

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年8月22日(22.08.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/121835 A1

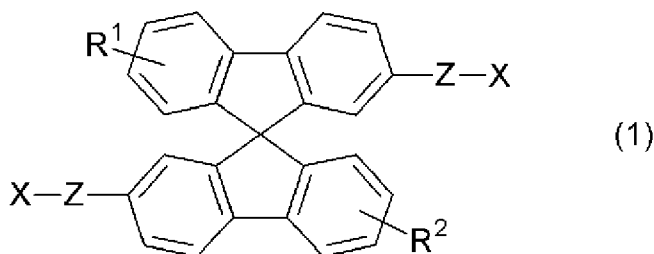
- (51) 国際特許分類:  
C07D 519/00 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)  
C09B 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/051121
- (22) 国際出願日: 2013年1月22日(22.01.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-030491 2012年2月15日(15.02.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本電気株式会社(NEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人(米国についてのみ): 前田 勝美(MAEDA, Katsumi) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 中村 新(NAKAMURA, Shin) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 下山 輝昌(SHIMOYAMA, Terumasa) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 松永 静香(MATSUNAGA, Shizuka) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP). 中原 謙太郎(NAKAHARA, Kentaro) [JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 宮崎 昭夫, 外(MIYAZAKI, Teruo et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: SPIROBIFLUORENE DERIVATIVE, DYE FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENTS, SEMICONDUCTOR ELECTRODE USING SAME, PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND PHOTOELECTROCHEMICAL CELL

(54) 発明の名称: スピロビフルオレン誘導体、光電変換素子用色素、これを用いた半導体電極、光電変換素子および光電気化学電池



(57) Abstract: As a dye for photoelectric conversion elements, which has excellent photoelectric conversion characteristics, at least one compound represented by general formula (1) and having a spirobifluorene skeleton is used. (In formula (1), each of R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> independently represents a hydrogen atom, a substituted or unsubstituted alkyl group or alkoxy group, a hydroxy group or a substituted or unsubstituted aryl group; Z represents a linking group of a π-conjugated system; and X represents an organic group having an acidic group.)

(57) 要約: 光電変換特性に優れた光電変換素子用色素として、下記一般式(1)で表されるスピロビフルオレン骨格を有する化合物の少なくとも一種を用いる。(式(1)中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子または、置換若しくは無置換のアルキル基又はアルコキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。Zは、π共役系の連結基を表す。また、Xは、酸性基を有する有機基を表す。)



WO 2013/121835 A1

## 明 細 書

発明の名称：

スピロビフルオレン誘導体、光電変換素子用色素、これを用いた半導体電極、光電変換素子および光電気化学電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、スピロビフルオレン誘導体、光電変換素子用色素、これを用いた半導体電極、光電変換素子および光電気化学電池に関する。

### 背景技術

[0002] これまでの石油に代表される化石燃料の大量使用により、CO<sub>2</sub>濃度の増加で地球温暖化が深刻な問題となっており、さらに化石燃料の枯渇が心配されている。そのため、今後の大量のエネルギー需要をどう賄うかが、地球規模で非常に重要な課題となっている。このような状況の中、無限でかつ、原子力発電に対してクリーンな光エネルギーを発電に利用することが積極的に検討されている。光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコン等の無機系材料を用いた無機系太陽電池や、有機色素や導電性高分子材料を用いた有機系太陽電池が提案されている。

[0003] このような状況の中、1991年スイスのグレッツェル博士らによって提案された色素増感型太陽電池（グレッツェル型太陽電池）（非特許文献1、特許文献1）は、簡易な製造プロセスによって、アモルファスシリコン並みの変換効率が得られることから、次世代の太陽電池として期待されている。グレッツェル型太陽電池は、導電性基材上に色素を吸着させた半導体層を形成した半導体電極と、この電極に相対する導電性基材からなる対電極と、両電極間に保持された電解質層とを備えている。

[0004] このグレッツェル型太陽電池では、吸着させた色素が光吸収して励起状態となり、その励起された色素から半導体層に電子が注入される。電子の放出により酸化状態となった色素は、電解質層中のレドックス剤の酸化反応によ

り色素に電子が移動することで、元の色素に戻る。そして、色素に電子を供与したレドックス剤は、対電極側で再び還元される。この一連の反応によって電池として機能する。

[0005] このグレッツェル型太陽電池では、半導体層に微粒子を焼結させた多孔性の酸化チタンを用いたことで有効な反応表面積が約1000倍にも増大し、従来よりも大きな光電流が取り出せたことが大きな特徴となっている。

[0006] グレッツェル型太陽電池では、増感色素としてルテニウム錯体等の金属錯体を用いられ、具体的には、例えば、シスービス（イソチオシアナト）ービスー（2，2′ービピリジルー4，4′ージカルボン酸）ルテニウム（II）ニテトラブチルアンモニウム錯体、シスービス（イソチオシアナト）ービスー（2，2′ービピリジルー4，4′ージカルボン酸）ルテニウム（II）等のルテニウムのビピリジン錯体や、テルピリジン錯体の一種であるトリス（イソチオシアナト）（2，2′：6′，2′′ーテルピリジルー4，4′′，4′′ートリカルボン酸）ルテニウム（II）三テトラブチルアンモニウム錯体を用いられる。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特許第2664194号明細書

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：Nature，353巻，p. 737-740（1991）

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 金属錯体を用いた色素増感太陽電池の問題点は、色素の原料にルテニウム等の貴金属を用いていることにある。このような金属錯体を用いて色素増感太陽電池を大量生産する場合、資源的な制約が問題となり、且つ太陽電池が高価なものになり、普及の妨げにもなる。

[0010] このため、色素増感太陽電池における増感色素として、ルテニウム等の貴

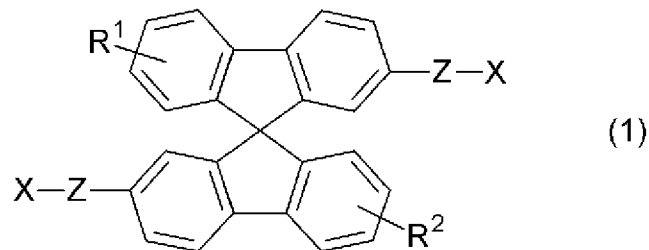
金属を含まない有機色素の開発が求められている。一般に有機色素はルテニウム錯体等の金属錯体に比べてモル吸光係数が大きく、さらに分子設計の自由度も大きいことから高い光電変換効率の色素の開発が期待されている。

[0011] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、光電変換特性に優れた光電変換用色素、これを用いた半導体電極、光電変換素子および光電気化学電池、並びに光電変換特性に優れたスピロビフルオレン骨格を有する化合物を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とするスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体である。

[0013] [化1]



[0014] (式(1)中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子または、置換若しくは無置換のアルキル基又はアルコキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 $Z$ は、 $\pi$ 共役系の連結基を表す。また、 $X$ は、酸性基を有する有機基を表す。)

[0015] 本発明の光電変換素子用色素は、前記本発明のスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体の少なくとも一種を含むことを特徴とする。

本発明の光電変換素子用半導体電極は、前記本発明の光電変換素子用色素を含む半導体層を有することを特徴とする。

本発明の光電変換素子は、前記本発明の光電変換素子用半導体電極を有することを特徴とする。

また、本発明の光電気化学電池は、前記本発明の光電変換素子を有することを特徴とする。

### 発明の効果

[0016] 本発明によれば、光電変換特性に優れたスピロビフルオレン骨格を有する化合物を提供することができ、該化合物を用いることで光電変換特性に優れた光電変換素子用色素、これを用いた半導体電極、光電変換素子および光電気化学電池を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の実施形態による光電変換素子の一例の構成を模式的に示す断面図である。

[図2]本発明の実施例1のスピロビフルオレン骨格を有する化合物(SPF-1)の吸収スペクトル曲線を示す図である。

[図3]本発明の実施形態による実施例1の化合物(SPF-1)を用いたセル1の電流-電圧曲線を示す図である。

[図4]本発明の実施形態による実施例1の化合物(SPF-1)を用いたセル2の電流-電圧曲線を示す図である。

[図5]本発明の実施形態による実施例1の化合物(SPF-1)を用いたセル3の電流-電圧曲線を示す図である。

### 発明を実施するための形態

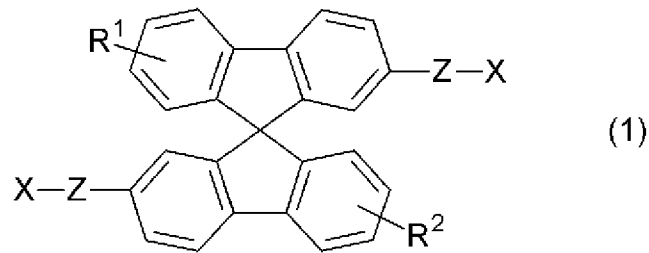
[0018] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

<スピロビフルオレン骨格を有する化合物>

本実施形態による光電変換用色素に好適なスピロビフルオレン骨格を有する化合物は、以下の一般式(1)で表される化合物である。

[0019]

[化2]



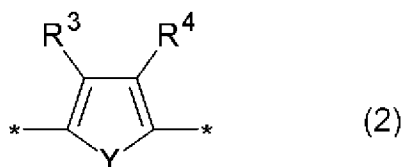
[0020] なお、本発明のスピロビフルオレン骨格を有する化合物に互変異性体または立体異性体（例：幾何異性体、配座異性体および光学異性体）等の異性体が存在する場合は、いずれの異性体も本発明に用いることができる。以下、スピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体または立体異性体をまとめてスピロビフルオレン誘導体という。

[0021] 前記一般式（1）の $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子または、置換若しくは無置換のアルキル基又はアルコキシ基、ヒドロキシ基、または置換若しくは無置換のアリール基を表す。置換若しくは無置換のアルキル基としては、総炭素数1から20のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基等の炭素数1～12の直鎖、分岐又は環状の無置換のアルキル基、これらアルキル基にフェニル基等が置換したベンジル基等のアラルキル基、これらアルキル基にヒドロキシ基が置換したヒドロキシアルキル基、これらアルキル基にアルコキシ基（例えば炭素数1～8のアルコキシ基）が置換したアルコキシアルキル基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～8の直鎖又は分岐の無置換アルキル基である。置換若しくは無置換のアルコキシ基としては、総炭素数1から20のアルコキシ基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、*n*-オクチルオキシ基、*n*-ノニルオキシ基、*n*-デシルオキシ基、*n*-ウンデシルオキシ基、*n*-ドデシルオキシ基等の炭素数1～12の直鎖

