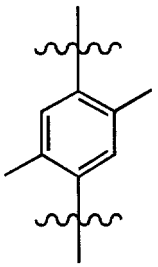
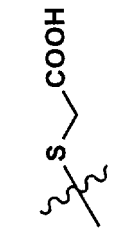
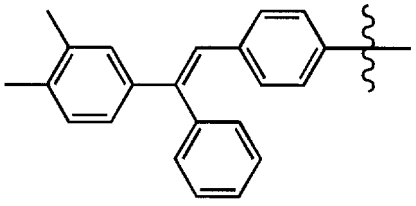
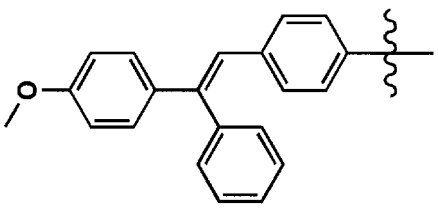
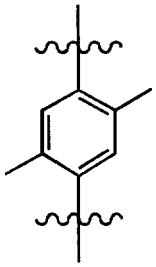
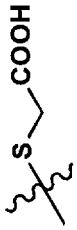
【０１６９】

【化１１５】



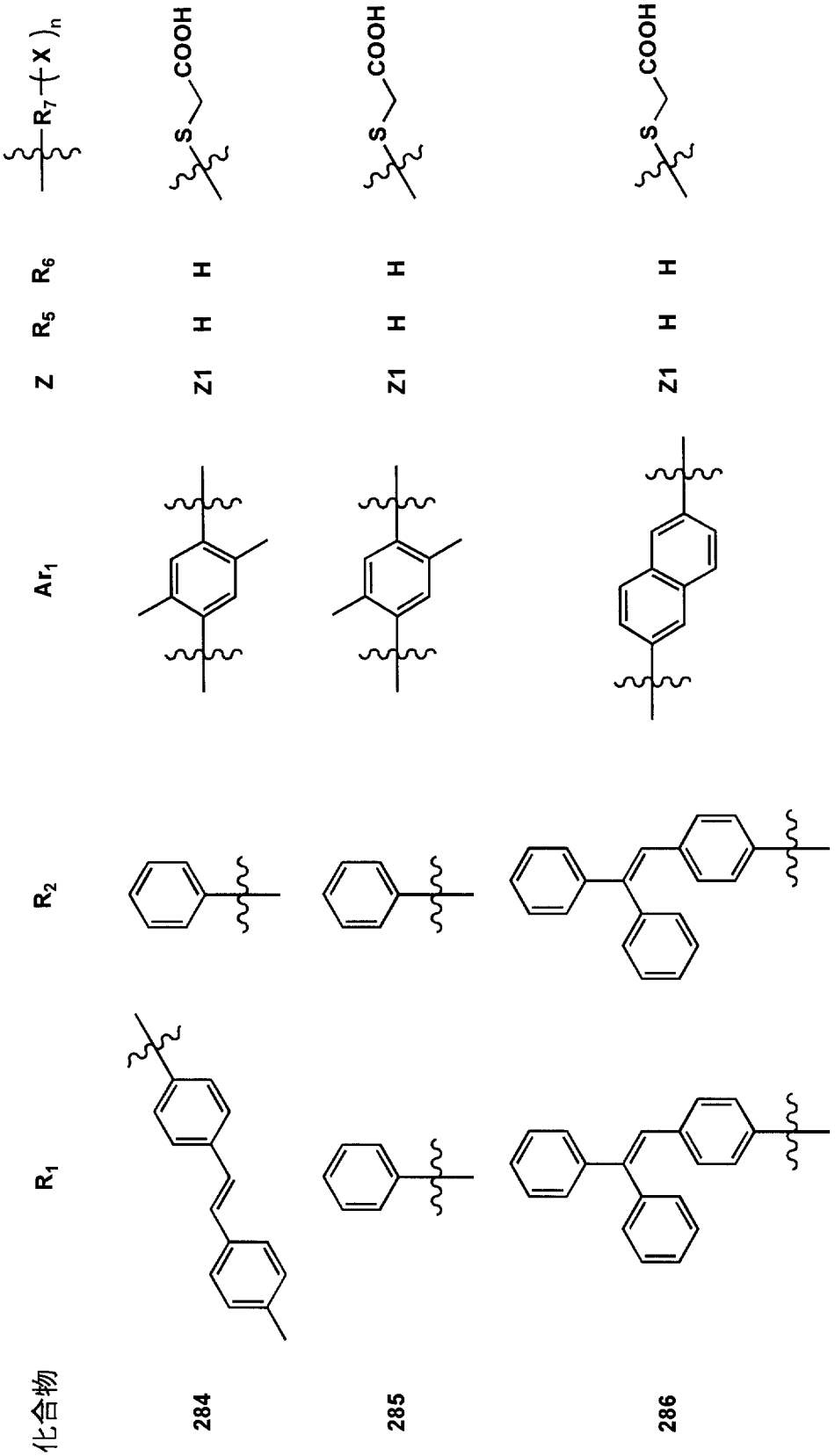
【０１７０】

【化１１６】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
282				Z1	H	H	
283				Z1	H	H	

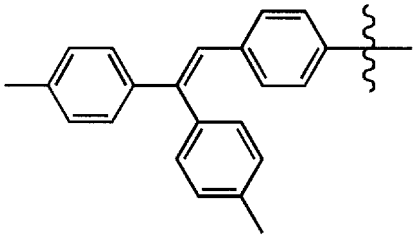
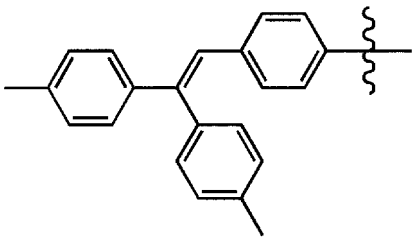
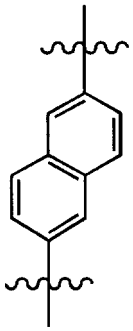
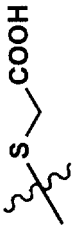
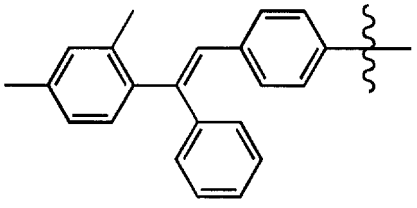
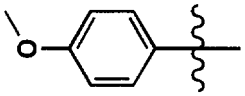
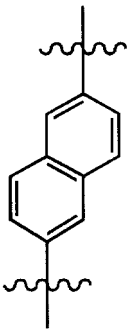
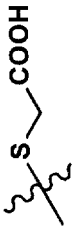
【０１７１】

【化１１７】



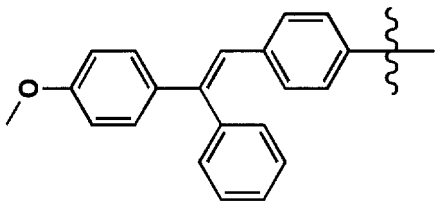
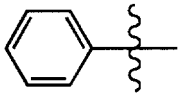
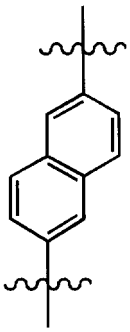
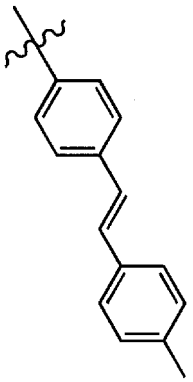
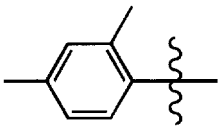
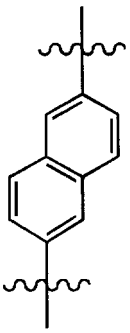
【０１７２】

【化１１８】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
287				Z1	H	H	
288				Z1	H	H	

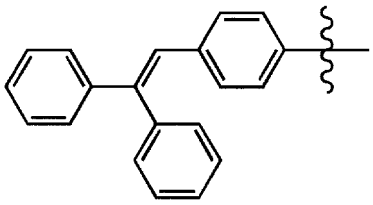
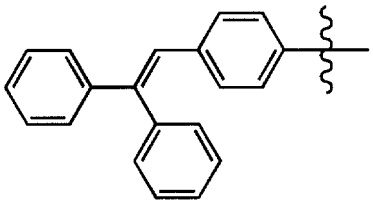
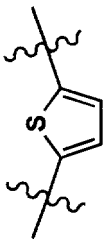
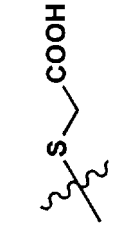
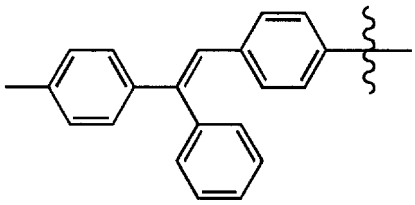
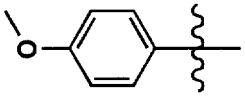
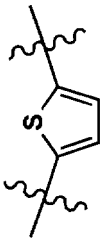
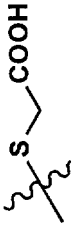
【０１７３】

【化１１９】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6
289				Z1	H	H
290				Z1	H	H

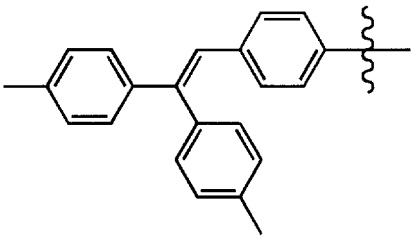
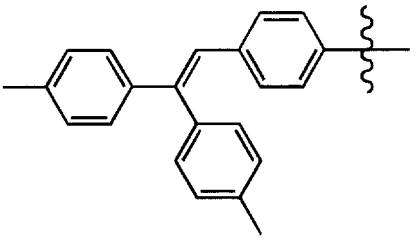
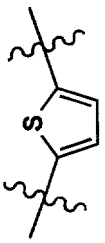
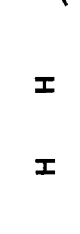
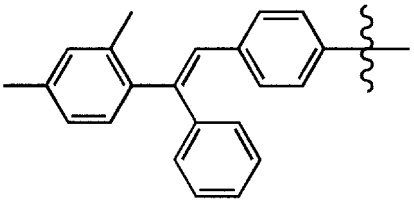
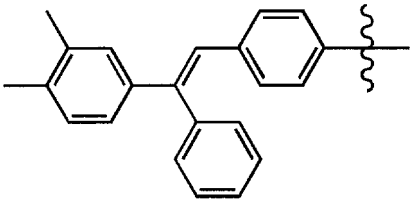
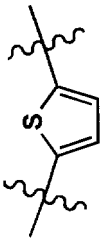
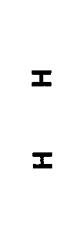
【０１７４】

【化１２０】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
291				Z1	H	H	
292				Z1	H	H	

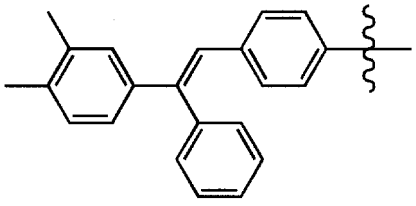
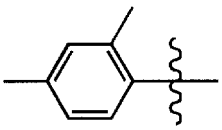
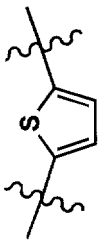
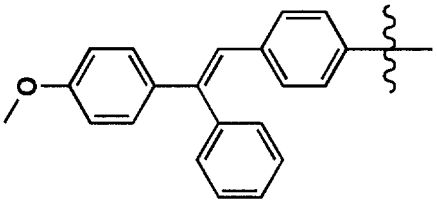
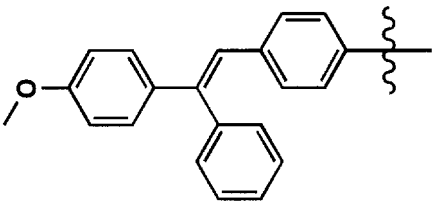
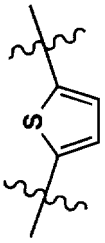
【０１７５】

