

- (52) CPC특허분류(Coo. Cl.)
C09B 23/105 (2013.01)
C09B 23/107 (2013.01)
C09B 56/02 (2013.01)
C09B 57/008 (2013.01)
C09B 57/10 (2013.01)
H01G 9/2031 (2013.01)
H01G 9/204 (2013.01)
H01L 51/0068 (2013.01)
H01L 51/0072 (2013.01)

(72) 발명자

아오야마 요헤이

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 내

노다 카즈유키

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 내

야노 토루

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 내

타니우치 료

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 내

카키아게 켄지

일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반
35고 가부시키키가이샤 아테카 내

특허청구의 범위

청구항 1

하기 (A) 중 적어도 1종과 하기 (B) 중 적어도 1종을 담지(擔持)하여 이루어지는 담지체.

(A) π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 증감 색소이며, 상기 π 공역기와 모든 앵커기는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 5~20의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는 질소원자가 3개 연속하지 않고, 탄소원자 및 질소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 증감 색소.

(B) π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 증감 색소이며, 상기 π 공역기와 적어도 1개의 앵커기는 직접 결합 또는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 1~4의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는, 탄소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 증감 색소.

청구항 2

제1항에 있어서,

(A) 증감 색소에서의 앵커기가, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 포스폰산기, 또는 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 으로 나타내는 기로부터 선택되는 기이며, R^1 , R^2 및 R^3 이, 수소원자, 알릴기, 탄소원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기 혹은 알콕시기인 담지체.

청구항 3

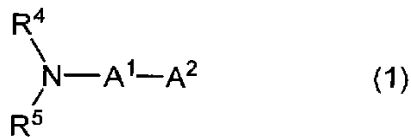
제1항 또는 제2항에 있어서,

(B) 증감 색소에서의 앵커기가, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 포스폰산기, 또는 $-\text{SiR}^1\text{R}^2\text{R}^3$ 으로 나타내는 기로부터 선택되는 기이며, R^1 , R^2 및 R^3 이, 수소원자, 알릴기, 탄소원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기 혹은 알콕시기인 담지체.

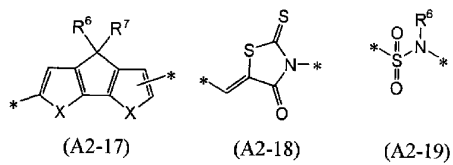
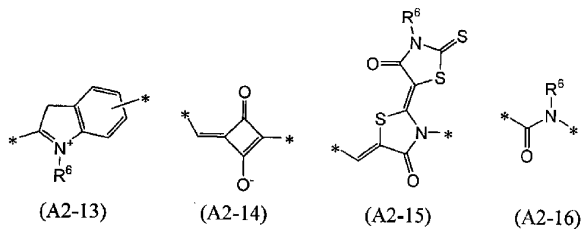
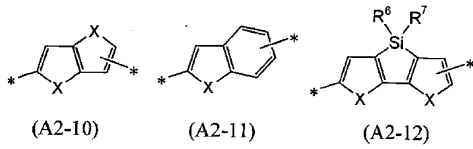
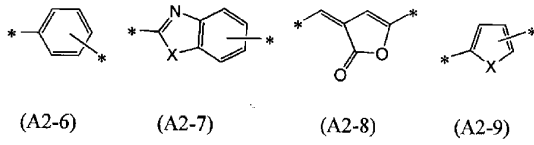
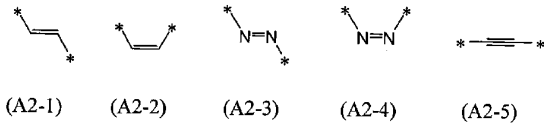
청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(A) 증감 색소에서의 π 공역기가, 하기 부분 구조식(1)로 표시되는 것을 특징으로 하는 담지체.



(식 중, A^1 은 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소환기 또는 치환되어 있어도 되는 방향족 헤테로환기이며, A^2 는 직접 결합 또는 하기 식(A2-1)~(A2-19)로 표시되는 기로부터 선택되는 기를 1~9개 연결한 기이며, R^4 및 R^5 는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, R^4 및 R^5 는 서로 연결하여 환을 형성해도 되고, R^4 및 R^5 는 서로 독립적으로 A^1 과 연결하여 환을 형성해도 된다.)