、分岐又は環状の無置換アルコキシ基、これらアルコキシ基にフェニル基等が置換したベンジルオキシ基等のアラルキルオキシ基、これらアルコキシ基にヒドロキシ基が置換したヒドロキシアルコキシ基、これらアルコキシ基にアルコキシ基（例えば炭素数1～8のアルコキシ基）が置換したアルコキシアルコキシ基等が挙げられる。好ましくは、炭素数1～8の直鎖又は分岐の無置換アルコキシ基である。アリアル基に結合する置換基としては、アルキル基（例えば炭素数1～8のアルキル基）、ヒドロキシ基、アルコキシ基（例えば炭素数1～8のアルコキシ基）等が挙げられる。具体的には、置換若しくは無置換のアリアル基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、4-tert-ブチルフェニル基、3,5-ジ-tert-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、4-オクチルオキシフェニル基、2,4-ジヘキシルオキシフェニル基、3,4,5-トリヘキシルオキシフェニル基、3,4,5-トリオクチルオキシフェニル基、4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル基、9,9-ジメチルフルオレン-2-イル基、2',4'-ジヘキシルオキシビフェニル基、2',4'-ジブトキシビフェニル基等の総炭素数6～30の置換若しくは無置換のアリアル基が挙げられる。

[0022] Zは、 $\pi$ 共役系の連結基を表わし、具体的には置換若しくは無置換の芳香環、置換若しくは無置換の複素環、ビレン基（-CH=CH-）、エチレン基（-C $\equiv$ C-）の中から選ばれる少なくとも一種の連結基を表す。連結基Zは、特に限定されないが、Zが結合しているスピロビフルオレン環、及び酸性基を有する有機基Xと共役可能な原子団であることが好ましい。また、連結基Zは、少なくとも下記一般式（2）または一般式（3）で表される構造を有する連結基であることが好ましい。

[0023] [化3]

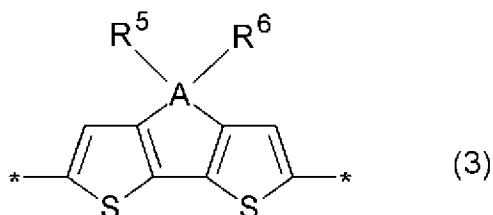


[0024] 前記一般式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、または置換若しくは無置換のアルコキシ基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ は互いに連結されて環を形成してもよい。無置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、*neo*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等の炭素数1~8の直鎖若しくは分岐アルキル基が挙げられ、アルキル基に結合する置換基としては、ヒドロキシ基、アルコキシ基等が挙げられる。無置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~4の直鎖若しくは分岐アルコキシ基が挙げられ、アルキル基に結合する置換基と同様の置換基を有していてもよい。また、 $R^3$ 、 $R^4$ が連結して形成する環としては、シクロヘプタン環、シクロヘキサン環、テトラヒドロフラン環、テトラヒドロピラン環、ジオキサン環、ジオキセパン環などが挙げられる。これらの環は、上記アルキル基及びアルコキシ基が有しても良い置換基を有していても良い。

[0025] 前記一般式(2)中、 $Y$ は酸素原子、硫黄原子または $NR^a$ を表し、 $R^a$ は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、または置換若しくは無置換のアリール基を表す。置換若しくは無置換のアルキル基としては、上記 $R^1$ 、 $R^2$ の置換若しくは無置換のアルキル基と同様のアルキル基が挙げられる。アリール基に結合する置換基としては、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、 $N$ 、 $N$ -ジアルキルアミノ基等が挙げられる。具体的には、置換若しくは無置換のアリール基としては、フェニル基、トリル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-( $N$ ,  $N$ -ジメチルアミノ)フェニル基等が挙げられる。\*は結合手を示す。

[0026]

[化4]



[0027] 前記一般式(3)中、 $R^5$ 、 $R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。Aは炭素原子または珪素原子を表わす。置換若しくは無置換のアルキル基としては、上記 $R^3$ 、 $R^4$ の置換若しくは無置換のアルキル基と同様のアルキル基が挙げられる。置換若しくは無置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-ヘキシルオキシフェニル基、4-オクチルオキシフェニル基、2, 4-ジヘキシルオキシフェニル基、3, 4, 5-トリヘキシルオキシフェニル基、3, 4, 5-トリオクチルオキシフェニル基、4-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)フェニル基、9, 9-ジメチルフルオレン-2-イル基、2', 4'-ジヘキシルオキシビフェニル基、2', 4'-ジブトキシビフェニル基等の炭素数6~22の置換若しくは無置換のアリール基が挙げられる。\*は結合手を示す。

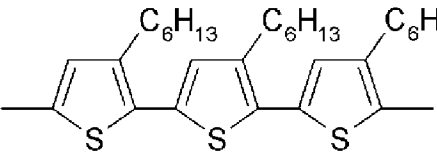
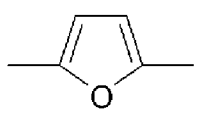
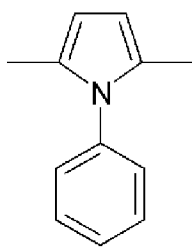
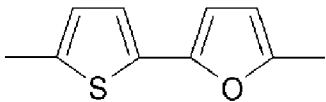
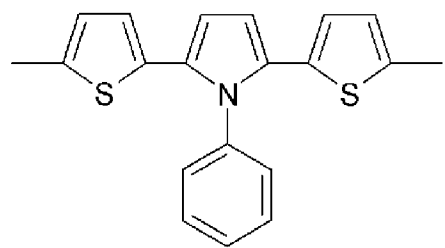
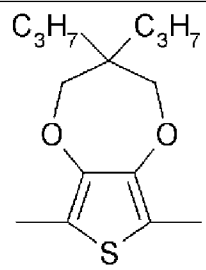
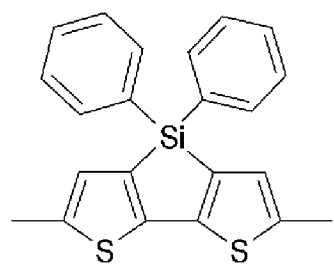
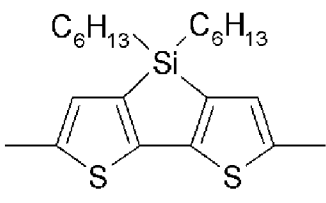
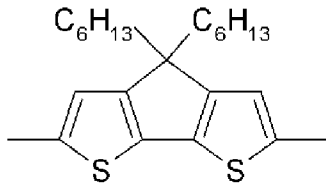
[0028] 前記連結基Zの具体的な例を化学式(Z1)~(Z29)に示すが、これらに限定されるものではない。複素環及び芳香環が複数ある場合は、それら環を構成する炭素同士が直接結合するか、または縮合環を形成して結合している。また、これらの連結基が複数個連結した基であってもよい。なお、これら例において、左側結合手にスピロビフルオレン環が、右側結合手に酸性基を有する有機基Xが結合するものとして表示しているが、逆方向になっても良い。

[0029]

[表1]

化学式	構造	化学式	構造
(Z1)		(Z2)	
(Z3)		(Z4)	
(Z5)		(Z6)	
(Z7)		(Z8)	
(Z9)		(Z10)	
(Z11)		(Z12)	
(Z13)		(Z14)	
(Z15)		(Z16)	

[0030] [表2]

化学式	構造	化学式	構造
(Z17)		(Z18)	
(Z19)		(Z20)	
(Z21)		(Z22)	
(Z23)		(Z24)	
(Z25)			

[0031]

[表3]

化学式	構造	化学式	構造
(Z26)			
(Z27)			
(Z28)	—CH=CH—	(Z29)	—C≡C—

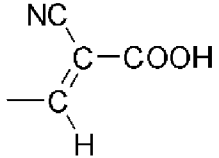
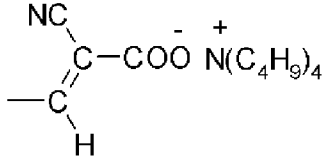
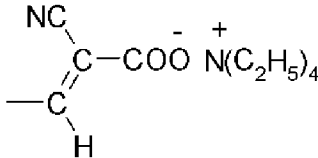
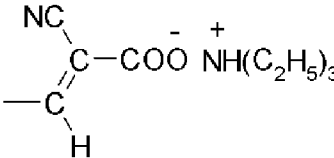
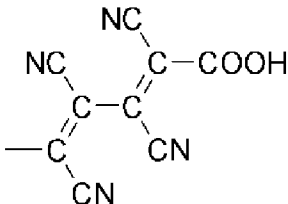
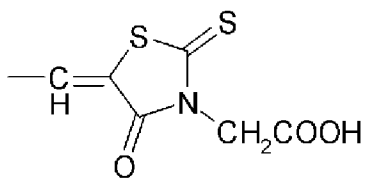
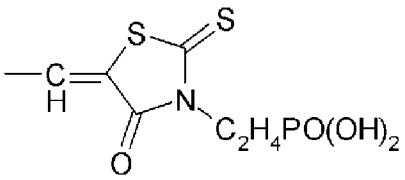
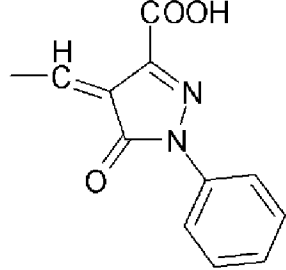
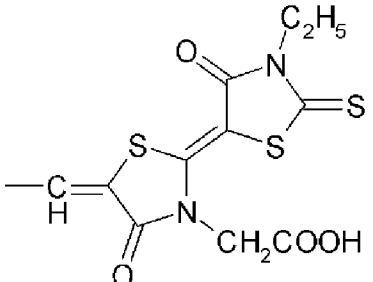
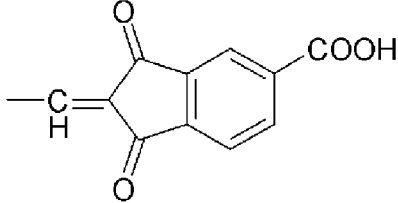
[0032] また、一般式(1)中のXは、酸性基を有する有機基を表す。この有機基Xが有する酸性基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、もしくはホスホン酸基、またはそれらの塩が挙げられ、中でもカルボキシ基またはその塩が特に好ましい。酸性基が塩の場合は、1価又は2価の金属塩、アンモニウム塩又は有機アンモニウム塩が好ましい。1価又は2価の金属塩としては、Li、Na、K、Cs等のアルカリ金属の塩、Mg、Ca、Sr等のアルカリ土類金属の塩が挙げられる。有機アンモニウム塩の有機基としては、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数6～12のアリール基が挙げられる。

[0033] 一般式(1)で表わされるスピロピフルオレン誘導体は、半導体電極に用いられる半導体層に吸着させる観点から、半導体層に吸着できる官能基を有することが好ましく、有機基Xの酸性基がその官能基の役割を果たすことができる。酸性基を有する有機基Xの具体的な例を表4、表5中に化学式(X1)～(X16)で示すが、これらに限定されるものではない。これらの有機基Xは、酸性基の他に、炭素-炭素二重結合を有し、この炭素-炭素二重結合の一方の炭素に連結基Zの一方の結合手が結合し、他方の炭素にシアノ基、カルボニル基、他の炭素-炭素二重結合の炭素、炭素-窒素二重結合の

炭素のいずれかが結合している。

[0034] さらに、一般式(1)で表わされるスピロビフルオレン誘導体は、分子構造中に半導体電極に吸着できる官能基である酸性基を2個有している。そのため、分子構造中に酸性基を1個しか持たない色素に比べ、吸着力が強くなることが期待でき、その結果、色素が半導体電極に吸着した後の色素の安定性の向上が期待できる。