【化１２１】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
293				Z1	H	H	
294				Z1	H	H	

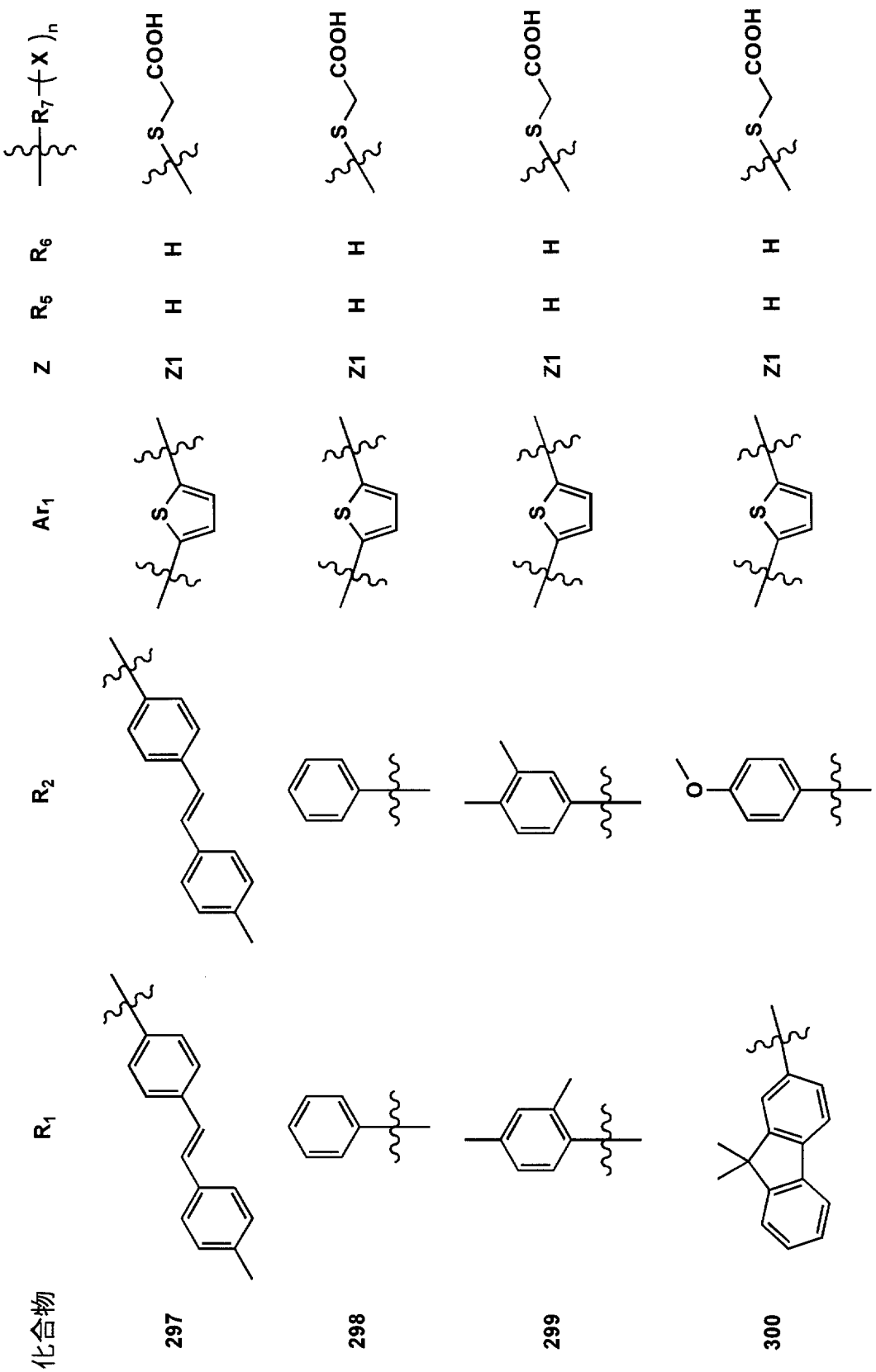
【０１７６】

【化１２２】

化合物	R_1	R_2	Ar_1	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
295				Z1	H	H	
296				Z1	H	H	

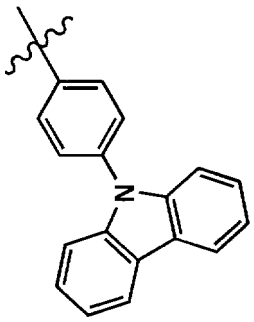
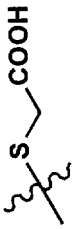
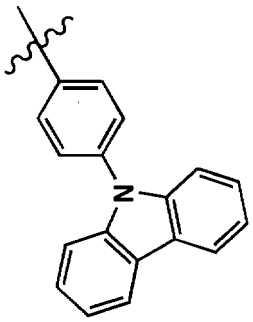
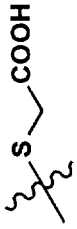
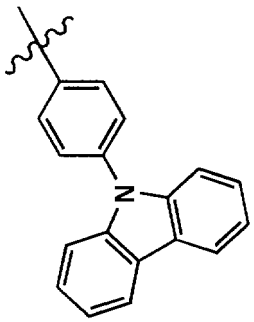
【０１７７】

【化１２３】



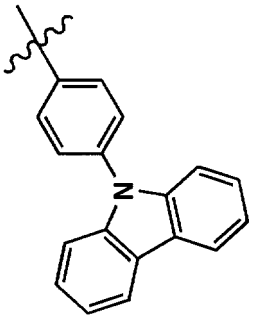
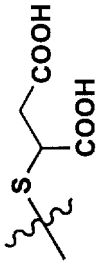
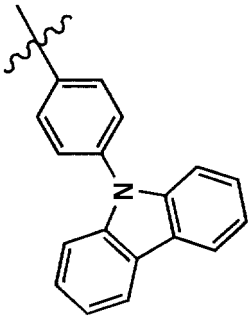
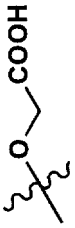
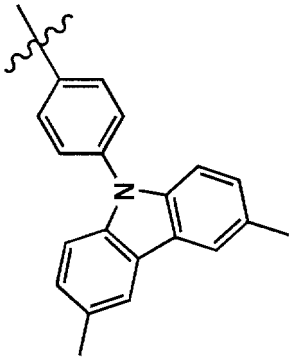
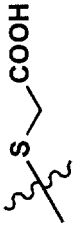
【０１７８】

【化１２４】

化合物						
301		Z1	H		H	
302		Z1			H	
303		Z1	H		H	

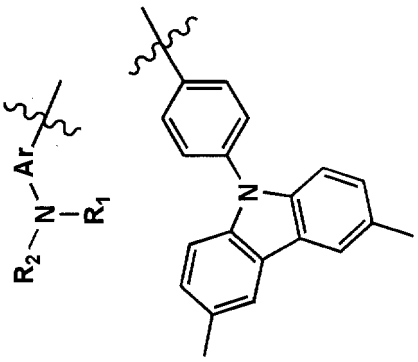
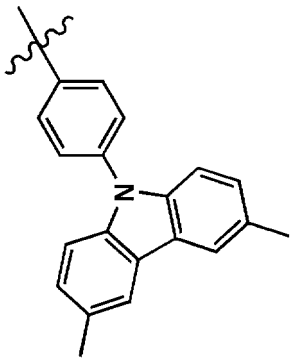
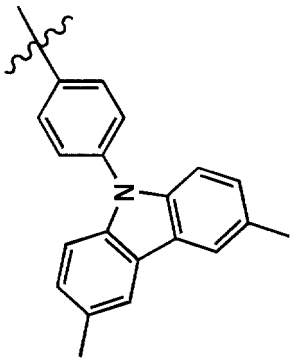
【０１７９】

【化１２５】

化合物	$R_2-N(-R_1)-Ar$	Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
304		Z1	H	H	
305		Z1	H	H	
306		Z1	H	H	

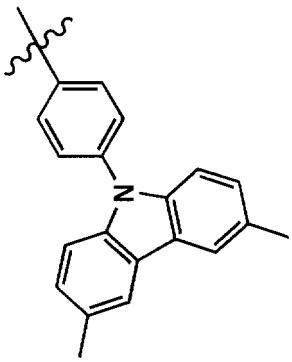
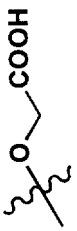
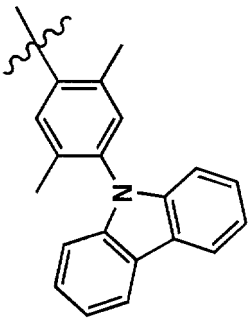
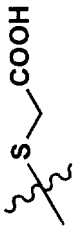
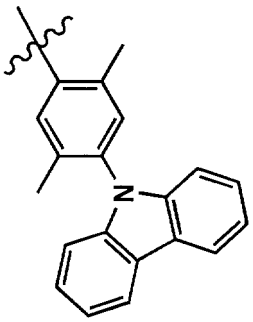
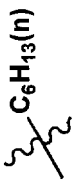
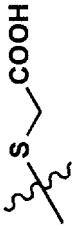
【０１８０】

【化１２６】

化合物		Z	R_5	R_6
307		Z1		H
308		Z1	H	H
309		Z1	H	H

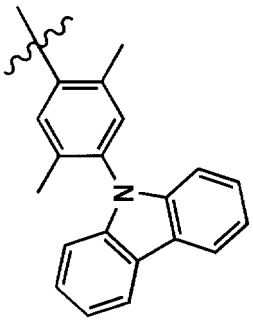
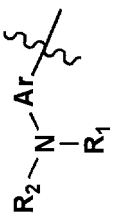
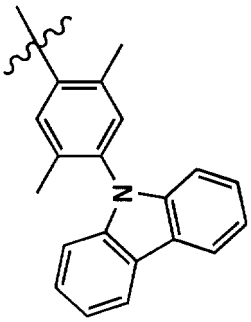
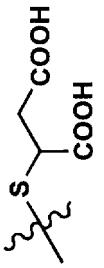
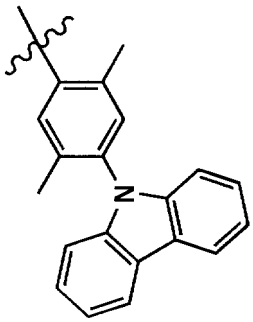
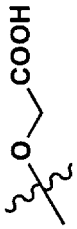
【０１８１】

【化１２７】

化合物		Z	R_5	R_6	
310		Z1	H	H	
311		Z1	H	H	
312		Z1		H	

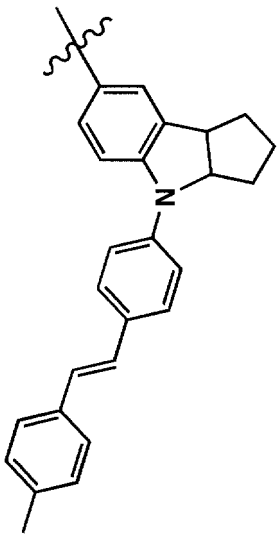
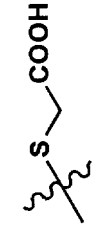
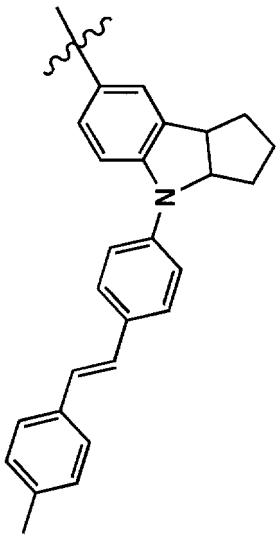
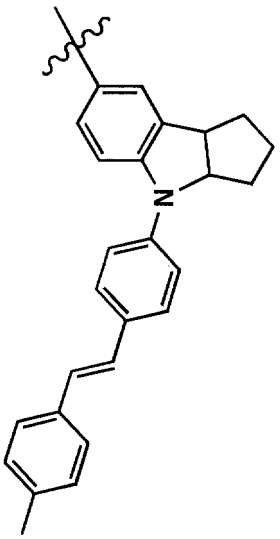
【０１８２】