(식 중, X는 S, O 또는 NR을 나타내고, R은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, 기 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR⁶기, -SR⁶기, -NR⁶R⁷기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R⁶ 및 R⁷은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

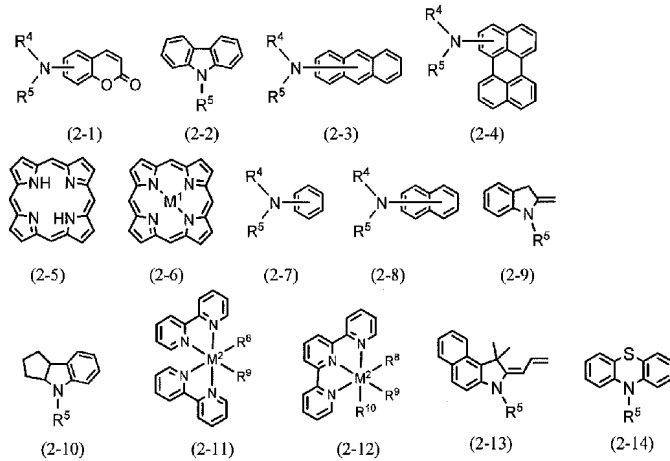
청구항 5

제4항에 있어서,

상기 부분 구조식(1) 중의 하기 부분 구조(2)가, 하기 부분 구조(2-1)~(2-14) 중 어느 하나인 담지체.



(식 중, A¹, R⁴ 및 R⁵는 상기 부분 구조식(1)의 A¹, R⁴ 및 R⁵와 각각 동일하다.)



(식 중, R⁴ 및 R⁵는 상기 부분 구조식(2)의 R⁴ 및 R⁵와 각각 동일하며, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 M²에 배위하는 공지의 리간드(ligand)를 나타내고, M¹ 및 M²는 금속원소를 나타내고, 식 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR⁶기, -SR⁶기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R⁶은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 담지체를 가지는 전극을 구비한 광전 변환 소자.

청구항 7

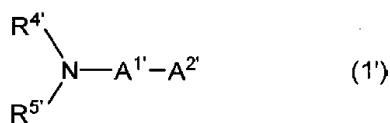
하기 (A) 증감 색소 중 적어도 1종과 하기 (B) 증감 색소 중 적어도 1종을 담지시키는 것을 특징으로 하는 담지체의 제조 방법.

(A) π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 증감 색소이며, 상기 π 공역기와 모든 앵커기는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 5~20의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는 질소원자가 3개 연속하지 않고, 탄소원자들 및 질소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 증감 색소.

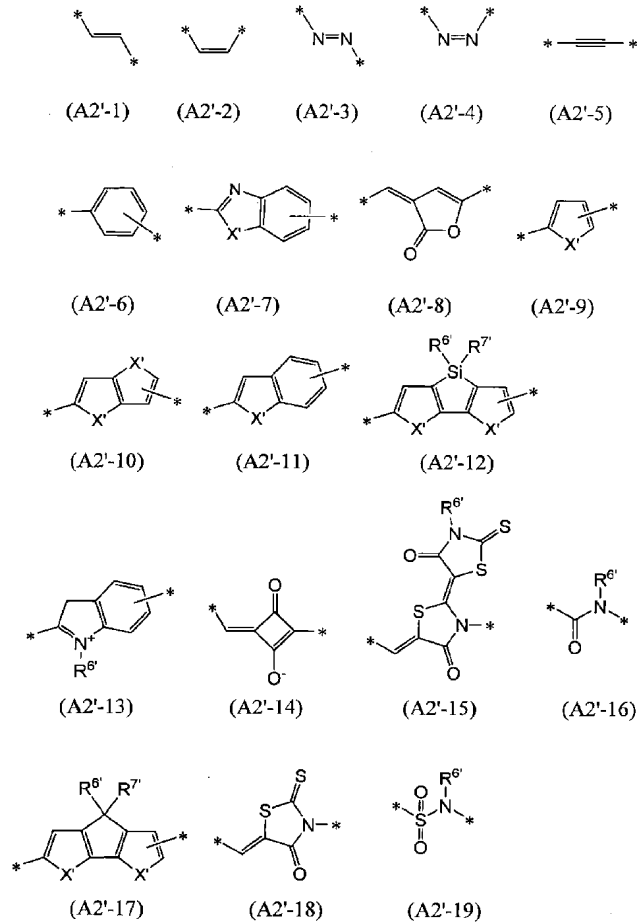
(B) π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 증감 색소이며, 상기 π 공역기와 적어도 1개의 앵커기는 직접 결합 또는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 1~4의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는, 탄소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 증감 색소.