[0035] [表4]

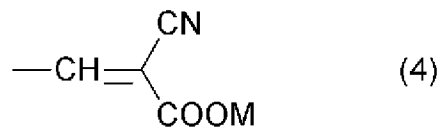
化学式	構造	化学式	構造
X1		X2	
X3		X4	
X5		X6	
X7		X8	
X9		X10	

[0036] [表5]

化学式	構造	化学式	構造
X11		X12	
X13		X14	
X15		X16	

[0037] 酸性基を有する有機基Xは、下記一般式(4)で表される基が好ましい。

[化5]



式(4)中、Mは、水素原子または塩形成性陽イオンを表す。

[0038] この塩形成性陽イオンとしては、カルボキシ基と塩を形成し得る各種の陽イオンが挙げられる。このような陽イオンとしては、例えば、アンモニウムカチオン(NH<sup>4+</sup>)；アミンから誘導された有機アンモニウムカチオン(A<sup>1</sup>A<sup>2</sup>A<sup>3</sup>A<sup>4</sup>N<sup>+</sup>、A<sup>1</sup>~A<sup>4</sup>は水素原子または有機基を示すが、その少なくとも1つは有機基である)；Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>等のアルカリ金属イオン；Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Sr<sup>2+</sup>等のアルカリ土類金属イオン等が挙げられる。有

機アンモニウムカチオンのA<sup>1</sup>～A<sup>4</sup>で表される有機基としては、例えば、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数6～12のアリール基が挙げられる。

[0039] また、前記一般式(1)で表されるスピロビフルオレン誘導体におけるZとXの組み合わせはとしては、例えば、下記a-1～a-29、b-1～b-29、c-1～c-29、d-1～d-13、e-1～e-13、f-1～f-13、g-1～g-13、h-1～h-13、i-1～i-13が挙げられが、これらの限定されるものではない。

[0040] [表6]

	X	Z		X	Z		X	Z
a-1	X1	Z1	b-1	X2	Z1	c-1	X9	Z1
a-2	X1	Z2	b-2	X2	Z2	c-2	X9	Z2
a-3	X1	Z3	b-3	X2	Z3	c-3	X9	Z3
a-4	X1	Z4	b-4	X2	Z4	c-4	X9	Z4
a-5	X1	Z5	b-5	X2	Z5	c-5	X9	Z5
a-6	X1	Z6	b-6	X2	Z6	c-6	X9	Z6
a-7	X1	Z7	b-7	X2	Z7	c-7	X9	Z7
a-8	X1	Z8	b-8	X2	Z8	c-8	X9	Z8
a-9	X1	Z9	b-9	X2	Z9	c-9	X9	Z9
a-10	X1	Z10	b-10	X2	Z10	c-10	X9	Z10
a-11	X1	Z11	b-11	X2	Z11	c-11	X9	Z11
a-12	X1	Z12	b-12	X2	Z12	c-12	X9	Z12
a-13	X1	Z13	b-13	X2	Z13	c-13	X9	Z13
a-14	X1	Z14	b-14	X2	Z14	c-14	X9	Z14
a-15	X1	Z15	b-15	X2	Z15	c-15	X9	Z15
a-16	X1	Z16	b-16	X2	Z16	c-16	X9	Z16
a-17	X1	Z17	b-17	X2	Z17	c-17	X9	Z17
a-18	X1	Z18	b-18	X2	Z18	c-18	X9	Z18
a-19	X1	Z19	b-19	X2	Z19	c-19	X9	Z19
a-20	X1	Z20	b-20	X2	Z20	c-20	X9	Z20
a-21	X1	Z21	b-21	X2	Z21	c-21	X9	Z21
a-22	X1	Z22	b-22	X2	Z22	c-22	X9	Z22
a-23	X1	Z23	b-23	X2	Z23	c-23	X9	Z23
a-24	X1	Z24	b-24	X2	Z24	c-24	X9	Z24
a-25	X1	Z25	b-25	X2	Z25	c-25	X9	Z25
a-26	X1	Z26	b-26	X2	Z26	c-26	X9	Z26
a-27	X1	Z27	b-27	X2	Z27	c-27	X9	Z27
a-28	X1	Z28	b-28	X2	Z28	c-28	X9	Z28
a-29	X1	Z29	b-29	X2	Z29	c-29	X9	Z29

[0041] [表7]

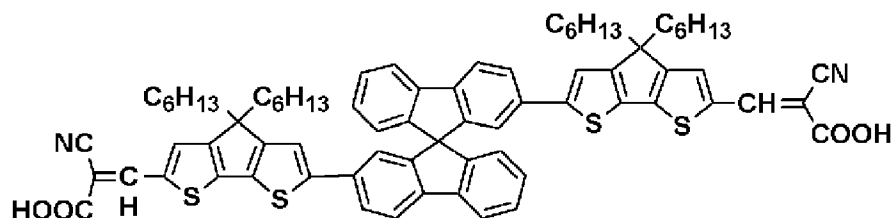
	X	Z		X	Z		X	Z
d-1	X3	Z7	e-1	X3	Z10	f-1	X3	Z11
d-2	X4	Z7	e-2	X4	Z10	f-2	X4	Z11
d-3	X5	Z7	e-3	X5	Z10	f-3	X5	Z11
d-4	X6	Z7	e-4	X6	Z10	f-4	X6	Z11
d-5	X7	Z7	e-5	X7	Z10	f-5	X7	Z11
d-6	X8	Z7	e-6	X8	Z10	f-6	X8	Z11
d-7	X10	Z7	e-7	X10	Z10	f-7	X10	Z11
d-8	X11	Z7	e-8	X11	Z10	f-8	X11	Z11
d-9	X12	Z7	e-9	X12	Z10	f-9	X12	Z11
d-10	X13	Z7	e-10	X13	Z10	f-10	X13	Z11
d-11	X14	Z7	e-11	X14	Z10	f-11	X14	Z11
d-12	X15	Z7	e-12	X15	Z10	f-12	X15	Z11
d-13	X16	Z7	e-13	X16	Z10	f-13	X16	Z11

[0042] [表8]

	X	Z		X	Z		X	Z
g-1	X3	Z12	h-1	X3	Z26	i-1	X3	Z27
g-2	X4	Z12	h-2	X4	Z26	i-2	X4	Z27
g-3	X5	Z12	h-3	X5	Z26	i-3	X5	Z27
g-4	X6	Z12	h-4	X6	Z26	i-4	X6	Z27
g-5	X7	Z12	h-5	X7	Z26	i-5	X7	Z27
g-6	X8	Z12	h-6	X8	Z26	i-6	X8	Z27
g-7	X10	Z12	h-7	X10	Z26	i-7	X10	Z27
g-8	X11	Z12	h-8	X11	Z26	i-8	X11	Z27
g-9	X12	Z12	h-9	X12	Z26	i-9	X12	Z27
g-10	X13	Z12	h-10	X13	Z26	i-10	X13	Z27
g-11	X14	Z12	h-11	X14	Z26	i-11	X14	Z27
g-12	X15	Z12	h-12	X15	Z26	i-12	X15	Z27
g-13	X16	Z12	h-13	X16	Z26	i-13	X16	Z27

[0043] 本発明のスピロビフルオレン誘導体は、下記式SPF-1で表されるスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体、またはそれらの塩であることが特に好ましい。

[0044] [化6]

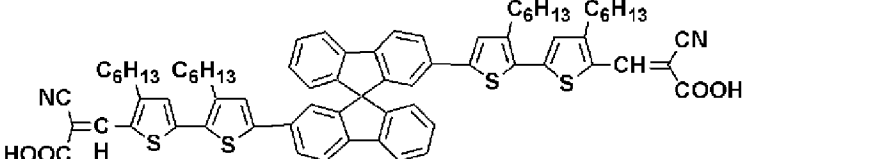
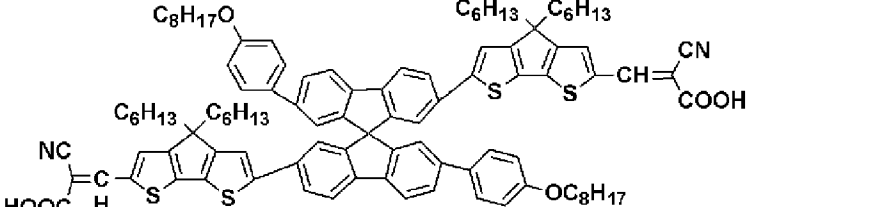
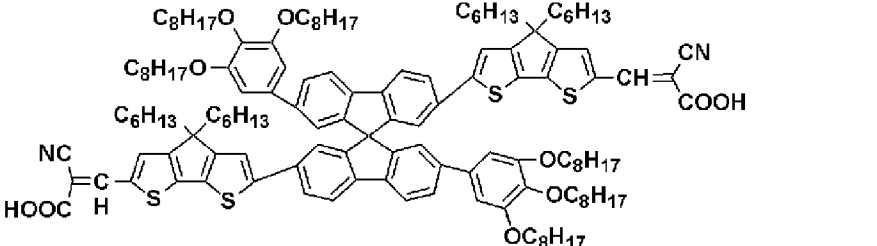
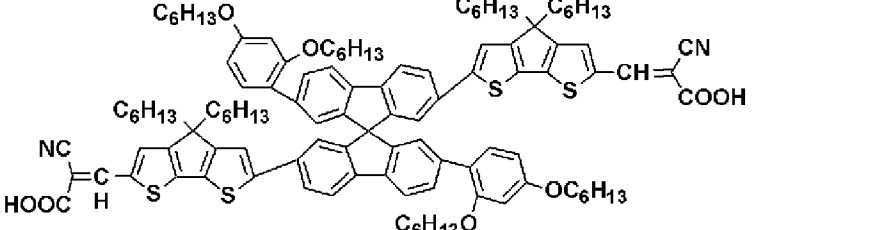
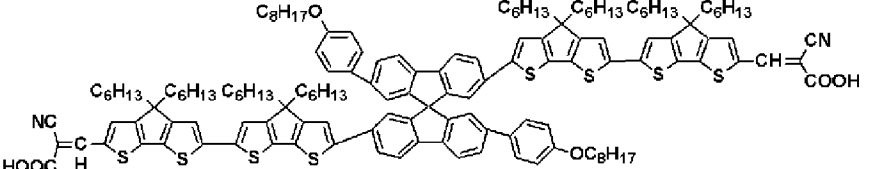
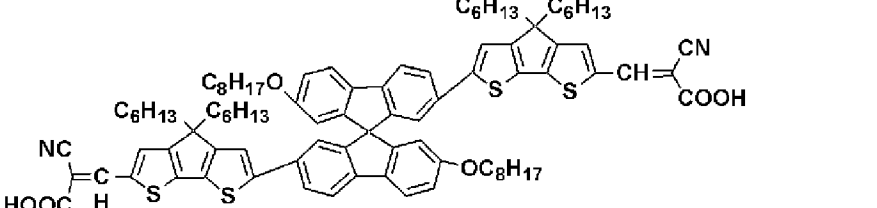
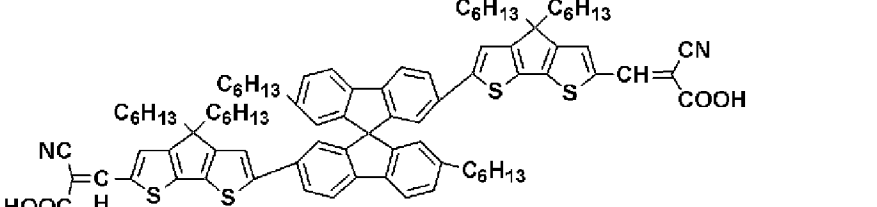