【化１２８】

化合物						
313		Z1	H	H		
314		Z1	H	H		
315		Z1	H	H		

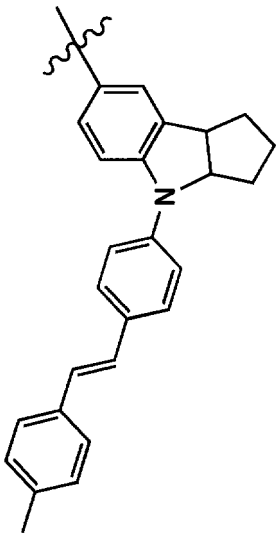
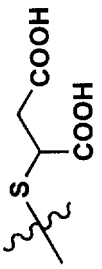
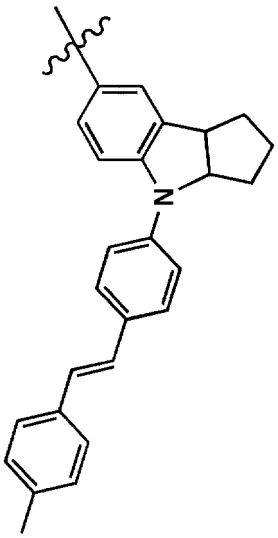
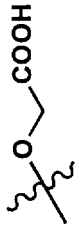
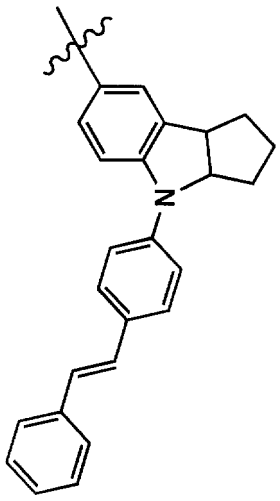
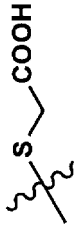
【０１８３】

【化１２９】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
316		Z1	H	H	
317		Z1		H	
318		Z1	H	H	

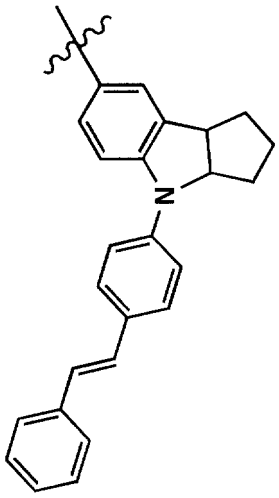
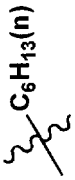
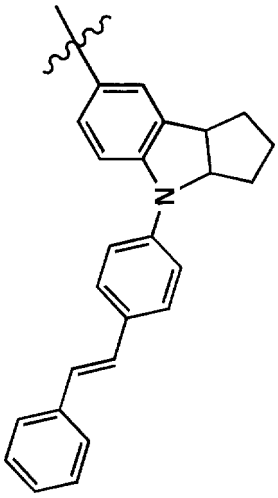
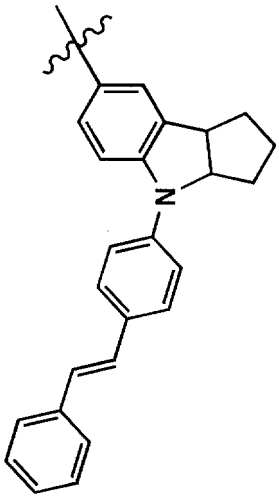
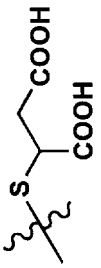
【０１８４】

【化１３０】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
319		Z1	H	H	
320		Z1	H	H	
321		Z1	H	H	

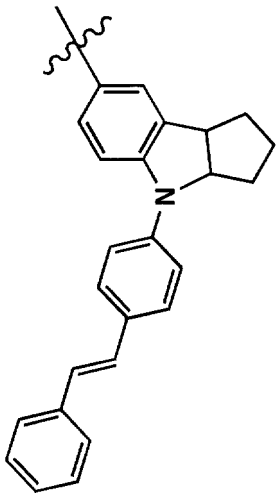
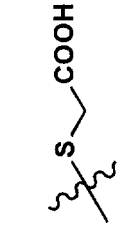
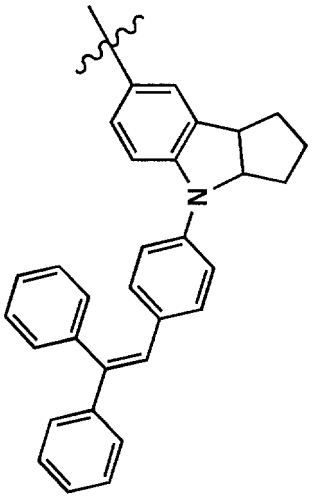
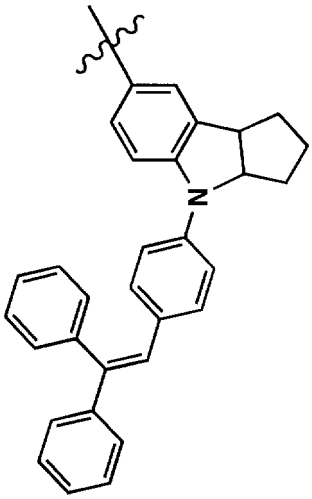
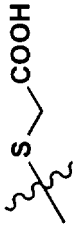
【０１８５】

【化１３１】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
322		Z1		H	
323		Z1	H	H	
324		Z1	H	H	

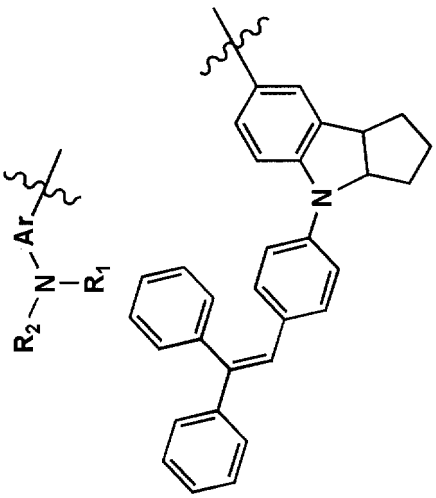
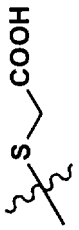
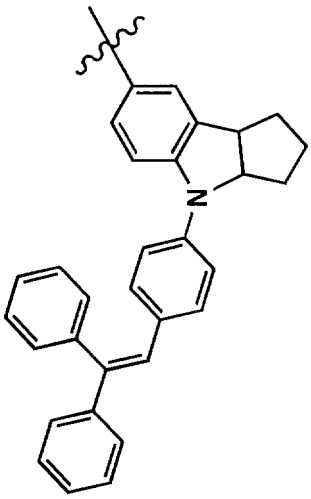
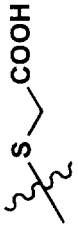
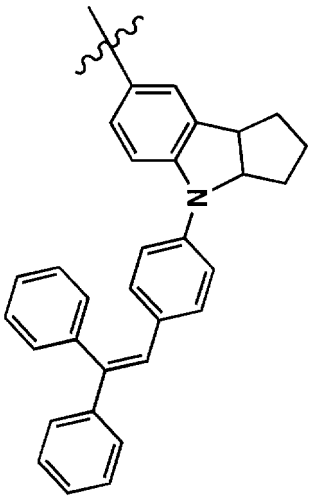
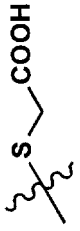
【０１８６】

【化１３２】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
325		Z1	H	H	
326		Z1	H	H	
327		Z1	Me	H	

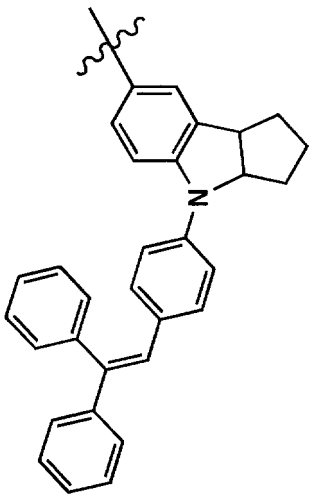
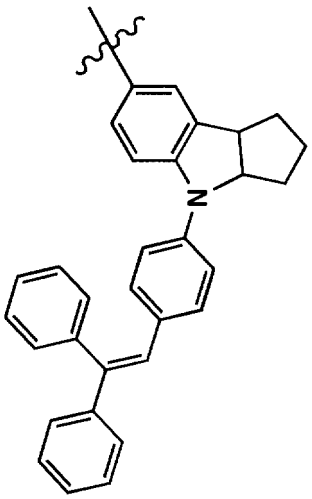
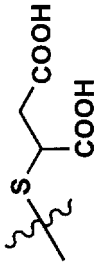
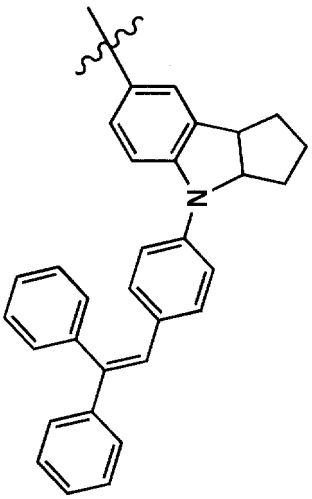
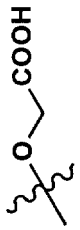
【０１８７】

【化１３３】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
328		Z1	H	Me	
329		Z1	Me	Me	
330		Z1	$C_6H_{13}(n)$	H	

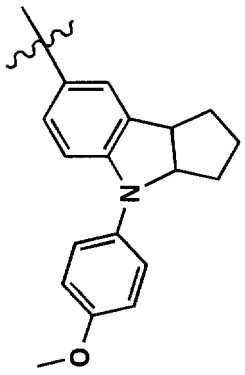
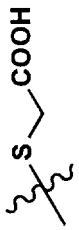
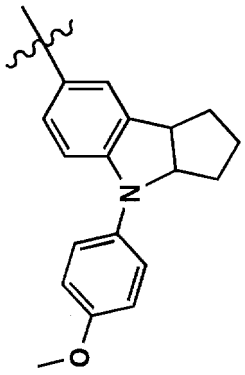
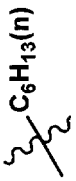
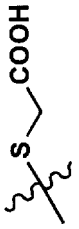
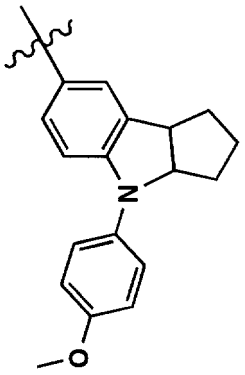
【０１８８】

【化１３４】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
331		Z1	H	H	
332		Z1	H	H	
333		Z1	H	H	

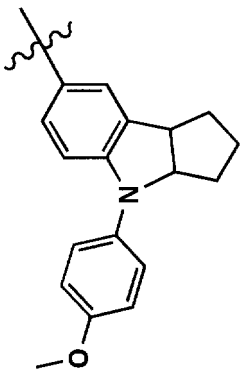
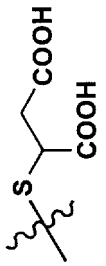
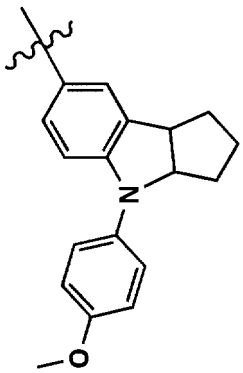
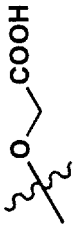
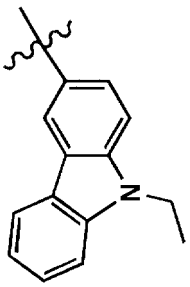
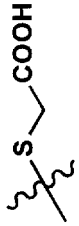
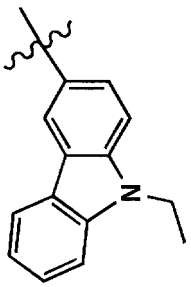
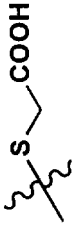
【０１８９】