청구항 8

π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 화합물이며, π 공역기가 하기 부분 구조식(1')로 표시되며, 상기 π 공역기와 모든 앵커기는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 5~20의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는, 탄소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 화합물.



(식 중, A^{1'}는 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소환기 또는 치환되어 있어도 되는 방향족 헤테로환기이며, A^{2'}는 직접 결합 또는 하기 식(A2'-1)~(A2'-19)로 표시되는 기로부터 선택되는 기를 1~9개 연결한 기이며, R^{4'} 및 R^{5'}는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, R^{4'} 및 R^{5'}는 서로 연결하여 환을 형성해도 되고, R^{4'} 및 R^{5'}는 서로 독립적으로 A^{1'}와 연결하여 환을 형성해도 된다.)

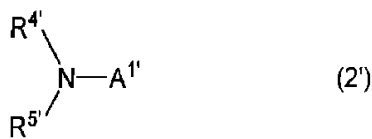


(식 중, X'는 S, O 또는 NR'을 나타내고, R'는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, 기 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR^{6'}기, -SR^{6'}기, -NR^{6'}R^{7'}기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R^{6'} 및 R^{7'}는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

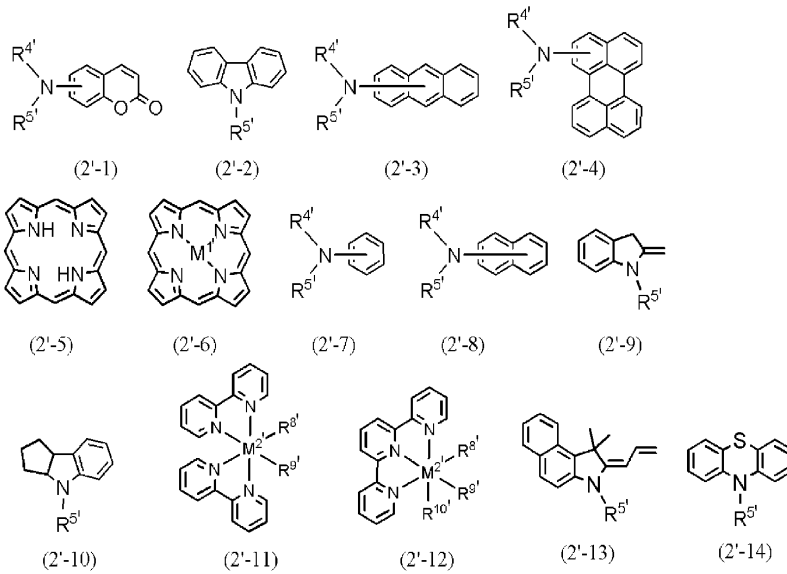
청구항 9

제8항에 있어서,

상기 부분 구조식(1') 중의 하기 부분 구조 (2')가, 하기 부분 구조(2'-1)~(2'-14) 중 어느 하나인 화합물.



(식 중, $A^{1'}$, $R^{4'}$ 및 $R^{5'}$ 는 상기 부분 구조식(1')의 $A^{1'}$, $R^{4'}$ 및 $R^{5'}$ 와 각각 동일하다.)



(식 중, $R^{4'}$ 및 $R^{5'}$ 는 상기 부분 구조식(2')의 $R^{4'}$ 및 $R^{5'}$ 와 각각 동일하며, $R^{8'}$, $R^{9'}$ 및 $R^{10'}$ 는 M^2 에 배위하는 공지의 리간드를 나타내고, M^1 및 M^2 는 금속원소를 나타내고, 식 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, $-OR^{6'}$ 기, $-SR^{6'}$ 기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, $R^{6'}$ 는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 담지체(擔持體), 이 담지체를 가지는 전극을 구비한 광전 변환 소자, 및 신규 화합물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래, 다양한 기술분야에 있어서 색소가 널리 사용되고 있다. 일례를 들면, 태양전지 등의 광전 변환 소자의 분야에서는 광증감 작용을 가지는 색소가 색소 증감형 광전 변환 소자에 사용되고 있다. 이 색소 증감형 광전 변환 소자는 이론적으로 높은 효율을 기대할 수 있어서, 종래의 실리콘 반도체를 사용한 광전 변환 소자보다 저비용으로 제조할 수 있다고 여겨지고 있다. 그러나, 증감 색소의 흡수 파장이 실리콘과 비교하여 한정되기 때문에, 광의 이용 효율이 낮아서, 소자의 광전 변환 효율이 낮다는 과제가 있었다.