SPF-1

[0045] また、前記化合物SPF-1の他には、例えば、下記表9, 10に示す化合物SPF-2~SPF-13等が特に好ましい。また、これら化合物SPF-2~SPF-13は、後述の製造方法および実施例を参照することにより、当業者であれば、過度の試行錯誤や複雑高度な実験等を行うことなく、下記実施例に示す化合物SPF-1の製造方法に準じて容易に製造し、かつ使用することができる。また、本発明の化合物は、これらの例に限定されず、 $R^1$ 、 $R^2$ 、Z、Xの組み合わせはそれぞれ定義される範囲内で任意とすることが可能である。

[0046]

[表9]

化合物	構造式
SPF-2	
SPF-3	
SPF-4	
SPF-5	
SPF-6	
SPF-7	
SPF-8	

[0047]

[表10]

化合物	構造式
SPF-9	
SPF-10	
SPF-11	
SPF-12	
SPF-13	

[0048] <光電変換素子>

本実施形態による光電変換素子の一例の断面構造を模式的に図1に示す。図1に示した光電変換素子は、半導体電極4と、対電極8と、両極間に保持された電解質層（電荷輸送層）5と、を備える。半導体電極4は、光透過性基板3及び透明導電層2を含む導電性基板と、半導体層1と、を備える。対電極8は、触媒層6と、基板7と、を備える。なお、半導体層1には本発明に係るスピロビフルオレン誘導体の少なくとも一種を含む色素が吸着されて

いる。

[0049] この光電変換素子に光を入射すると、半導体層 1 に吸着している色素が励起され、電子を放出する。この電子は、半導体の伝導帯に移動し、さらに拡散により透明導電層 2 に移動する。透明導電層 2 中の電子は、外部回路（図示せず）を經由して、対電極 8 に移動する。そして、電子を放出した色素（酸化された色素）は、電解質層 5 から電子を受け取り（還元され）、もとの状態に戻り、色素が再生する。一方、対極に移動した電子は電解質層に付与され、電解質が還元される。このようにして光電変換素子は光電気化学電池、特に太陽電池として機能する構成となっている。以下、図 1 に示す光電変換素子を例に挙げて各構成要素を説明する。

[0050] <半導体電極>

半導体電極 4 は、光透過性基板 3 及び透明導電層 2 を含む導電性基板と、半導体層 1 と、を備える。図 1 に示すように、光透過性基板 3 と、透明導電層 2 と、半導体層 1 と、が素子の外側から内側に向かってこの順に積層されている。この半導体層 1 には色素（図示せず）が吸着されている。

[0051] <導電性基板>

半導体電極 4 の導電性基板は、基板自体が導電性を有している単層構造、または、基板上に導電層を形成した 2 層構造であってもよい。図 1 に示す光電変換素子の導電性基板は、光透過性基板 3 上に、透明導電層 2 を形成した 2 層構造を有している。

[0052] 導電性基板に用いられる基板としては、例えば、ガラス基板、プラスチック基板、金属板などが挙げられ、中でも光透過性の高い基板、例えば透明なプラスチック基板が特に好ましい。透明なプラスチック基板の材料としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、ポリシクロオレフェイン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

[0053] また、基板（例えば光透過性基板 3）上に形成される導電層（例えば透明導電層 2）は、特に限定されるものではないが、例えば酸化インジウムスズ

(Indium-Tin-Oxide:ITO)、フッ素ドーパ酸化スズ (Fluorine doped Tin Oxide:FTO)、インジウム-亜鉛酸化物 (Indium Zinc Oxide:IZO)、酸化スズ ( $\text{SnO}_2$ ) などの透明材料から構成された透明導電層が好ましい。基板上に形成される導電層は、基板の全面または一部の面に膜状に形成することができる。この導電層の膜厚は、適宜選択することができるが、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下程度が好ましい。このような導電層は、通常の成膜技術を利用して形成できる。

[0054] なお、本実施形態における導電性基板は、導電性基板の抵抗を下げる目的で、金属リード線を用いることもできる。金属リード線の材質は、アルミニウム、銅、金、銀、白金、ニッケル等の金属が挙げられる。金属リード線は、蒸着、スパッタリング等で作製できる。基板（例えば光透過性基板3）上に金属リード線を形成した後、この金属リード線上に導電層（例えばITOやFTO等の透明導電層2）を設けることができる。または基板（例えば光透過性基板3）上に導電層（例えば透明導電層2）を設けた後、この導電層上に金属リード線を作製してもよい。

[0055] 以下の本実施形態の説明は、半導体電極の導電性基板として、光透過性基板3上に透明導電層2を形成した2層構造の導電性基板を用いた例を前提に説明するが、この例に限定されるものではない。

[0056] <半導体層>

半導体層1を構成する材料としては、シリコン、ゲルマニウムのような単体半導体、金属カルコゲニド等の化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物等を使用することができる。

[0057] 金属カルコゲニドとしては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、インジウム、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、ストロンチウム、ハフニウム、セリウム、ランタン等の酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモン、ビスマス等の硫化物；カドミウム、鉛等のセレン化物；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；ガリウム砒素；銅－インジウム－セレン化物；銅－インジウム－硫化物等が挙げられる。また、ペロブスカイト構造を有する化合物としては、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、ニオブ酸カリウム等の通常知られている半導体化合物が挙げられる。これらの半導体材料は単独で用いることも2種類以上を混合して用いることもできる。

[0058] これらの半導体材料の中でも、変換効率、安定性、安全性の観点から、酸化チタンまたは酸化亜鉛を含む半導体材料が好ましく、酸化チタンを含む半導体材料がより好ましい。酸化チタンとしては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの種々のタイプの酸化チタンが挙げられ、また、含酸化チタン複合体を用いることができる。これらの中でも、光電変換の安定性をさらに向上させる観点からは、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。

[0059] 半導体層の形態としては、半導体微粒子などを焼結することにより得られる多孔性の半導体層、ゾルーゲル法やスパッタ法、スプレー熱分解法などにより得られる薄膜状半導体層等が挙げられる。また、繊維状半導体層や、針状晶からなる半導体層としてもよい。これらの半導体層の形態は、光電変換素子の使用目的に応じて、適宜選択することができる。これらの中でも、色素吸着量などの観点から、多孔性の半導体層、針状晶からなる半導体層などの比表面積の大きな半導体層が好ましい。さらに、半導体微粒子の粒径により入射光の利用率などを調整できる観点から、半導体微粒子から形成される多孔性の半導体層が好ましい。また、半導体層は、単層であっても多層であってもよい。多層にすることによって、十分な厚さの半導体層をさらに容易に形成することができる。また、半導体微粒子から形成される多孔性の半導体層が多層の場合は、半導体微粒子の平均粒径の異なる複数の半導体層からなってもよい。例えば、光入射側に近い方の半導体層（第1半導体層）の半導体微粒子の平均粒径を、光入射側から遠い方の半導体層（第2半導体層）より小さくしてもよい。このようにすれば、第1半導体層で多くの光を吸収

させるとともに、第1半導体層を通過した光を第2半導体層で効率よく散乱させて第1半導体層に戻し、戻した光を第1半導体層で吸収させることにより、全体の光吸収率をより一層向上させることができる。

[0060] 半導体層の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点より、例えば0.5  $\mu\text{m}$ 以上45  $\mu\text{m}$ 以下とすることができる。半導体層の比表面積は、多量の色素を吸着させる観点から、例えば10  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上200  $\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。

[0061] また、多孔性の半導体層に色素を吸着させた構成の場合、電解質中のイオンがさらに十分に拡散して電荷輸送が行われる観点から、多孔性の半導体層の空隙率は例えば40%以上80%以下とすることが好ましい。ここで、空隙率とは、半導体層の体積のうち当該半導体層中の細孔が占める体積の割合をパーセントで示したものである。

[0062] <半導体層の形成方法>

次に、半導体層1の形成方法について、多孔性の半導体層を例にとって説明する。多孔性の半導体層は、例えば、次のようにして形成することができる。

[0063] まず、半導体微粒子を樹脂などの有機化合物および分散剤とともに、有機溶媒や水など分散媒に加えて懸濁液を調製する。そして、この懸濁液を導電性基板（図1では透明導電層2）上に塗布し、これを乾燥、焼成し、半導体層が得られる。半導体微粒子とともに分散媒に有機化合物を添加しておく、焼成時に有機化合物が燃焼して、多孔性の半導体層内にさらに十分な隙間（空隙）を確保することが可能となる。また焼成時に燃焼する有機化合物の分子量や添加量を制御することで空隙率を変化させることができる。

[0064] 使用する有機化合物としては、懸濁液中に溶解し、焼成するときに燃焼して除去できるものであれば特に制限されない。例えば、ポリエチレングリコール、セルロースエステル樹脂、セルロースエーテル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルホルマール

樹脂、シリコン樹脂が挙げられ、また、スチレン、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等のビニル化合物の重合体や共重合体等が挙げられる。有機化合物の種類や配合量は、使用する微粒子の種類や状態、懸濁液の組成比や総重量等に応じて適宜選択することができる。その際、半導体微粒子の割合が懸濁液全体の総重量に対して10質量%以上のときは、作製した膜の強度をより一層充分に強くすることができ、半導体微粒子の割合が懸濁液全体の総重量に対して40質量%以下であれば、空隙率が大きな多孔性の半導体層をより一層安定的に得ることができるため、半導体微粒子の割合は懸濁液全体の総重量に対して10質量%以上40質量%以下であることが好ましい。

[0065] 半導体微粒子としては、適当な平均粒径、例えば、1 nm以上500 nm以下程度の平均粒径を有する単一または複数の化合物半導体の粒子などを用いることができる。その中でも比表面積を大きくするという点からは、1 nm以上50 nm以下程度の平均粒径のものが望ましい。また入射光の利用率を高めるために、200 nm以上400 nm以下程度の平均粒径の比較的大きな半導体粒子を添加してもよい。

[0066] また、半導体微粒子の製造方法としては、水熱合成法などのゾルーゲル法、硫酸法、塩素法などが挙げられ、目的の微粒子を製造できる方法であれば制限されないが、結晶性の観点からは、水熱合成法により合成することが好ましい。

[0067] 懸濁液の分散媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル等のグライム系溶媒；イソプロピルアルコール等のアルコール類；イソプロピルアルコール／トルエン等の混合溶媒；水等が挙げられる。