【化１３５】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
334		Z1	H	H	
335		Z1		H	
336		Z1	H	H	

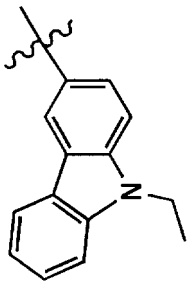
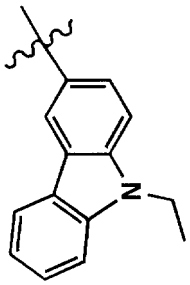
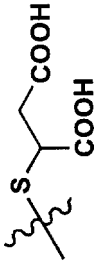
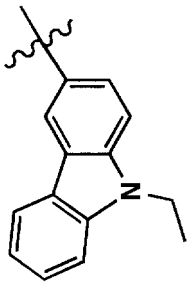
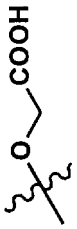
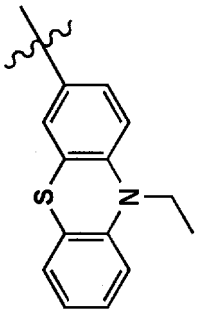
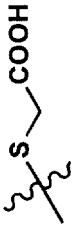
【０１９０】

【化１３６】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
337		Z1	H	H	
338		Z1	H	H	
339		Z1	H	H	
340		Z1		H	

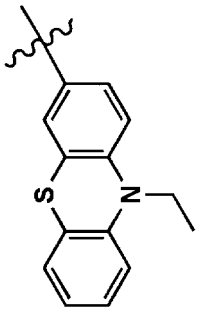
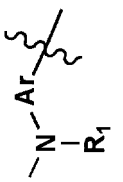
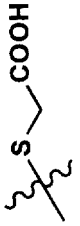
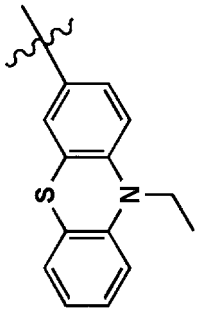
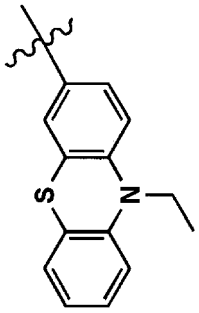
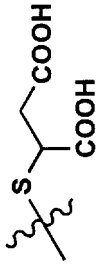
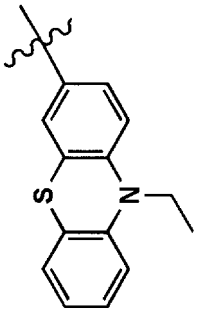
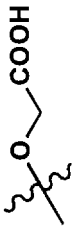
【０１９１】

【化１３７】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
341		Z1	H	H	
342		Z1	H	H	
343		Z1	H	H	
344		Z1	H	H	

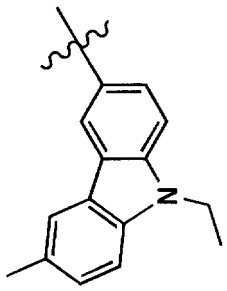
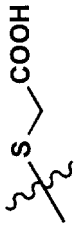
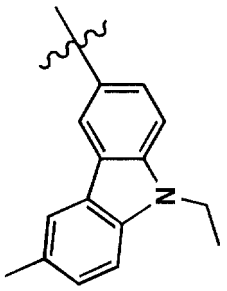
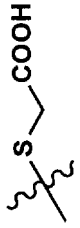
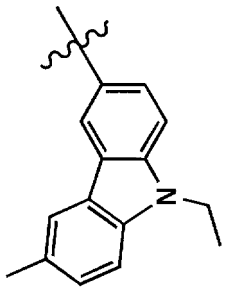
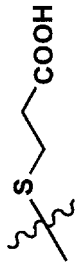
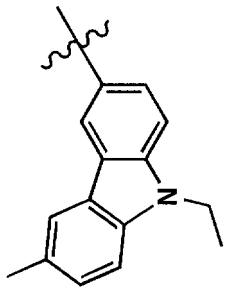
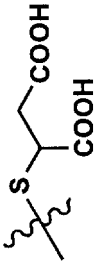
【０１９２】

【化１３８】

化合物			Z	R_5	R_6	$(R_7+X)_n$
345			Z1		H	
346			Z1	H	H	
347			Z1	H	H	
348			Z1	H	H	

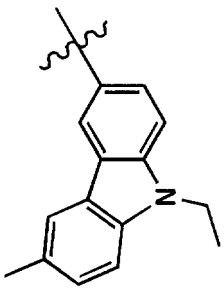
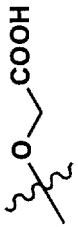
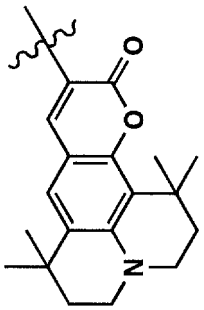
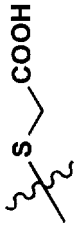
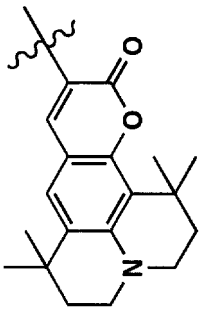
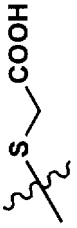
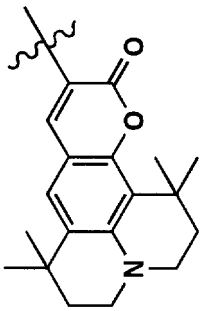
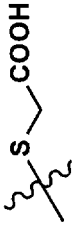
【０１９３】

【化１３９】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
349		Z1	H	H	
350		Z1		H	
351		Z1	H	H	
352		Z1	H	H	

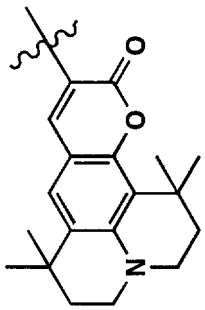
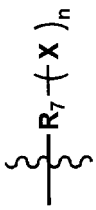
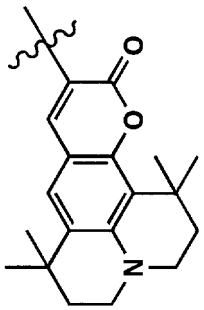
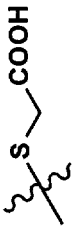
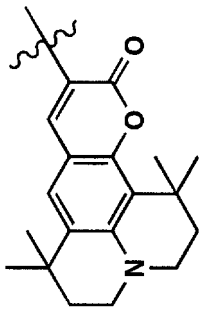
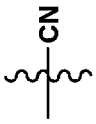
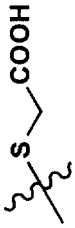
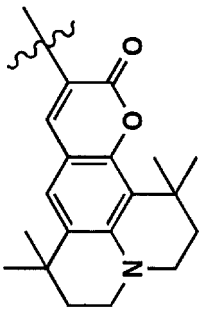
【０１９４】

【化１４０】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
353		Z1	H	H	
354		Z1	H	H	
355		Z1	Me	H	
356		Z1	H	Me	

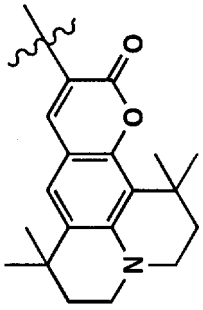
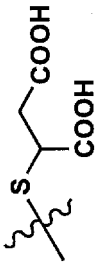
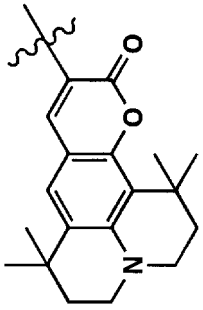
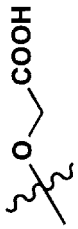
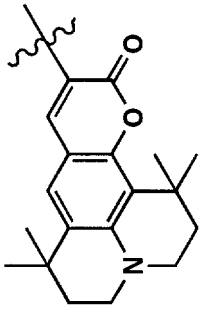
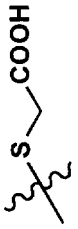
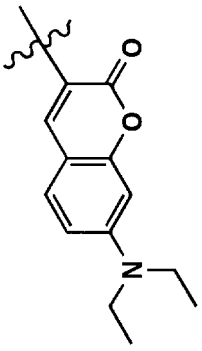
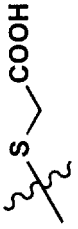
【０１９５】

【化１４１】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
357		Z1			
358		Z1			
359		Z1			
360		Z1	H	H	

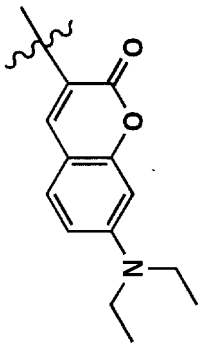
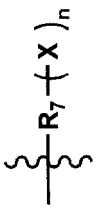
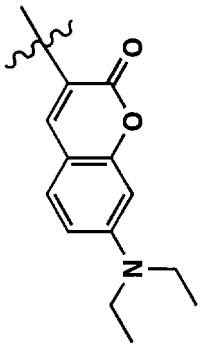
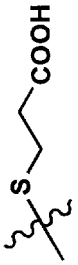
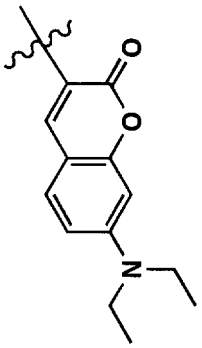
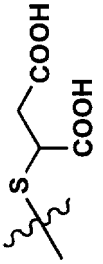
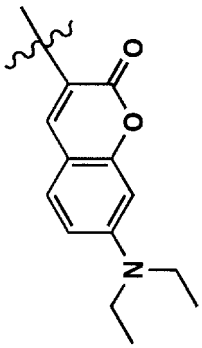
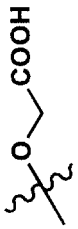
【０１９６】

【化１４２】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
361		Z1	H	H	
362		Z1	H	H	
363		Z7	H	H	
364		Z1	H	H	

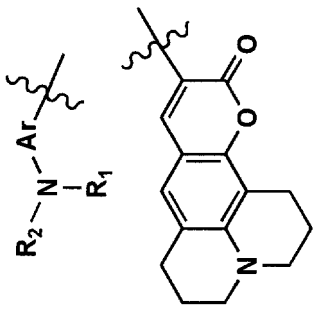
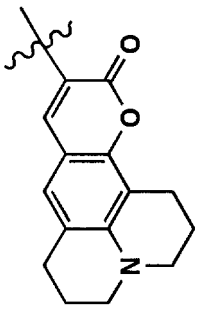
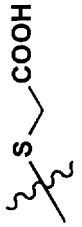
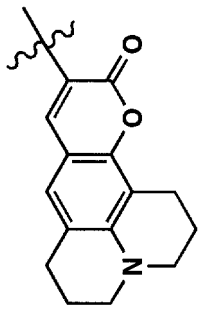
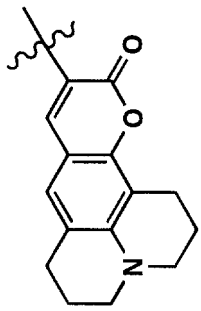
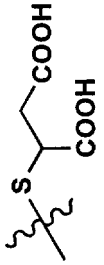
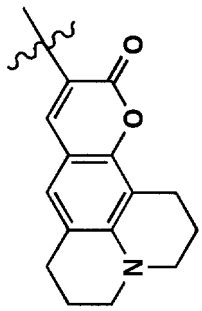
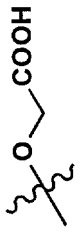
【０１９７】