[0003] 상기 과제를 해결하는 방법으로서, (1) 증감 색소의 흡수 파장역을 장파장측으로 시프트·확대시키는 수법(비특허문헌 1), (2) 흡수 파장역이 다른 증감 색소를 조합시켜서 사용하는 수법(특허문헌 1, 2) 등이 검토되고 있다. 그러나, (1)의 수법으로는 종래의 실리콘 반도체가 가지는 흡수 파장역과 동일한 정도로 하는 것이 어렵고, (2)의 수법으로는 복수의 증감 색소를 효율적으로 담지시키는 것이 어려워, 흡수 파장역이 확대되었다고 해도 색소 담지의 안정성이 낮거나, 광전 변환 효율의 향상이 보이지 않는다는 과제가 남아있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 2008-034258호

(특허문헌 0002) 일본국 공개특허공보 2009-212035호

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) Chem. Commun., p1705-1706, 1997

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은 흡수 파장역을 확대한 색소 증감형 태양전지용의 담지체이며, 고(高)광전 변환 효율 · 고내구성의 담지체를 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 과제를 해결하는 증감 색소의 조합, 및 그들의 증감 색소를 사용한 담지체의 제조 방법을 제공하는 것에 있다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 과제를 해결하기 위한 신규 증감 색소를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자들은 예의 검토한 결과, 특정 증감 색소를 조합시킴으로써 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 지견하여, 본 발명에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 하기 (A) 중 적어도 1종과 하기 (B) 중 적어도 1종을 담지하여 이루어지는 담지체를 제공하는 것이다.

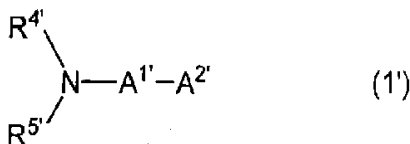
[0009] (A) π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 증감 색소이며, 상기 π 공역기와 모든 앵커기는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 5~20의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는 질소원자가 3개 연속하지 않고, 탄소원자들 및 질소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 증감 색소.

[0010] (B) π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 증감 색소이며, 상기 π 공역기와 적어도 1개의 앵커기는 직접 결합 또는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 1~4의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는, 탄소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 증감 색소.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 담지체를 가지는 전극을 구비한 광전 변환 소자를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 담지체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

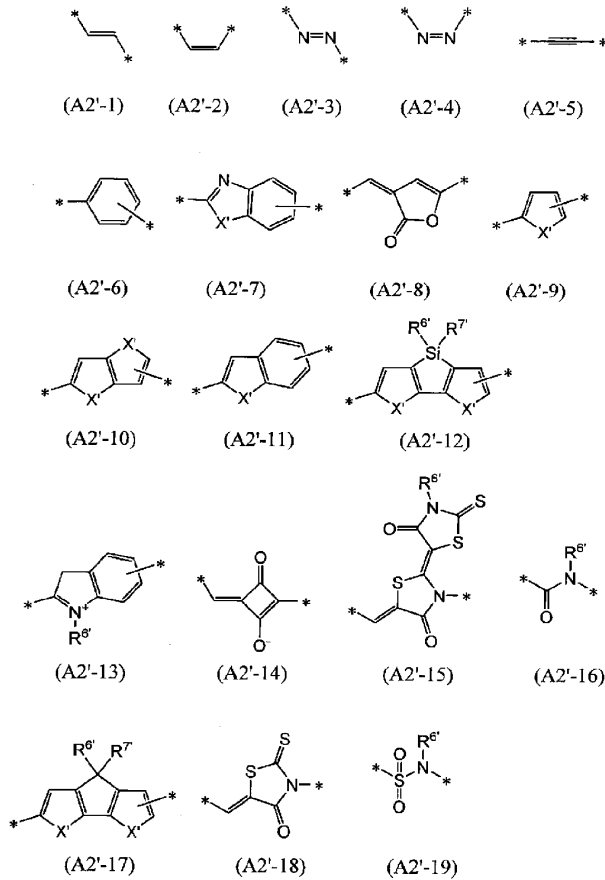
[0013] 또한, 본 발명은 π 공역기 및 적어도 1개의 앵커기를 가지는 화합물이며, π 공역기는 하기 부분 구조식(1')로 표시되며, 상기 π 공역기와 모든 앵커기는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 5~20의 스페이서로 연결되어 있고, 상기 스페이서는, 탄소원자들 이외의 원자는 서로 이웃하지 않는 조건으로, 탄소원자 또는 탄소원자와 산소원자, 질소원자, 인원자 및 황원자로부터 선택되는 1종 또는 복수종의 원자에 의해 구성되며, 스페이서는 분기쇄 또는 환구조를 가지고 있어도 되는 화합물을 제공하는 것이다.