[0068] 懸濁液の塗布は、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、スクリーン印刷法等の通常の塗布方法により行うことができる。懸濁液の塗布後に行う塗膜の乾燥、焼成の条件は、例えば大気下または不活性ガス雰囲気下、50℃以上800℃以下程度の範囲内で、10秒から12時間程度とすることができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回または温度を変

化させて2回以上行うことができる。

[0069] 多孔性の半導体層以外の他の種類の半導体層は、光電変換素子に用いられる半導体層の通常の形成方法を用いて形成することができる。

[0070] <色素>

本実施形態による光電変換素子における色素としては、上述した、一般式(1)で表されるスピロビフルオレン誘導体の少なくとも1種を用いる。2種以上を組合せて使用しても良い。さらに他の有機色素を組み合わせることもできる。

[0071] 半導体層1に色素を吸着させる方法としては、例えば、色素を溶かした溶液に、半導体基板（すなわち半導体層1を備えた導電性基板）を浸漬させる方法、あるいは色素溶液を半導体層に塗布して吸着させる方法が挙げられる。

[0072] この色素溶液の溶媒としては、アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシ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、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；トルエン、キシレン、シクロヘキサノン等の炭化水素系溶媒；水を挙げることができる。これらは、単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0073] この色素溶液に半導体基板を浸漬させている際に、溶液を攪拌したり、加熱還流をしたり、超音波を印加したりすることもできる。

[0074] 色素の吸着処理を行った後、吸着されずに残った色素を取り除くために、アセトニトリル等の溶媒で洗浄することが望ましい。

[0075] 色素の担持量は、 $1 \times 10^{-10} \text{ mol} / \text{cm}^2$ 以上 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} / \text{cm}^2$

$2$ 以下の範囲内に設定でき、 $1 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ 以上 $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 以下の範囲が好ましい。この範囲内であれば、経済的且つ十分に光電変換効率向上の効果を得ることができる。

[0076] また、光電変換できる波長域をできるだけ広くするとともに変換効率を上げるために、本発明に係るスピロビフルオレン誘導体以外の1種以上の色素を混合して用いてもよく、その場合、色素の吸収波長域と強度を考慮して、色素の種類と割合を適宜選択することが好ましい。

[0077] また、色素同士の会合による変換効率の低下を抑制するため、色素を吸着させる際に添加剤を併用してもよい。このような添加剤としては、カルボキシ基を有するステロイド系化合物（例えば、デオキシコール酸、コール酸、ケノデオキシコール酸等）が挙げられる。

[0078] <対電極>

本実施形態による光電変換素子における対電極8は、基板7上に触媒層6を有している。この光電変換素子では、光の入射に起因して半導体層1に吸着した色素から発生したホールが、電解質層5を通して対電極8まで運ばれるが、対電極8は電子とホールが効率よく対消滅するという機能を果たせれば材料に制限はない。

[0079] 対電極8の触媒層6は、蒸着法などによって、基板7上に金属蒸着膜として形成することができる。例えば、基板7に形成されたPt層であってもよい。また、対電極8の触媒層6には、ナノカーボン材料を含んでいてもよい。例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン又はカーボンファイバーを含んだペーストを多孔性絶縁膜上に焼結して対電極8の触媒層6を形成してよい。ナノカーボン材料は比表面積が大きく、電子とホールの対消滅確率を向上できる。

[0080] 基板7としては、ガラスや高分子フィルム等の透明基板、金属板（箔）などが挙げられる。光透過性の対電極8を作製する場合は、基板7として透明電導膜付きガラスを選択し、その上に蒸着法やスパッタ法を用いて白金やカーボンなどを触媒層6として形成して作製することができる。

## [0081] &lt;電解質層&gt;

本実施形態による光電変換素子における電解質層5は、光の入射に起因して半導体層1に吸着した色素から発生したホールを対電極8へ輸送する機能を有する。このような電解質層としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した電解液、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリックスに含浸したゲル電解質、酸化還元対を含有する溶融塩、固体電解質、有機正孔輸送材料等を用いることができる。

[0082] この電解質層は、電解質、溶媒及び添加剤から構成することができる。

電解質としては、LiI、NaI、KI、CsI、CaI<sub>2</sub>等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨウダイド、ピリジニウムヨウダイド、イミダゾリウムヨウダイド等の4級アンモニウム化合物のヨウ素塩等のヨウ化物とI<sub>2</sub>との組み合わせ；LiBr、NaBr、KBr、CsBr、CaBr<sub>2</sub>等の金属臭化物、テトラアルキルアンモニウムブロマイド、ピリジニウムブロマイド等の4級アンモニウム化合物の臭素塩等の臭化物とBr<sub>2</sub>との組み合わせ；フェロシアン酸塩-フェリシアン酸塩やフェロセン-フェリシニウムイオン等の金属錯体；ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール-アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物；ビオロゲン色素；ヒドロキノン-キノン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシラジカル (TEMPOラジカル) と2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オキソピペリジニウム塩 (TEMPOカチオン) との組み合わせ、コバルト (II) トリス (ビピリジル) テトラシアノボレートやコバルト (II) トリス (フェナントロリル) ヘキサフルオロフォスフェート等のコバルト (II) 錯体とコバルト (III) トリス (ビピリジル) テトラシアノボレートやコバルト (III) トリス (フェナントロリル) ヘキサフルオロフォスフェート等のコバルト (III) 錯体等のコバルト (III) 錯体との組み合わせ等が挙げられる。これらの中でも、LiIとI<sub>2</sub>とイミダゾリウムヨウダイドとの組み合わせ、TEMPOラジカルとTEMPOカチオンとの組み合わせ、コバルト錯体 (II) とコバルト錯体 (III) が好ましい。また、上記の電解質は単独で

用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、電解質として、室温で溶融状態の溶融塩を用いることもでき、この場合は溶媒を用いなくてもよい。

[0083] この電解質層に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド系溶媒；メトキシプロピオニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、アセトニトリル等のニトリル系溶媒； $\gamma$ -ブチロラクトンやバレロラクトン等のラクトン系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶媒；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性極性溶媒；2-メチル-3-オキサゾリジノン、2-メチル-1,3-ジオキソラン等の複素環化合物等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、二種以上を混合して用いてもよい。

[0084] この電解質層には、暗電流を抑制するために塩基性化合物を加えてもよい。塩基性化合物の種類としては、特に限定されるものではないが、 $t$ -ブチルピリジン、2-ピコリン、2,6-ルチジン等が挙げられる。塩基性化合物を添加する場合の添加濃度は、例えば、 $0.05\text{ mol/L}$ 以上 $2\text{ mol/L}$ 以下程度とすることができる。

[0085] 電解質として、固体状の電解質を用いることもできる。この固体状の電解質としては、ゲル電解質や完全固体電解質を用いることができる。

[0086] ゲル電解質としては、ゲル化剤中に電解質もしくは常温溶融塩を添加したものをを用いることができる。ゲル化の方法としては、ポリマーやオイルゲル化剤の添加、共存する多官能モノマー類の重合、または、ポリマーの架橋反応等の手法によりゲル化できる。

[0087] ポリマーの添加によりゲル化させる際のポリマーとしては、ポリアクリロニトリルやポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。オイルゲル化剤としては

、ジベンジルデン-D-ソルビトール、コレステロール誘導体、アミノ酸誘導体、トランス-(1R, 2R)-1, 2-シクロヘキサンジアミンのアルキルアミド誘導体、アルキル尿素誘導体、N-オクチル-D-グルコンアミドベンゾエート、双頭型アミノ酸誘導体、4級アンモニウム塩誘導体等が挙げられる。

[0088] 多官能モノマーの重合によりゲル化を行う場合、使用するモノマーとしては、エチレン性不飽和基を2個以上有する化合物であるのが好ましく、例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート等が挙げられる。ゲル化の際、多官能モノマー以外に単官能モノマーを含んでもよい。単官能モノマーとしては、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、メチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート等のアクリル酸や $\alpha$ -アルキルアクリル酸類から誘導されるエステル類；アミド類；マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸やフマル酸から誘導されるエステル類；ブタジエン、イソプレン、シクロペンタジエン等のジエン類；スチレン、p-クロロスチレン、スチレンスルホン酸ナトリウム等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル類；ビニルカルバゾール等の含窒素複素環を有するビニル化合物；4級アンモニウム塩を有するビニル化合物；その他、N-ビニルホルムアミド、ビニルスルホン酸、ビニリデンフルオリド、ビニルアルキルエーテル類、N-フェニルマレイミド等が挙げられる。モノマー全量に占める多官能モノマーは、0.5質量%以上70質量%以下が好ましく、1.0質量%以上50質量%以下がより好ましい。

[0089] ゲル化のための上記モノマーの重合は、ラジカル重合法により行うことができる。このラジカル重合は、加熱、光、紫外線もしくは電子線により、ま

たは電気化学的に行うことができる。加熱により架橋高分子を形成する場合に用いる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系開始剤、ベンゾイルパーオキシド等の過酸化物系開始剤等が挙げられる。重合開始剤の添加量は、モノマーの総量に対して0.01質量%以上15質量%以下が好ましく、0.05質量%以上10質量%以下がより好ましい。

[0090] ポリマーの架橋反応によりゲル化を行う場合、架橋反応に必要な反応性基を有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。好ましい架橋性反応基は、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環等の含窒素複素環であり、好ましい架橋剤は、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アラルキル、スルホン酸エステル、酸無水物、酸クロライド、イソシアネート等の窒素原子に対して求電子置換反応可能な2官能以上の化合物が挙げられる。

[0091] 完全固体電解質としては、電解質とイオン伝導性高分子化合物の混合物を用いることができる。このイオン伝導性高分子化合物としては、例えば、ポリエーテル類、ポリエステル類、ポリアミン類、ポリスルフィド類等の極性高分子化合物が挙げられる。

[0092] 本実施形態による光電変換素子においては、電荷輸送材料として、ヨウ化銅、チオシアン化銅等の無機の正孔輸送材料を用いることができる。この無機の正孔輸送材料は、キャスト法、塗布法、スピコート法、浸漬法、電解めっき等の方法により電極内部に導入することができる。

[0093] 本実施形態による光電変換素子においては、電荷輸送材料としての電解質の代わりに有機の正孔輸送材料を使用することができる。有機正孔輸送材料としては、2, 2', 7, 7'-テトラキス(N, N-ジ-p-メトキシフェニルアミン)-9, 9'-スピロビフルオレン(例えばAdv. Mater. 2005, 17, 813に記載の化合物)、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'-ジアミン等の芳香族ジアミン(例えば米国特許第4, 764, 625号

明細書に記載の化合物)、トリフェニルアミン誘導体(例えば特開平4-129271号公報に記載の化合物)、スチルベン誘導体(例えば特開平2-51162号公報に記載の化合物)、ヒドラゾン誘導体(例えば特開平2-226160号公報に記載の化合物)等が挙げられる。有機正孔輸送材料は、真空蒸着法、キャスト法、スピコート法、浸漬法、電解重合法等の方法により電極内部に導入することができる。