【化１４３】

化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
365		Z1		H	
366		Z1	H	H	
367		Z1	H	H	
368		Z1	H	H	

【０１９８】

【化１４４】

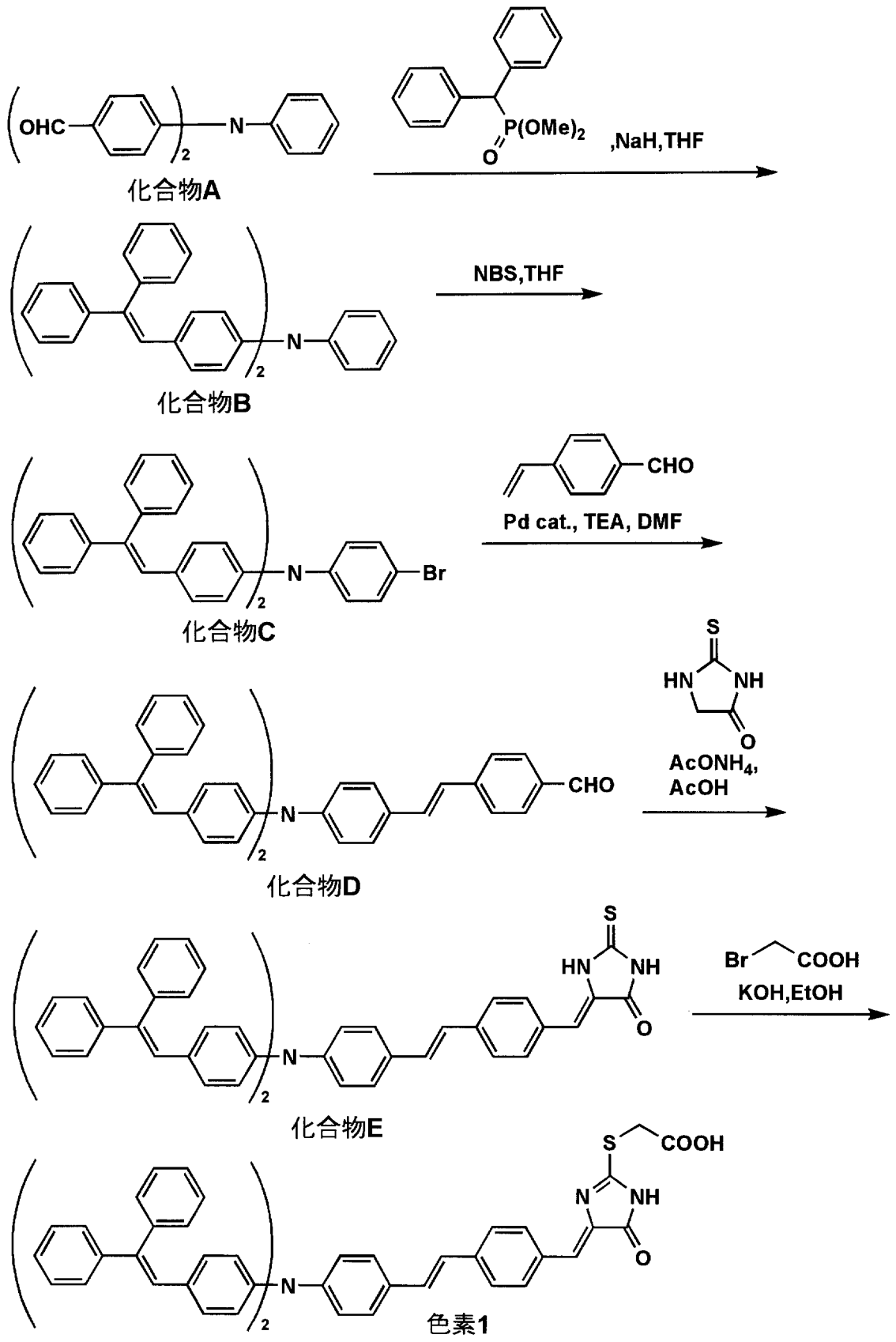
化合物		Z	R_5	R_6	$R_7(X)_n$
369		Z1	H	H	
370		Z1		H	
371		Z1	H	H	
372		Z1	H	H	
373		Z1	H	H	

【０１９９】
一般式（１）～（５）で表される化合物（以下、本発明の色素ともいう）は、一般的な合成法により合成することができるが、中でも、特開平７－５７０９号公報、同７－５７０６号公報等に記載の方法を用いて合成することができる。

【０２００】

《合成例》
合成例１（色素１の合成）
下記スキームにより、色素１を合成した。
【０２０１】

【化１４５】



【０２０２】

１モル当量の化合物Ａを、２．５モル当量のｄｉｍｅｔｈｙｌ　ｂｅｎｚｈｙｄｒｙｌ ｐｈｏｓｐｈｏｎａｔｅ、３当量のナトリウムヒドリドのＴＨＦ溶液に加え、７０℃で１

時間攪拌した。反応液に水を加えた後に酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｂを得た。

【０２０３】

０℃に冷却した１モル当量の化合物ＢのＴＨＦ溶液に１．０５モル当量のＮ－ブロモスクシミドを加え室温で３０分攪拌した。反応液に水を加えた後、酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｃを得た。

【０２０４】

１モル当量の化合物ＣのＤＭＦ溶液に１．２モル当量の４－ビニルベンズアルデヒド、０．０５モル当量のトランス－μ－アセテートビス［２－（ジ－ｏ－トリルホスフィノ）ベンジル］ジパラジウム、１．５モル当量のトリエチルアミンを加え、５０℃で１２時間攪拌した。反応液に水を加えた後、酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｄを得た。

【０２０５】

１モル当量の化合物Ｄ、チオヒダントイン１．２モル当量、酢酸アンモニウム３モル当量を加えた酢酸溶液を１２０℃で１時間攪拌した。反応液に水を加えた後に酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｅを得た。

【０２０６】

１モル当量の化合物Ｅのエタノール溶液に、１．０５モル当量のブロモ酢酸、３モル当量の水酸化カリウムを加え、７０℃で１時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて濃縮乾固した後に、水、酢酸エチルを加え分液ロート酢酸にて有機層を除去した。水層に１ｍｏｌ／ｌ塩酸を過剰量加え５分間攪拌した後、酢酸エチルにて抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し色素１を得た。

【０２０７】

色素１は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルで構造を確認した。

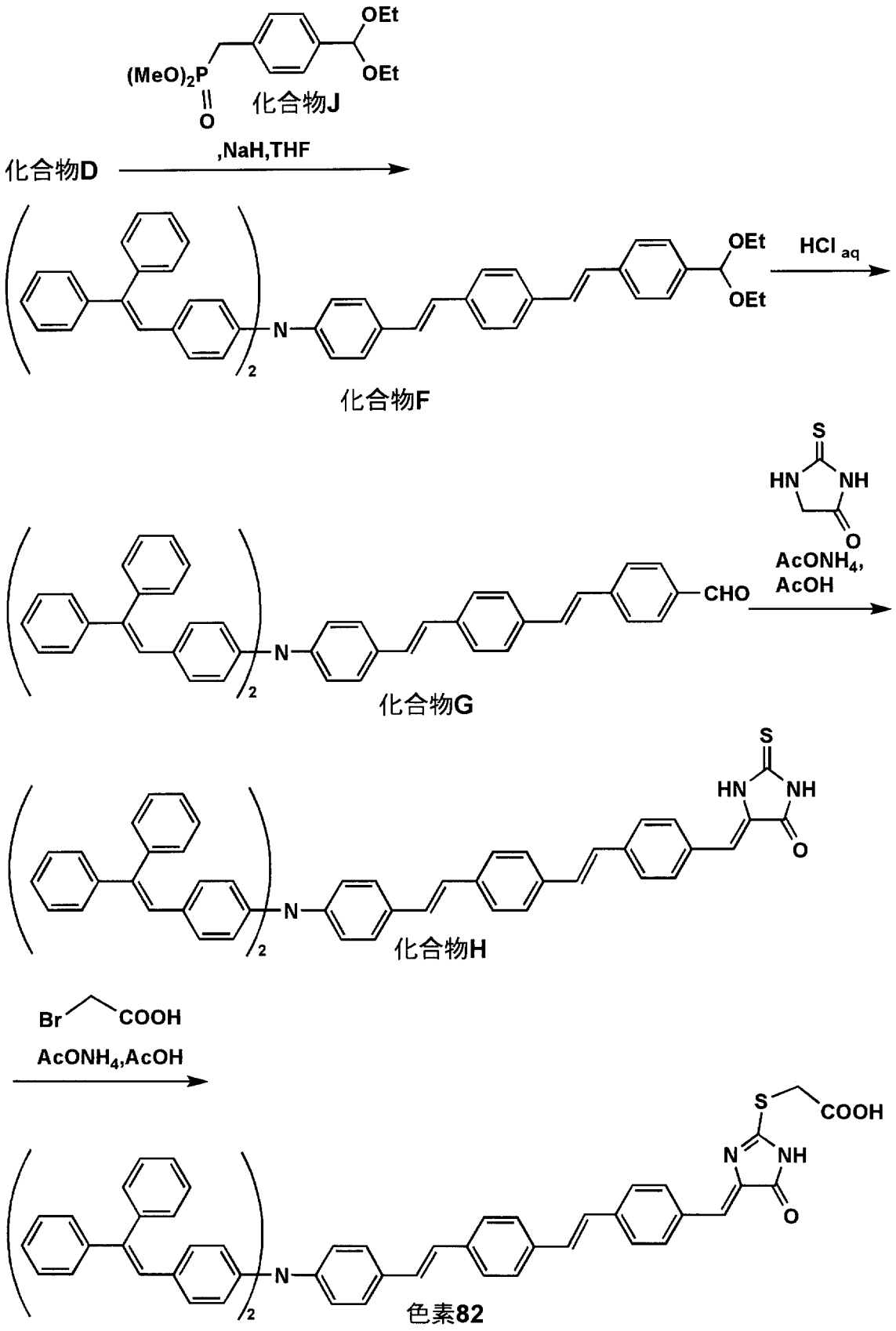
【０２０８】

合成例２（色素８２の合成）

下記スキームにより、色素８２を合成した。

【０２０９】

【化１４６】



【０２１０】

１モル当量の化合物Ｄ、１．５モル当量の化合物Ｊ、２モル当量のＮａＨのＴＨＦ溶液を、７０℃で１時間攪拌した。反応液に水を加えた後に酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マ

グネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｆを得た。

【０２１１】

１モル当量の化合物ＦのＴＨＦ溶液に１ｍｏｌ／ｌ塩酸水溶液を過剰量加え、室温にて３０分攪拌。反応液に水を加えた後に酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｇを得た。

【０２１２】

１モル当量の化合物Ｇ、チオヒダントイン１．２モル当量、酢酸アンモニウム３モル当量を加えた酢酸溶液を１２０℃で２．５時間攪拌した。反応液に水を加えた後に酢酸エチルで抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し化合物Ｈを得た。

【０２１３】

１モル当量の化合物Ｈのエタノール溶液に、１．０５モル当量のブロモ酢酸、３モル当量の水酸化カリウムを加え、７０℃で１時間攪拌した。ロータリーエバポレータにて濃縮乾固した後に、水、酢酸エチルを加え分液ロートにて有機層を除去した。水層に１ｍｏｌ／ｌ塩酸を過剰量加え５分間攪拌した後、酢酸エチルにて抽出、水洗、硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレータにて濃縮乾固し、シリカカラムで処理し色素８２を得た。

【０２１４】

色素８２は、核磁気共鳴スペクトル及びマススペクトルで構造を確認した。

【０２１５】

他の化合物も上記と同様に合成することができる。

【０２１６】

このようにして得られた本発明の色素を半導体に担持させることにより増感し、本発明に記載の効果を奏することが可能となる。ここで、半導体に色素を担持させるとは、半導体表面への吸着、半導体が多孔質等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色素を充填する等の種々の態様が挙げられる。