[0094] 本実施形態の光電変換素子の電解質層5の作製は、例えば、以下の2通りの方法により行うことができる。一つは、色素を吸着させた半導体層1の上に、先に対電極8を貼り合わせて、その隙間に液状の電解質層5を導入する方法である。もう一つは、半導体層1の上に直接電解質層5を形成する方法である。後者の場合、対電極8は電解質層5を形成した後その上に形成することになる。

[0095] 以上に説明した光電変換素子を用いて光電気化学電池を提供することができる。この光電気化学電池は、太陽電池として好適に利用することができる。

## 実施例

[0096] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

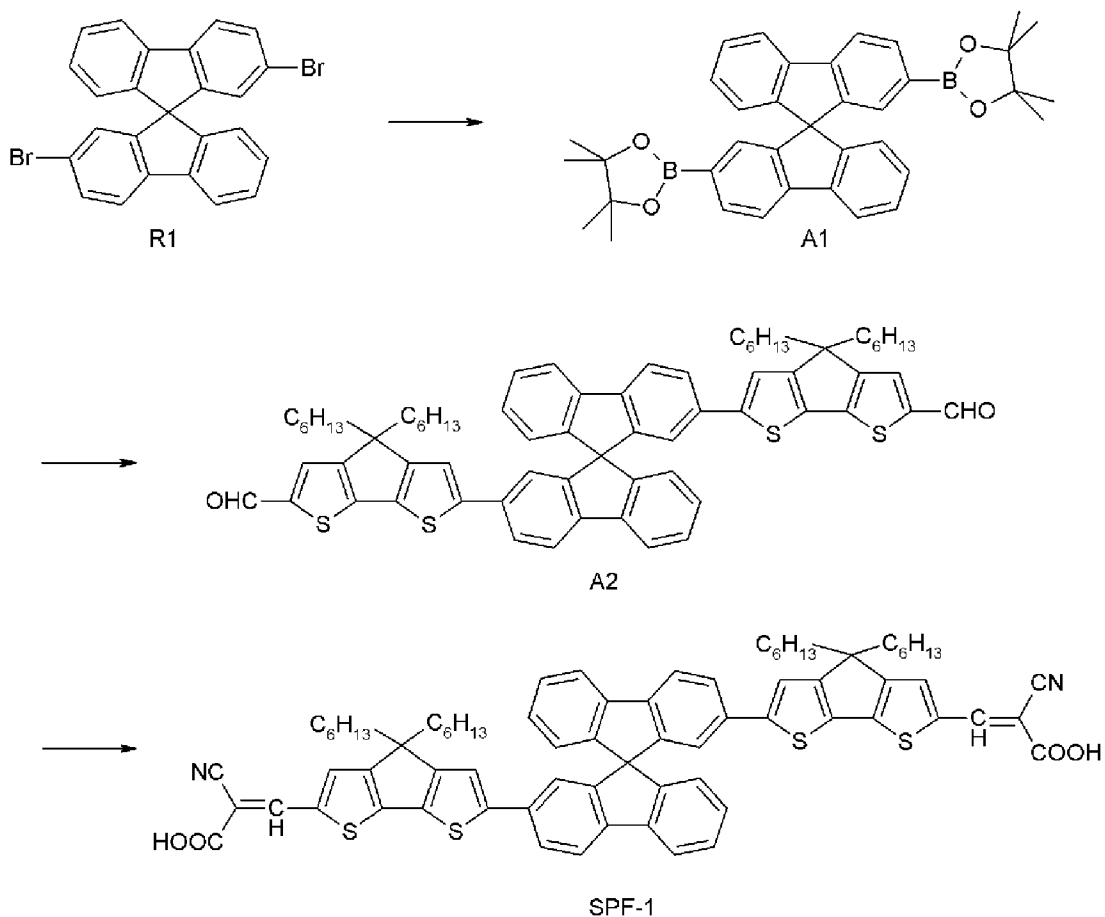
[0097] (実施例1)

<スピロビフルオレン骨格を有する化合物SPF-1の合成>

下記の反応式に従って、下記の通り、スピロビフルオレン骨格を有する化合物SPF-1を合成した。

[0098]

[化7]



[0099] R1 (2, 2' -ジブロモ-9, 9' -スピロビ [9H-フルオレン])  
 3 g を乾燥テトラヒドロフラン (THF) 80 ml に溶解し、そこにアルゴン雰囲気下、 $-78^{\circ}\text{C}$  で 1.6 mol/L の *n*-ブチルリチウムヘキサン溶液 9.5 ml を滴下し、2 時間攪拌した。そこに 2-イソプロポキシ-4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボロラン 3.53 g を滴下する。室温に戻し、さらに一晩攪拌する。反応溶液に水を加え、有機層をジエチルエーテル 200 ml で抽出する。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去することで化合物 A1 を 2.8 g 得た。

[0100] 次に、1.61 g の化合物 A1 と 6-ブロモ-4, 4-ジヘキシル-シクロペンタ [2, 1-b : 3, 4-b'] ジチオフェン-2-カルボキシアリデヒド 1.5 g を *N,N*-ジメチルホルムアミド 100 ml と水 10 ml の混合溶媒に溶解し、そこに炭酸セシウム 2.69 g とテトラキス (トリフェ

ニルホスフィン)パラジウム0.191gを加え、アルゴン雰囲気下100℃で攪拌した。4時間後、放冷し、水を加えて、有機層をジエチルエーテル200mlで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下留去し、残渣をシリカゲルカラム(展開溶媒:トルエン/クロロホルム(容量混合比:1/1)混合溶媒)で分離精製することで、化合物A2を0.94g得た。

[0101] 次に0.7gの化合物A2とシアノ酢酸0.224g、ピペリジン0.338gをクロロホルム20mlに溶解し、14時間加熱還流させた。放冷後、溶媒を減圧下留去し、残渣に少量のTHFを加え、それを水400mlに滴下し、希塩酸で酸性にする。析出した結晶をろ別し、水洗し、乾燥する。得られた結晶をアセトニトリルで洗浄することで目的のSPF-1を0.682g得た(収率87%)。

[0102] 得られたスピロビフルオレン骨格を有する化合物SPF-1の<sup>1</sup>H-NMR(テトラヒドロフラン-d<sub>8</sub>)の測定結果は次の通りであった:δが8.23(2H, s)、7.99(2H, d)、7.95(2H, d)、7.75(2H, dd)、7.63(2H, s)、7.40(2H, t)、7.29(2H, s)、7.14(2H, d)、7.09(2H, d)、6.69(2H, d)、1.81-1.89(8H, m)、1.0-1.2(24H, m)、0.8-0.95(8H, m)0.7-0.8(12H, m)

[0103] また、得られたスピロビフルオレン骨格を有する化合物SPF-1(色素)のTHF中の吸収スペクトル曲線を図2に示す。本スピロビフルオレン骨格を有する化合物SPF-1の極大吸収波長(λ<sub>max</sub>)は486nmであった。

[0104] (実施例2)

#### <光電変換素子の作製>

光電変換素子を次のようにして作製した。

[0105] (a) 半導体電極および対電極の作製

まず、半導体電極を次の順序で作製した。

サイズが15 mm×15 mmで厚さが1.1 mmのFTO付きガラス(10 Ω cm<sup>2</sup>)を、導電性基板(透明導電層付き光透過性基板)として準備した。

[0106] また、酸化チタンペースト(半導体層の材料)を次のようにして調製した。市販の酸化チタン粉末(商品名:P25、日本アエロジル(株)製、平均一次粒子径:21 nm)5 g、15 vol%酢酸水溶液20 ml、界面活性剤0.1 ml(商品名:Triton(登録商標)X-100、シグマアルドリッチ社製)、及びポリエチレングリコール(分子量20000)(和光純薬工業社製、商品コード:168-11285)0.3 gを混合し、この混合物を攪拌ミキサーで約1時間攪拌し、酸化チタンペーストを得た。

[0107] 次に、この酸化チタンペーストをFTO付きガラス上にドクターブレード法で膜厚が50 μm程度となるように塗布(塗布面積:10 mm×10 mm)した。

その後、酸化チタンペーストを塗布したFTO付きガラスを電気炉に入れ、大気雰囲気にて450℃で約30分間焼成し、自然冷却させることで、FTO付きガラス上の多孔性の酸化チタン膜を得た。

[0108] さらに、この酸化チタン膜上に、次のようにして光散乱層を形成した。平均粒子径が400 nmの酸化チタンペースト(商品名:PST-400C、日揮触媒化成(株)製)をスクリーン印刷法により、上述の酸化チタン膜上に20 μmの厚さで塗布した。その後、大気雰囲気にて450℃で約30分間焼成し、自然冷却させることで、酸化チタン膜上の光散乱層を得た。

以上のようにして、色素が吸着される前の半導体電極を得た。

[0109] 一方、対電極を次のように作製した。ソーダライムガラス板(厚さ1.1 mm)上に、触媒層として平均膜厚1 μmの白金層を真空蒸着法により蒸着し、対電極を得た。

[0110] (b) 色素の吸着

次に、上述の酸化チタン膜および光散乱層からなる半導体層に色素を吸着させた。色素の吸着には、実施例1のスピロピフルオレン骨格を有する化合

物SPF-1を、0.1mMの濃度でtert-ブタノール/アセトニトリル(1/1)混合溶媒中に溶解した溶液を用いた。この色素溶液中に上述の半導体電極を6時間浸した。その後、色素溶液から半導体電極を取り出し、アセトニトリルでリンスして余分な色素を除去し、空气中で乾燥させ、色素が吸着された半導体電極を得た。

[0111] (c) セル組み立て

上述の色素吸着処理後の半導体電極と上述の対電極とを、半導体層と触媒層が対向するように配置し、電解質注入前のセルを形成した。次に、電解質が半導体電極と対極との隙間に浸透できるだけの切り目を入れた熱硬化性樹脂フィルムを、セルの外周部に熱圧着した。

[0112] (d) 電解質の注入

上述のセルに、ヨウ素系電解質を上述の切り目を入れたところから注入し、半導体電極と対極との間に浸透させた。ヨウ素系電解質は、溶剤としてアセトニトリルを用い、ヨウ素の濃度が0.03mol/L、ヨウ化リチウムの濃度が0.05mol/L、4-tert-ブチルピリジンの濃度が0.5mol/L、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドの濃度が1.0mol/L、グアニジンチオシアネートの濃度が0.1mol/Lである溶液を用いた。

[0113] (e) 光電流の測定

上述のようにして作製した光電変換素子(セル1)に、ソーラーシミュレータでAM1.5条件下の100mW/cm<sup>2</sup>の強度の光を照射して、発生した電気を電流電圧測定装置で測定し、光電変換特性を評価した。このとき得られた電流-電圧曲線を図3に示す。その結果、3.8%の光電変換効率が得られた。

[0114] (実施例3)

実施例2と同様に、但し、ヨウ素系電解質に代えて以下のコバルト(II)錯体/コバルト(III)錯体の組み合わせからなる電解質を用いて光電変換素子(セル2)を作製した。得られた素子の光電変換特性を評価した結