【０２１７】

また、半導体層（半導体でもよい）１ｍ^{2}当たりの本発明の色素の総担持量は０．０１～１００ミリモルの範囲が好ましく、さらに好ましくは０．１～５０ミリモルであり、特に好ましくは０．５～２０ミリモルである。

【０２１８】

本発明の色素を用いて増感処理を行う場合、色素を単独で用いてもよいし、複数を併用してもよく、また他の化合物（例えば、米国特許第４，６８４，５３７号明細書、同４，９２７，７２１号明細書、同５，０８４，３６５号明細書、同５，３５０，６４４号明細書、同５，４６３，０５７号明細書、同５，５２５，４４０号明細書、特開平７－２４９７９０号公報、特開２０００－１５０００７号公報等に記載の化合物）と混合して用いることもできる。

【０２１９】

特に、本発明の光電変換素子の用途が後述する太陽電池である場合には、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光を有効に利用できるように吸収波長の異なる二種類以上の色素を混合して用いることが好ましい。

【０２２０】

半導体に本発明の色素を担持させるには、適切な溶媒（エタノール等）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。

【０２２１】

本発明の色素を複数種併用したり、その他の色素を併用したりして増感処理する際には、各々の色素の混合溶液を調製して用いてもよいし、それぞれの色素について別々の溶液を用意して、各溶液に順に浸漬して作製することもできる。各色素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、半導体に色素等を含ませる順序がどのよ

うであっても本発明に記載の効果を得ることができる。また、前記色素を単独で吸着させた半導体の微粒子を混合する等することにより作製してもよい。

【０２２２】

また、本発明に係る半導体の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。

【０２２３】

また、空隙率の高い半導体の場合には、空隙に水分、水蒸気等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、色素等の吸着処理を完了することが好ましい。

【０２２４】

次に本発明の光電変換素子について説明する。

【０２２５】

〔光電変換素子〕

本発明の光電変換素子は、導電性支持体上に、少なくとも半導体に本発明の色素を担持させてなる半導体層、電荷輸送層及び対向電極を有する。以下、半導体、電解質、対向電極について順次説明する。

【０２２６】

《半導体》

光電極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。

【０２２７】

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。

【０２２８】

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、TiO_2またはNb_2O_5であるが、中でも特に好ましく用いられるのはTiO_2（酸化チタン）である。

【０２２９】

半導体層に用いる半導体は、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または金属硫化物の数種類を併用することもできるし、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）に記載の酸化亜鉛／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また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また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。

【０２３０】

また、本発明に係る半導体は、有機塩基を用いて表面処理してもよい。前記有機塩基としては、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、ピペリジン、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。

【０２３１】
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、本発明に係る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。
【０２３２】
（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イ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プしたもの）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、０．３～５ｍｍが好ましい。
【０２３３】
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イルムの表面に、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。
【０２３４】
導電性支持体の表面抵抗は、５０Ω／ｃｍ^{2}以下であることが好ましく、１０Ω／ｃｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。
【０２３５】
《半導体層の作製》
本発明に係る半導体層の作製方法について説明する。
【０２３６】
本発明に係る半導体層の半導体が粒子状の場合には、半導体を導電性支持体に塗布あるいは吹き付けて、半導体層を作製するのがよい。また、本発明に係る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、半導体を導電性支持体上に貼合して半導体層を作製することが好ましい。
【０２３７】
本発明に係る半導体層の好ましい態様としては、上記導電性支持体上に半導体の微粒子を用いて焼成により形成する方法が挙げられる。
【０２３８】
本発明に係る半導体が焼成により作製される場合には、色素を用いての該半導体の増感（吸着、多孔質層への充填等）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。
【０２３９】
以下、本発明に好ましく用いられる光電極を、半導体微粉末を用いて焼成により形成する方法について詳細に説明する。
【０２４０】
（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１～５０００ｎｍが好ましく、さらに好ましくは２～５０ｎｍ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。
【０２４１】

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０．１～７０質量％が好ましく、さらに好ましくは０．１～３０質量％である。

【０２４２】

（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付け、乾燥等を行った後、空気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（半導体膜とも言う）が形成される。

【０２４３】

導電性支持体上に半導体微粉末含有塗布液を塗布、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。

【０２４４】

このようにして導電性支持体等の導電層上に形成された半導体微粒子層は、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、機械的強度を高め、基板に強く固着した半導体層とするため前記半導体微粒子層の焼成処理が行われる。

【０２４５】

本発明においては、この半導体層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。

【０２４６】

ここで、本発明に係る半導体層の空隙率は１０体積％以下が好ましく、さらに好ましくは８体積％以下であり、特に好ましくは０．０１～５体積％である。なお、半導体層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できる。

【０２４７】

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１０ｎｍ以上が好ましく、さらに好ましくは５００～３００００ｎｍである。

【０２４８】

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

【０２４９】

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たりして、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。

【０２５０】

（半導体の増感処理）

半導体の増感処理は、前述のように本発明の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、予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おくことが好ましい。このような処理により、本発明の色素が半導体層（半導体膜）内部深くに進入できるようになり、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。

【０２５１】

本発明の色素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、か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。しかしながら、溶媒に溶解している水分及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、予め脱気及び蒸留精製しておくことが好ましい。

【０２５２】

前記化合物の溶解において、好ましく用いられる溶媒はアセトニトリル等のニトリル系溶媒、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール等のアルコール系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、１，１，２－トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒であり、複数の溶媒を混合してもよい。特に好ましくはアセトニトリル、アセトニトリル／メタノール混合溶媒、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。

【０２５３】

（増感処理の温度、時間）

半導体を焼成した基板を本発明の色素を含む溶液に浸漬する時間は、半導体層（半導体膜）に深く進入して吸着等を充分に進行させ、半導体を十分に増感させることが好ましい。また、溶液中での色素の分解等により生成して分解物が色素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３～４８時間が好ましく、さらに好ましくは４～２４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。ただし、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た場合には、上記の限りではない。

【０２５４】

浸漬しておくに当たり本発明の色素を含む溶液は、前記色素が分解しない限りにおいて、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５～１００℃であり、さらに好ましくは２５～８０℃であるが、前記の通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。

【０２５５】

《電荷輸送層》

本発明に用いられる電荷輸送層について説明する。

【０２５６】

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

【０２５７】

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

【０２５８】

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。これらの分散物は溶液である場合に液体電解質、常温において固体である高分子中に分散させた場合に固体高分子電解質、ゲル状物質に分散された場合にゲル電解質と呼ばれる。電荷輸送層として液体電解質が用いられる場合、その溶媒としては電気化学的に不活性なものが用いられ、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、エチレンカーボネート等が用いられる。固体高分子電解質の例としては特開２００１－１６０４２７号公報記載の電解質が、ゲル電解質の例としては「表面科学」２１巻、第５号２８８～２９３頁に記載の電解質が挙げられる。

【０２５９】

電荷輸送剤としては、色素吸収を妨げないために大きいバンドギャップを持つことが好ましい。本発明で使用する電荷輸送剤のバンドギャップは、２ｅＶ以上であることが好ま

しく、さらに２．５ｅＶ以上であることが好ましい。また、電荷輸送剤のイオン化ポテンシャルは色素ホールを還元するためには、色素吸着電極イオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。使用する色素によって電荷輸送層に使用する電荷輸送剤のイオン化ポテンシャルの好ましい範囲は異なってくるが、一般に４．５ｅＶ以上５．５ｅＶ以下が好ましく、さらに４．７ｅＶ以上５．３ｅＶ以下が好ましい。

【０２６０】

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

【０２６１】

具体的な芳香族第３級アミン化合物としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラフェニル－４，４′－ジアミノフェニル；Ｎ，Ｎ′－ジフェニル－Ｎ，Ｎ′－ビス（３－メチルフェニル）－〔１，１′－ビフェニル〕－４，４′－ジアミン（ＴＰＤ）；２，２－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）プロパン；１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）シクロヘキサン；Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラ－ｐ－トリル－４，４′－ジアミノビフェニル；１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）－４－フェニルシクロヘキサン；ビス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン；ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）フェニルメタン；Ｎ，Ｎ′－ジフェニル－Ｎ，Ｎ′－ジ（４－メトキシフェニル）－４，４′－ジアミノビフェニル；Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′－テトラフェニル－４，４′－ジアミノジフェニルエーテル；４，４′－ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル；Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ（ｐ－トリル）アミン；４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）－４′－〔４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）スチリル〕スチルベン；４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ－（２－ジフェニルビニル）ベンゼン；３－メトキシ－４′－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチルベンゼン；Ｎ－フェニルカルバゾール、さらには米国特許第５，０６１，５６９号明細書に記載されている２個の縮合芳香族環を分子内に有するもの、例えば、４，４′－ビス〔Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ〕ビフェニル（ＮＰＤ）、特開平４－３０８６８８号公報に記載されているトリフェニルアミンユニットが３つスターバースト型に連結された４，４′，４″－トリス〔Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）等が挙げられる。