果、4.0%の光電変換効率を得ることができた。このとき得られた電流－電圧曲線を図4に示した。

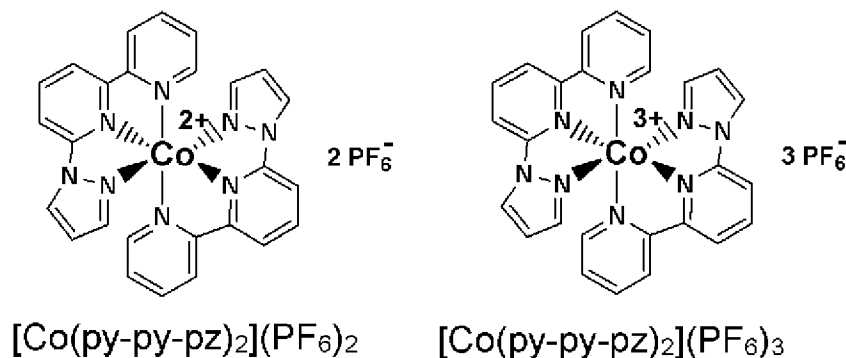
[0115] 電解質の組成：溶剤としてアセトニトリルを用い、コバルト(II)トリス(2,2'-ビピリジル)テトラシアノボレートの濃度が0.22mol/L、コバルト(III)トリス(2,2'-ビピリジル)テトラシアノボレートの濃度が0.05mol/L、4-tert-ブチルピリジンの濃度が0.2mol/L、過塩素酸リチウムの濃度が0.1mol/Lである溶液。

[0116] (実施例4)

実施例2と同様に、但し、ヨウ素系電解質に代えて以下のコバルト(II)錯体／コバルト(III)錯体の組み合わせからなる電解質を用いて光電変換素子(セル3)を作製した。得られた素子の光電変換特性を評価した結果、4.8%の光電変換効率を得ることができた。このとき得られた電流－電圧曲線を図5に示した。

[0117] 電解質の組成：溶剤としてアセトニトリルを用い、下記構造のコバルト(II)錯体([Co(py-py-pz)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>)の濃度が0.22mol/L、下記構造のコバルト(III)錯体([Co(py-py-pz)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>3</sub>)の濃度が0.05mol/L、4-tert-ブチルピリジンの濃度が0.2mol/L、過塩素酸リチウムの濃度が0.1mol/Lである溶液。

[0118] [化8]



[0119] 以上の説明から明らかなように、本発明の実施形態によるスピロビフルオ

レン誘導体を光電変換素子用色素として用いることで、光電変換効率に優れた光電変換素子およびこれに用いられる半導体電極を得ることができる。このような光電変換素子は光電気化学電池に適用でき、特に太陽電池に好適である。また、貴金属を含む金属錯体を用いた場合に対して低コスト化を図ることが可能である。

### 産業上の利用可能性

[0120] 本発明に係る光電変換素子は、光電気化学電池として好適に用いられるものであり、さらに光電気化学電池だけでなく、光センサーなどとしても利用することができる。

[0121] この出願は、2012年2月15日に出願された日本出願特願2012-030491を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

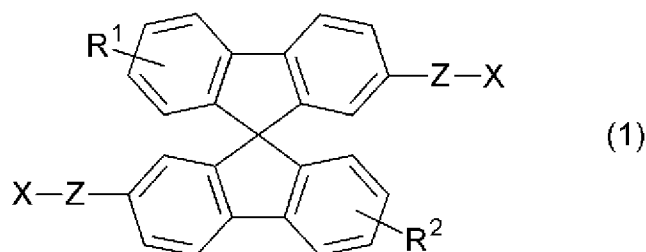
### 符号の説明

- [0122]
- 1 半導体層
  - 2 透明導電層
  - 3 光透過性基板
  - 4 半導体電極
  - 5 電解質層（電荷輸送層）
  - 6 触媒層
  - 7 基板
  - 8 対電極

## 請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（1）で表されるスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体。

[化1]



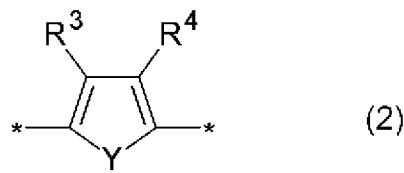
（式（1）中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子または、置換若しくは無置換のアルキル基又はアルコキシ基、ヒドロキシ基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 $Z$ は、 $\pi$ 共役系の連結基を表す。また、 $X$ は、酸性基を有する有機基を表す。）

[請求項2] 前記 $R^1$ 、 $R^2$ で表される置換若しくは無置換のアルキル基又はアルコキシ基は、総炭素数1から20のアルキル基又はアルコキシ基であり、前記 $R^1$ 、 $R^2$ で表される置換若しくは無置換のアリール基は、アルキル基又はアルコキシ基で置換されていても良い総炭素数6から30のアリール基である請求項1に記載のスピロビフルオレン系化合物、その互変異性体若しくは立体異性体。

[請求項3] 前記連結基 $Z$ は、置換若しくは無置換の芳香環、置換若しくは無置換の複素環、ビニレン基（ $-\text{CH}=\text{CH}-$ ）、エチニレン基（ $-\text{C}\equiv\text{C}-$ ）の中から選ばれる少なくとも一種を含む請求項1または2に記載のスピロビフルオレン系化合物、その互変異性体若しくは立体異性体。

[請求項4] 前記の連結基 $Z$ は、少なくとも下記一般式（2）で表される構造を有する連結基である、請求項3に記載のスピロビフルオレン系化合物、その互変異性体若しくは立体異性体。

[化2]

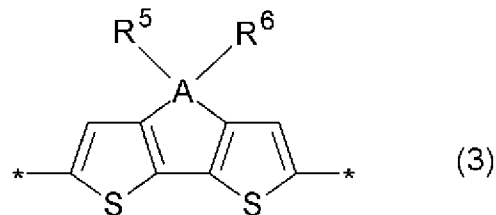


(式(2)中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又はアルコキシ基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ は互いに連結されて環を形成してもよい。また、 $Y$ は酸素原子、硫黄原子又は $NR^a$ を表し、 $R^a$ は水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、又は置換若しくは無置換のアリール基を表す。\*は結合手を示す。)

[請求項5]

前記の連結基 $Z$ が、少なくとも下記一般式(3)で表される構造を有する連結基である、請求項3記載のスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体。

[化3]

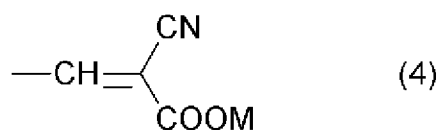


(式(3)中、 $R^5$ 、 $R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、置換若しくは無置換のアルキル基、置換若しくは無置換のアリール基を表す。 $A$ は炭素原子または珪素原子を表わす。\*は結合手を示す。)

[請求項6]

前記の酸性基を有する有機基 $X$ が、下記一般式(4)で表される構造を有する有機基である、請求項1ないし5のいずれか1項記載のスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体。

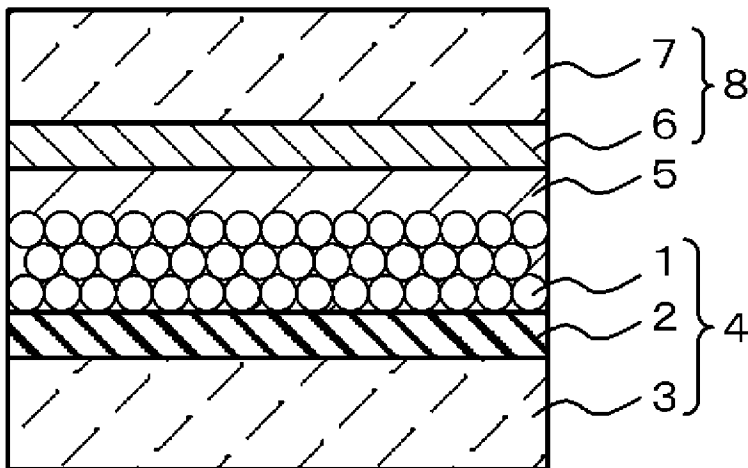
[化4]



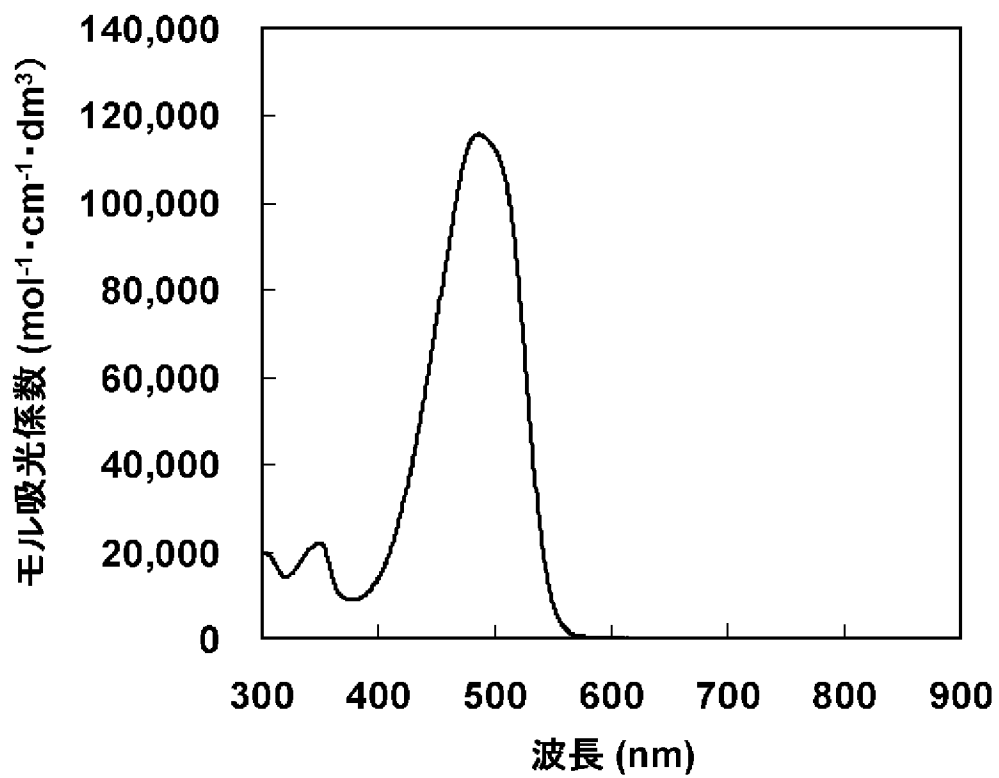
(式(4)中、Mは、水素原子または塩形成性陽イオンを表す。)

- [請求項7] 請求項1から6のいずれか1項に記載のスピロビフルオレン骨格を有する化合物、その互変異性体若しくは立体異性体の少なくとも一種を含むことを特徴とする光電変換素子用色素。
- [請求項8] 請求項7記載の光電変換素子用色素を含む半導体層を有することを特徴とする光電変換素子用半導体電極。
- [請求項9] 前記半導体層が、酸化チタンまたは酸化亜鉛を含むことを特徴とする請求項8記載の光電変換素子用半導体電極。
- [請求項10] 請求項8または9記載の光電変換素子用半導体電極を有することを特徴とする光電変換素子。
- [請求項11] 請求項10記載の光電変換素子を有することを特徴とする光電気化学電池。