【０２６２】

さらにこれらの材料を高分子鎖に導入した、またはこれらの材料を高分子の主鎖とした高分子材料を用いることもできる。

【０２６３】

芳香族アミン誘導体以外の電荷輸送剤としては、チオフェン誘導体、ピロール誘導体、スチルベン誘導体等が挙げられる。

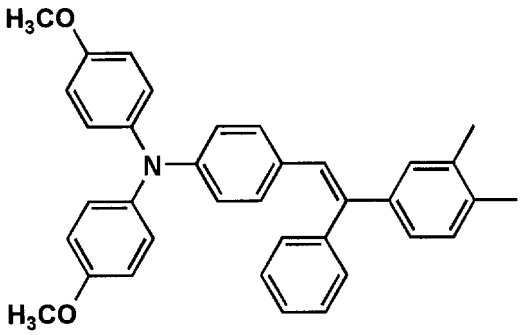
【０２６４】

以下に、電荷輸送剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

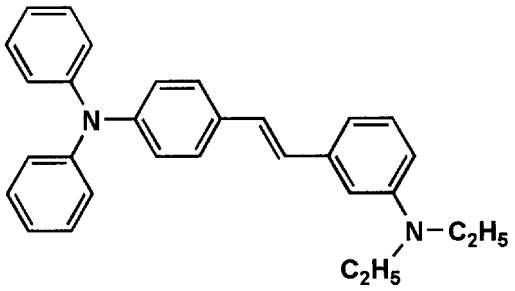
【０２６５】

【化１４７】

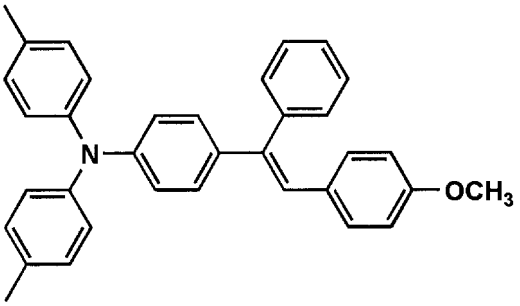
D−1



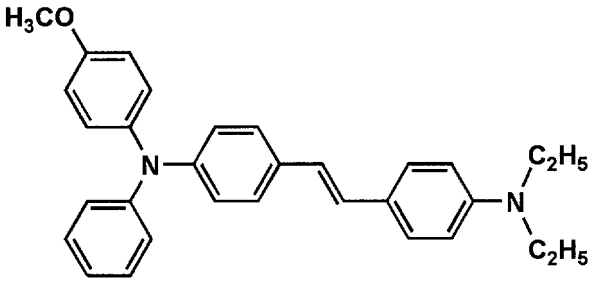
D−2



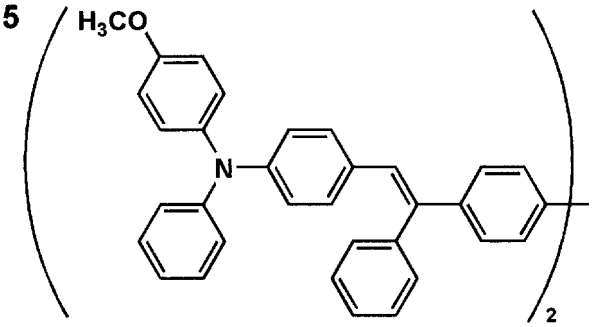
D−3



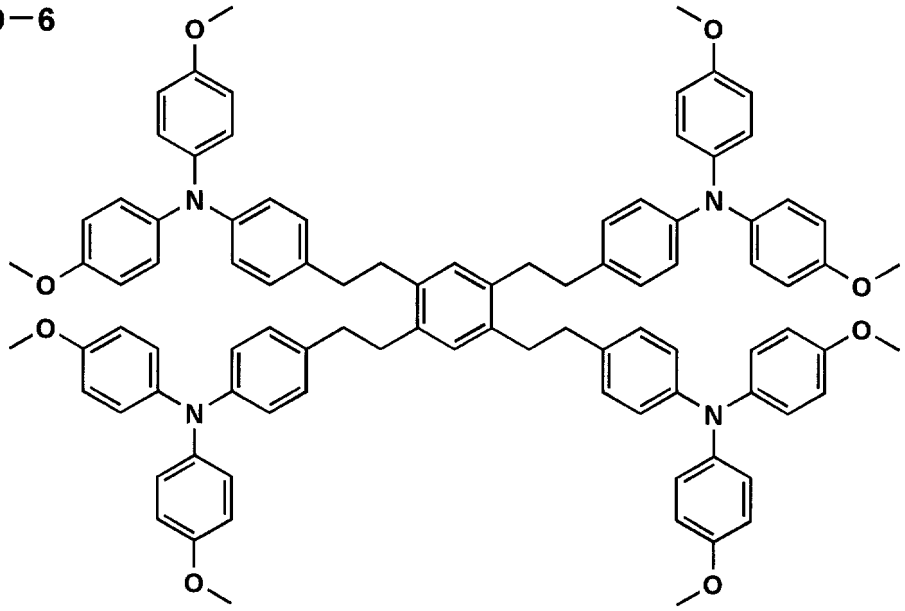
D−4



D−5



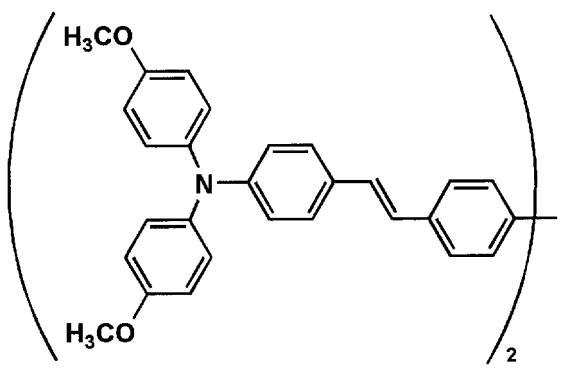
D−6



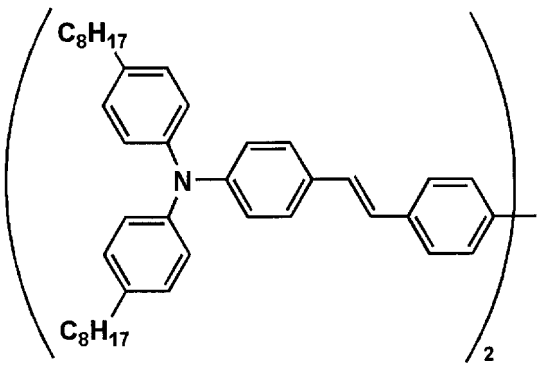
【０２６６】

【化１４８】

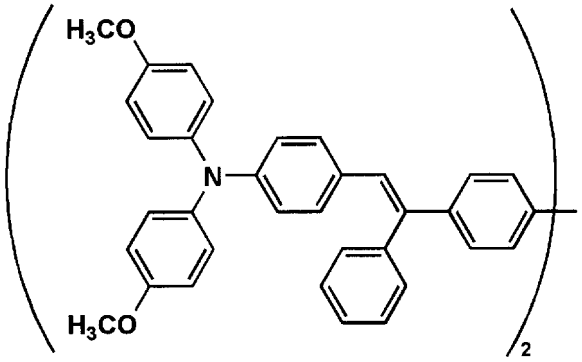
D−7



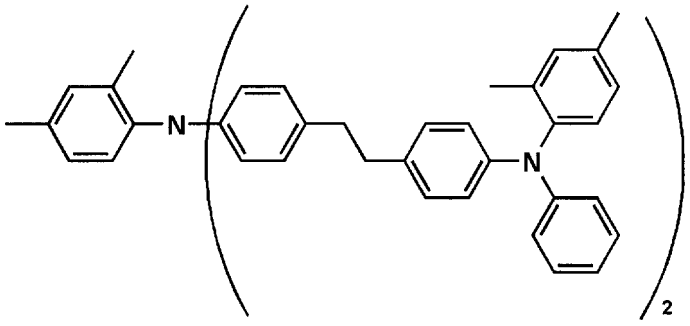
D−8



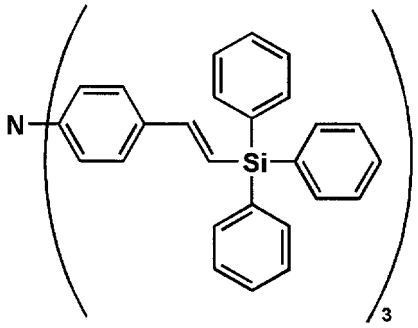
D−9



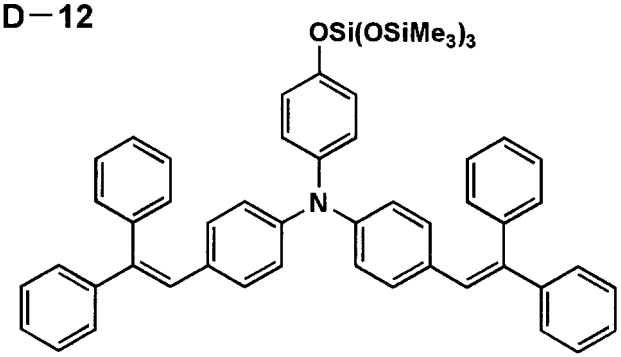
D−10



D−11



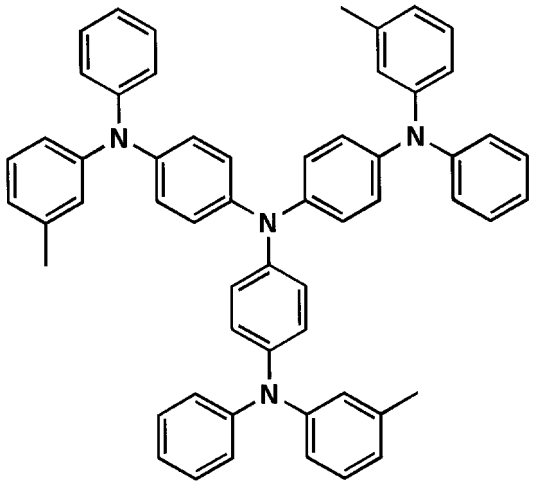
D−12



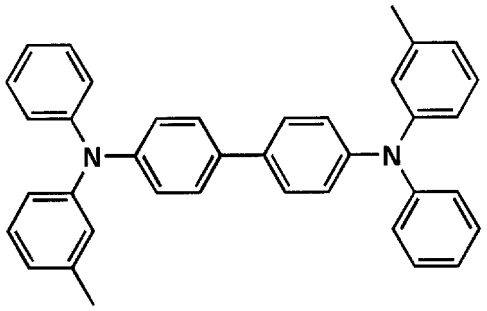
【０２６７】

【化１４９】

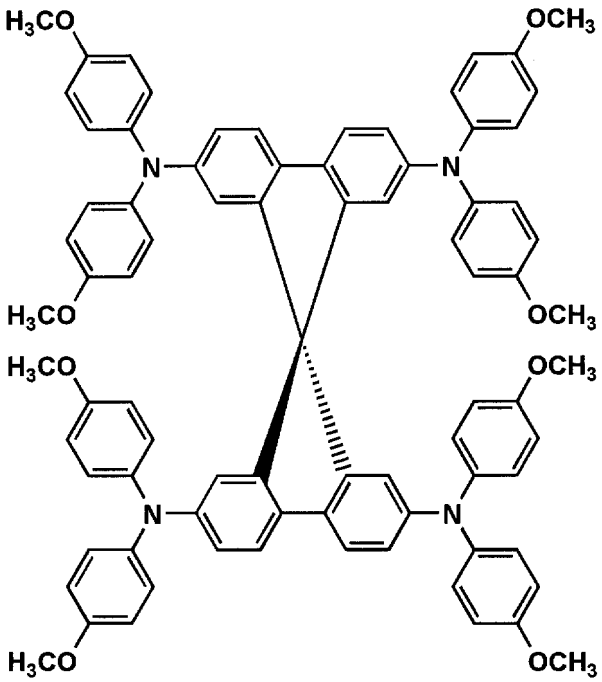
D−13



D−14



D−15



【０２６８】

《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。

【０２６９】

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充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。

【０２７０】

〔太陽電池〕

本発明の太陽電池について説明する。

【０２７１】

本発明の太陽電池は、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、色素増感された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、前記光電極、電荷輸送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。

【０２７２】

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、半導体に担持された本発明に係る色素は照射された光また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を経由して対向電極に移動して、電荷移動層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に係る色素は酸化体となっているが、対向電極から電荷輸送層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、同時に電荷移動層のレドックス電解質は酸化されて、再び対向電極から供給される電子により還元されうる状態に戻る。このようにして電子が流れ、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

【実施例】

【０２７３】

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明これらに限定されない。

【０２７４】

実施例

〔光電変換素子１の作製〕

酸化チタンペースト（アナターゼ型、１次平均粒径（顕微鏡観察平均）１８ｎｍ、ポリエチレングリコール分散）を、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）導電性ガラス基板へスクリーン印刷法（塗布面積５×５ｍｍ^2）により塗布した。塗布及び乾燥（１２０℃で３分間）を３回繰り返し、２００℃で１０分間及び５００℃で１５分間焼成を行い、厚さ１５μｍの酸化チタン薄膜を得た。この薄膜上に、さらに酸化チタンペースト（アナターゼ型、１次平均粒径（顕微鏡観察平均）４００ｎｍポリエチレングリコール分散）を同様の方法で塗布及び焼成し、厚さ５μｍの酸化チタン薄膜を形成した。

【０２７５】

本発明の色素１をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解し、５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液を調製した。酸化チタンを塗布焼結したＦＴＯガラス基板をこの溶液に室温で３時間浸漬して、色素の吸着処理を行い、酸化物半導体電極とした。

【０２７６】

電荷移動層（電解液）には、ヨウ化１－メチル－３－ブチルイミダゾリウム０．６ｍｏｌ／ｌ、グアニジンチオシアネート０．１ｍｏｌ／ｌ、ヨウ素０．０５ｍｏｌ／ｌ、４－（ｔ－ブチル）ピリジン０．５ｍｏｌ／ｌを含むアセトニトリル溶液を用いた。作製した半導体電極、対極に白金及びクロムを蒸着したガラス板を用い、電荷輸送層の層厚が２０μｍとなるようにクランプセルで組み立てることにより光電変換素子１を作製した。

【０２７７】

〔光電変換素子２～３５の作製〕

光電変換素子１の作製において、色素１を表１に記載の本発明の色素に変更した以外は同様にして、光電変換素子２～３５を作製した。

【０２７８】

〔光電変換素子３６の作製〕

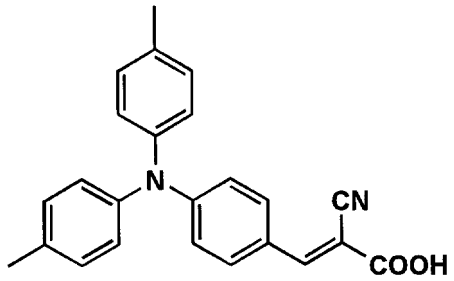
光電変換素子１の作製において、色素１をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解した５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液の代わりに、色素１８３をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解した５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液及び色素４０１をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解した５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液を１：１の比で混合した色素溶液に変更した以外

は同様にして、光電変換素子３６を作製した。

【０２７９】

【化１５０】

色素401



【０２８０】

〔光電変換素子３７の作製〕

光電変換素子１の作製において、色素１をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解した５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液の代わりに、色素２７をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解した５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液及び色素２２０をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解した５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液を１：１の比で混合した色素溶液に変更した以外は同様にして、光電変換素子３７を作製した。

【０２８１】

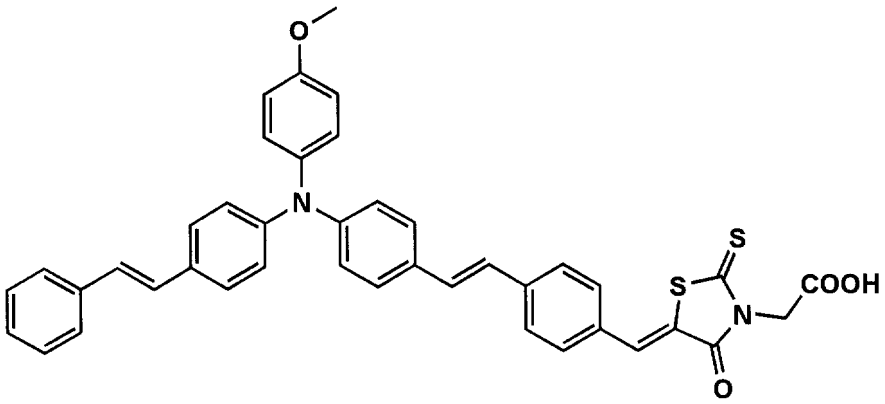
〔光電変換素子３８、３９の作製〕

光電変換素子１の作製において、色素１を比較の色素５０１、５０２に変更し、電荷輸送層（電解液）にはヨウ化１－メチル－３－ブチルイミダゾリウム０．６ｍｏｌ／ｌ、ヨウ化リチウム０．１ｍｏｌ／ｌ、ヨウ素０．０５ｍｏｌ／ｌ、４－（ｔ－ブチル）ピリジン０．５ｍｏｌ／ｌを含む３－メトキシプロピオニトリルの溶液を用いた以外は同様にして、それぞれ光電変換素子３８、３９を作製した。

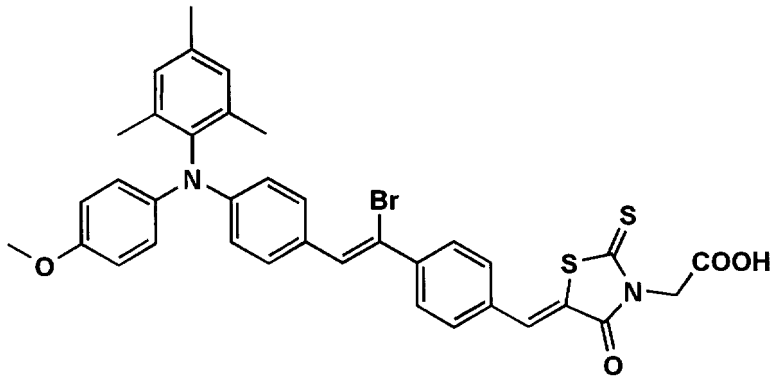
【０２８２】

【化１５１】

色素501



色素502



【０２８３】

〔光電変換素子４０の作製〕

酸化チタンペースト（アナターゼ型、１次平均粒径（顕微鏡観察平均）１８ｎｍ、ポリエチレングリコール分散）を、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）導電性ガラス基板へスクリーン印刷法（塗布面積５×５ｍｍ^{2}）により塗布し２００℃で１０分間及び４５０℃で１５分間焼成を行い、厚さ１．５μｍの酸化チタン薄膜を得た。

【０２８４】

本発明の色素１８３をアセトニトリル：ｔ－ブチルアルコール＝１：１の混合溶媒に溶解し、５×１０$^{-4}$ｍｏｌ／ｌの溶液を調製した。上記酸化チタンを塗布焼結したＦＴＯガラス基板を、この溶液に室温で３時間浸漬して色素の吸着処理を行い、半導体電極とした。

【０２８５】

クロロベンゼン：アセトニトリル＝１９：１混合溶媒に、ホール輸送材料である芳香族アミン誘導体２，２’，７，７’－テトラキス（Ｎ，Ｎ’－ジ（４－メトキシフェニル）アミン）－９，９’－スピロビフルオレン（Ｓｐｉｒｏ－ＯＭｅＴＡＤ）を０．１７ｍｏｌ／ｌ、ホールドーピング剤としてＮ（ＰｈＢｒ）$_{3}$ＳｂＣｌ$_{6}$を０．３３ｍｍｏｌ／ｌ、Ｌｉ［（ＣＦ$_{3}$ＳＯ$_{2}$）$_{2}$Ｎ］を１５ｍｍｏｌ／ｌ、ｔ－Ｂｕｔｙｌｐｙｒｉｄｉｎｅを５０ｍｍｏｌ／ｌとなるように溶解したホール層形成用塗布液を調製した。そして、当該ホール層形成用塗布液を、前記光増感色素を吸着、結合させた半導体層の上面にスピンコート法により塗布し、１０μｍの電荷輸送層を形成した。さらに真空蒸着法により金を９０ｎｍ蒸着し、対極電極を作製し、光電変換素子４０を作製した。前述したスピンコート法による塗布では、スピンコートの回転数を１０００ｒｐｍに設定して行った。

【０２８６】

〔光電変換素子４１の作製〕

光電変換素子４０の作製において、色素を色素５０１に変更した以外は同様にして光電変換素子４１を作製した。

【０２８７】

〔光電変換素子の評価〕

作製した光電変換素子を、ソーラーシュミレータ（英弘精機製）を用い、ＡＭフィルター（ＡＭ－１．５）を通したキセノンランプから１００ｍＷ／ｃｍ^2、及び１０ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することにより行った。即ち、光電変換素子について、Ｉ－Ｖテスターを用いて室温にて電流－電圧特性を測定し、短絡電流密度（Ｊｓｃ）、開放電圧（Ｖｏｃ）、及び形状因子（Ｆ．Ｆ．）を求め、これらから光電変換効率（η（％））を求めた。

【０２８８】

評価の結果を表１に示す。

【０２８９】

【表１】

光電変換素子No.	色素	露光量100mW／cm^2			露光量10mW／cm^2			備　考
		開放電圧（mV）	短絡電流密度（mA／cm^2）	光電変換効率（％）	開放電圧（mV）	短絡電流密度（mA／cm^2）	光電変換効率（％）	
1	1	710	13.80	6.2	690	1.52	6.8	本発明
2	3	700	14.10	5.9	690	1.55	6.5	本発明
3	5	680	15.10	6.0	660	1.66	6.6	本発明
4	8	730	12.10	6.0	720	1.33	6.6	本発明
5	20	650	12.00	4.9	650	1.32	5.4	本発明
6	22	720	14.20	6.6	700	1.56	7.3	本発明
7	29	720	13.90	6.4	710	1.53	7.0	本発明
8	61	700	13.80	6.0	700	1.52	6.6	本発明
9	82	690	14.10	6.2	690	1.55	6.8	本発明
10	110	680	13.80	5.8	670	1.52	6.4	本発明
11	114	710	11.10	4.9	700	1.22	5.4	本発明
12	135	680	10.00	4.7	670	1.10	5.2	本発明
13	148	690	8.90	3.2	690	1.07	3.8	本発明
14	161	740	9.20	3.9	720	1.10	4.7	本発明
15	172	690	10.10	3.7	680	1.21	4.4	本発明
16	183	690	15.30	7.2	670	1.68	7.9	本発明
17	193	600	7.00	3.0	600	0.84	3.6	本発明
18	202	670	9.20	4.4	660	1.01	4.8	本発明
19	221	690	10.00	4.6	670	1.10	5.1	本発明
20	224	690	9.30	4.3	690	1.02	4.7	本発明
21	231	710	10.30	4.9	700	1.13	5.4	本発明
22	235	760	11.80	6.1	750	1.30	6.7	本発明
23	247	730	12.60	6.3	730	1.39	6.9	本発明
24	257	750	14.10	6.9	740	1.55	7.6	本発明
25	265	700	9.90	4.8	680	1.09	5.3	本発明
26	276	650	7.20	3.1	650	0.86	3.7	本発明
27	280	630	6.90	3.0	620	0.83	3.6	本発明
28	289	680	8.90	4.3	680	0.98	4.7	本発明
29	295	670	8.80	4.5	670	0.97	5.0	本発明
30	304	690	9.10	4.6	670	1.00	5.1	本発明
31	321	690	9.00	4.3	680	0.99	4.7	本発明
32	326	700	11.00	4.9	700	1.21	5.4	本発明
33	334	690	10.20	4.8	670	1.12	5.3	本発明
34	363	660	8.20	3.9	660	0.98	4.7	本発明
35	365	670	7.80	3.9	660	0.94	4.7	本発明
36	183／401	710	14.90	7.1	700	1.64	7.8	本発明
37	27／220	720	12.00	6.1	700	1.32	6.7	本発明
38	501	670	7.20	2.9	650	0.72	2.9	比較例
39	502	660	7.20	2.8	650	0.72	2.8	比較例
40	183	730	8.10	3.0	720	0.81	3.6	本発明
41	501	690	5.20	1.5	670	0.57	1.7	比較例

【０２９０】

表１より、本発明の光電変換素子は、強露光量（１００ｍＷ／ｃｍ^2）、及び弱露光量

（１０ｍＷ／ｃｍ^2）の両方の条件下で良好な光電変換効率を示す。また、本発明のイミダゾロン骨格とスチルベン骨格を有する色素２９を用いた光電変換素子７は、比較のローダニン骨格を有する色素５０１を用いた光電変換素子３８に比べ、短絡電流、開放電圧、変換効率において向上が見られた。これは吸収波長が３２ｎｍ伸びたこと、及び酸化物半導体へ吸着した時、アリール及び／またはオレフィン、アクセプター部のイミダゾロン骨格による強い分子間相互作用により凝集が発達し、吸収波長が広がったことが高い変換効率を示した要因の一つ考えられる。また、複数の色素を用いた光電変換素子３６～３７においても変換効率の向上が見られ、光電変換素子４０は光電変換素子４１に比べ短絡電流、開放電圧、変換効率において向上が見られた。

【０２９１】

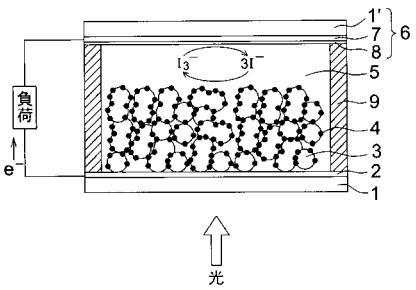
同様に本発明の他の光電変換素子においても光吸収波長の長波長化が見られ、これにより高い変換効率を有することが分かった。

【符号の説明】

【０２９２】

１、１′　基板
２、７　透明導電膜
３　半導体
４　増感色素
５　電荷輸送層
６　対向電極
８　白金

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　三輪　英也
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
(72)発明者　西村　一国
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
(72)発明者　鵜城　真優子
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内
(72)発明者　伊丹　明彦
東京都千代田区丸の内一丁目６番１号コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社内

Ｆターム(参考) 4H056 CA01 CA03 CA05 CB03 CB06 CC08 CD08 CE02 CE07 DD06
5F151 AA14
5H032 AA06 AS16 EE02 EE16 EE20