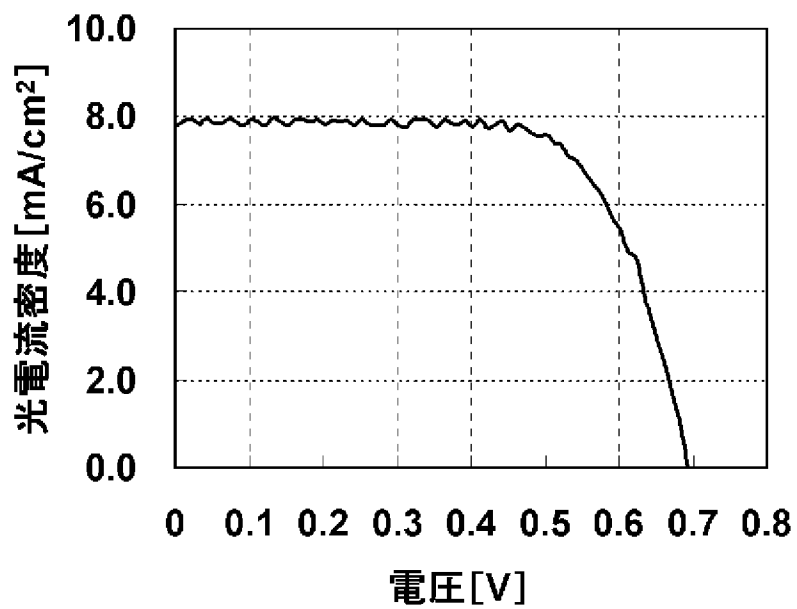
[図1]



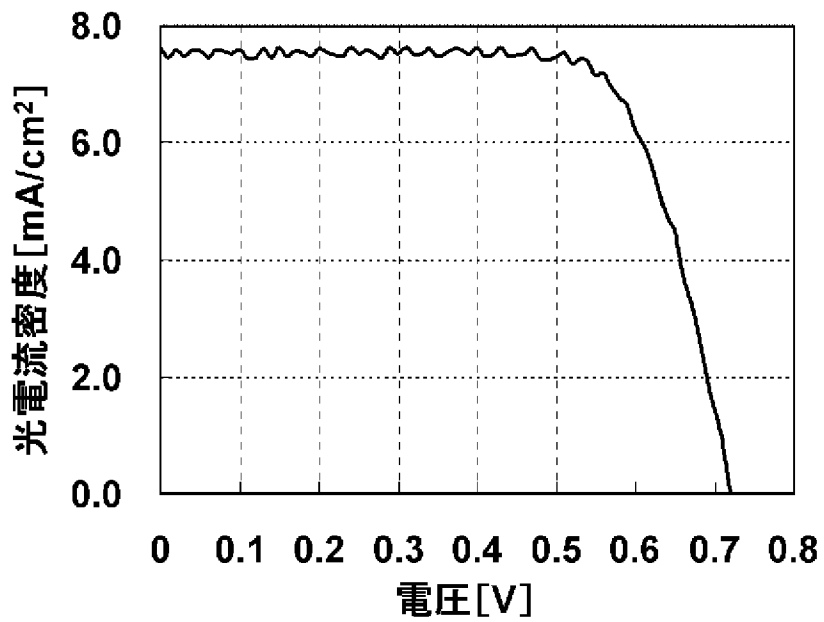
[図2]



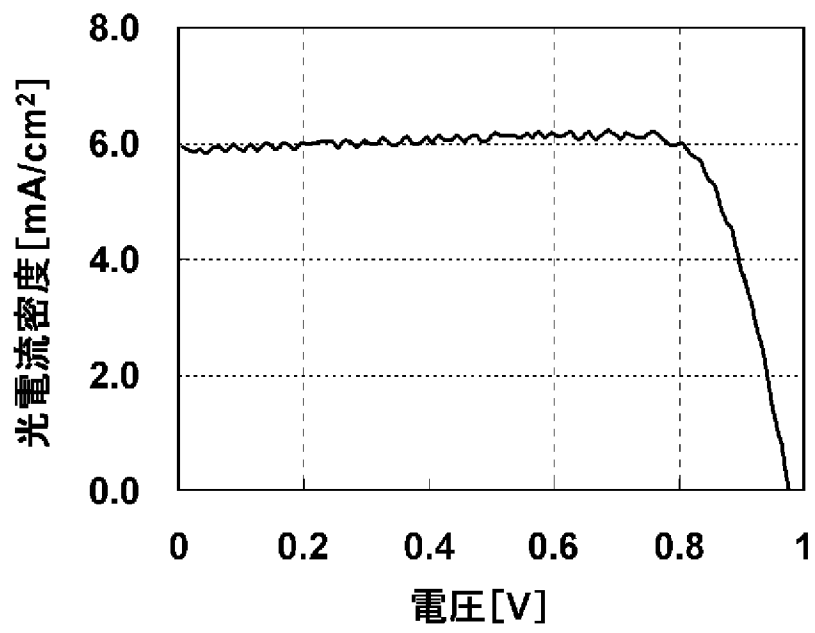
[図3]



[図4]



[図5]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051121

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D519/00(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D519/00, C09B23/00, H01M14/00

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

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	MOREAU, F. et al, A 9,9'-spirobifluorene based Metal-Organic Framework: synthesis, structure analysis and gas sorption properties, Journal of Materials Chemistry, 2011.10.27, Vol.21, No.46, p.18715-18722, entire text, particularly, scheme 1, compound L	1, 3, 7 2, 4-6, 8-11
X A	WU, S. et al, Synthesis and properties of soluble aromatic polyamides derived from 2,2'-bis(4-carboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003.03.03, Vol.41, No.8, p.1160-1166, entire text, particularly, scheme 1, compound 6	1, 7 2-6, 8-11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
13 March, 2013 (13.03.13)Date of mailing of the international search report  
26 March, 2013 (26.03.13)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051121

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	REDDY, D.S. et al, Synthesis and characterization of soluble polyimides derived from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene dianhydride, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001.12.04, Vol.40, No.2, p.262-268, entire text, particularly, scheme 1, compound 3	1,7 2-6,8-11
X A	SUTCLIFFE, F.K. et al, The synthesis and properties of dyes and pigments containing a 9,9'-spirobifluorene residue, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1978.07, Vol.94, No.7, p.306-9, entire text, particularly, table 1, coloring matter I(a)	1,7 2-6,8-11
X A	JP 2004-292744 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 21 October 2004 (21.10.2004), entire text; particularly, table 1, compounds (9), (61); example 5, compound (5); paragraphs [0040], [0043] to [0045], [0049], [0061] & JP 4442105 B2	1-3,6-11 4,5
A	SHEN, P. et al, Efficient triphenylamine-based dyes featuring dual-role carbazole, fluorene and spirobifluorene moieties, Organic Electronics, 2010.11.10, Vol.12, No.1, p.125-135, entire text, particularly, fig. 1, compound SD8	1-11
A	SAHU, D. et al, Synthesis and applications of novel acceptor-donor-acceptor organic dyes with dithienopyrrole- and fluorene-cores for dye-sensitized solar cells, Tetrahedron, 2010.11.13, Vol.67, No.2, p.303-311, entire text, particularly, fig. 1, compounds S1, S2	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/051121

Subject to be covered by this search:

In the invention of claims 1-5 and 7-11 of this international application, the variable substituent X in general formula (1) is defined as "an organic group that has an acidic group". It is not, however, clear from the definition that what kind of groups are specifically included within the scope of the substituent. Consequently, general formula (1) is considered to contain a wide variety of compounds.

Only compounds wherein X is in a specific mode are, however, disclosed within the meaning of PCT Article 5. Consequently, the invention of claims 1-5 and 7-11 is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

This international search report therefore covers those disclosed and supported by the description, namely compounds wherein X is an organic group that has a carboxy group, a sulfonic acid group, a phosphonic acid group or a salt of one of these groups (see paragraph [0032]).

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D519/00(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C07D519/00, C09B23/00, H01M14/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)  
 CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	MOREAU, F. et al, A 9,9'-spirobifluorene based Metal-Organic Framework: synthesis, structure analysis and gas sorption properties, Journal of Materials Chemistry, 2011. 10. 27, Vol. 21, No. 46, p. 18715-18722, 文献全体、特に、スキーム1の化合物L参照	1, 3, 7 2, 4-6, 8-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー  
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
 13. 03. 2013

国際調査報告の発送日  
 26. 03. 2013

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
 谷尾 忍  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3492

4 P 9550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	WU, S. et al, Synthesis and properties of soluble aromatic polyamides derived from 2,2'-bis(4-carboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003.03.03, Vol.41, No. 8, p.1160-1166, 文献全体、特に、スキーム1の化合物6参照	1, 7 2-6, 8- 11
X A	REDDY, D. S. et al, Synthesis and characterization of soluble polyimides derived from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy)-9,9'-spirobifluorene dianhydride, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2001.12.04, Vol.40, No. 2, p.262-268, 文献全体、特に、スキーム1の化合物3参照	1, 7 2-6, 8- 11
X A	SUTCLIFFE, F. K. et al, The synthesis and properties of dyes and pigments containing a 9,9'-spirobifluorene residue, Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1978.07, Vol.94, No.7, p.306-9, 文献全体、特に、表1の色素I(a)参照	1, 7 2-6, 8- 11
X A	JP 2004-292744 A (東洋インキ製造株式会社) 2004.10.21, 文献全体、特に、表1の化合物(9)及び(61)、実施例5の化合物(5)、並びに段落【0040】、【0043】-【0045】、【0049】及び【0061】参照 & JP 4442105 B2	1-3, 6- 11 4, 5
A	SHEN, P. et al, Efficient triphenylamine-based dyes featuring dual-role carbazole, fluorene and spirobifluorene moieties, Organic Electronics, 2010.11.10, Vol.12, No.1, p.125-135, 文献全体、特に、図1の化合物SD8参照	1-11
A	SAHU, D. et al, Synthesis and applications of novel acceptor-donor-acceptor organic dyes with dithienopyrrole- and fluorene-cores for dye-sensitized solar cells, Tetrahedron, 2010.11.13, Vol.67, No.2, p.303-311, 文献全体、特に、図1の化合物S1及びS2参照	1-11

<調査の対象について>

本願の請求項1-5及び7-11に係る発明においては、一般式(1)の可変置換基Xは、「酸性基を有する有機基」と定義されているが、当該定義からでは、具体的に、どのような基までがこれらの置換基に含まれるのかが明確でなく、結果として、一般式(1)には多種多様な化合物が包含されることとなっている。

しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、該Xが特定の態様にある化合物に過ぎず、PCT第6条の意味で十分に裏付けられているとはいえない。

したがって、本国際調査報告においては、明細書に開示され、裏付けられている部分、すなわち、Xがカルボキシ基、スルホン酸基、ホスホン酸基又はそれらの塩を有する有機基(段落[0032]参照)である場合の化合物に基づいて調査を行った。