[0014]

[0015] (식 중, A^{1'}는 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소환기 또는 치환되어 있어도 되는 방향족 헤테로환기이며, A^{2'}는 직접 결합 또는 하기 식(A2'-1)~(A2'-19)로 표시되는 기로부터 선택되는 기를 1~9개 연결한 기이며, R^{4'}

및 R^{5'}는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, R^{4'} 및 R^{5'}는 서로 연결하여 환을 형성해도 되고, R^{4'} 및 R^{5'}는 서로 독립적으로 A^{1'}와 연결하여 환을 형성해도 된다.)



[0016]

[0017]

(식 중, X'는 S, O 또는 NR'을 나타내고, R'는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, 기 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR^{6'}기, -SR^{6'}기, -NR^{6'}R^{7'}기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R^{6'} 및 R^{7'}는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

발명의 효과

[0018]

본 발명의 담지체는 넓은 흡수 파장역을 가지고, 양호한 광전 변환 효율을 나타내며, 높은 내구의 담지체 및 전극을 제공하여, 태양전지 등의 광전 변환 소자에 적합한 것이다. 또한, 본 발명의 담지체는 적은 프로세스로 제조 가능하여, 종래보다 저비용으로 광전 변환 소자를 제작 가능한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019]

도 1은 본 발명의 광전 변환 소자의 일례의 단면 구성을 나타내는 모식도이다.
 도 2는 도 1에 나타난 본 발명의 광전 변환 소자의 주요부의 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

이하, 본 발명의 담지체, 상기 담지체를 사용하여 이루어지는 광전 변환 소자, 상기 담지체의 제조 방법, 본 발명의 담지체에 사용하는 신규 화합물에 대해서 바람직한 실시형태에 기초하여 설명한다.

[0021]

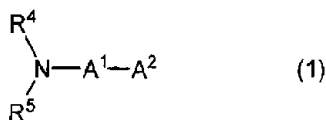
우선, 본 발명의 담지체에 대해서 설명한다.

[0022]

본 발명의 담지체에 사용되는 재료(담체)로는 아크릴 수지, 불소 수지 등의 유기 수지, 산화티탄, 산화아연, 산

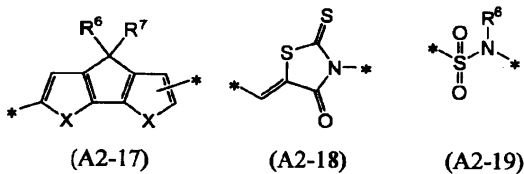
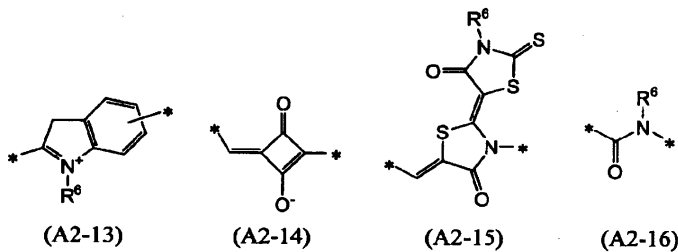
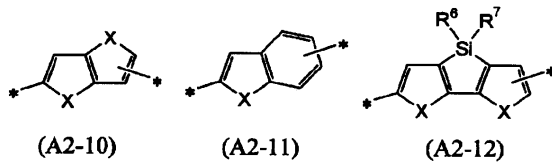
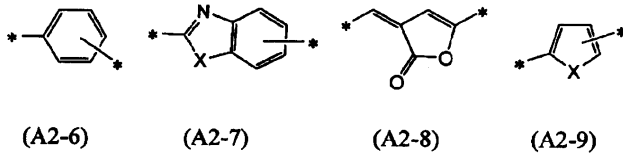
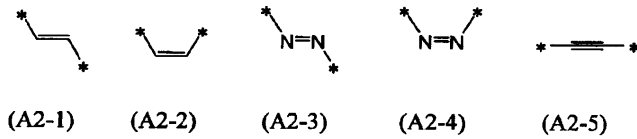
화알루미늄 등의 금속 산화물, 산화규소, 제올라이트, 활성탄 등을 들 수 있고, 표면이 다공질인 것이 바람직하다. 담지시키는 화합물로는 상기 (A) 및 (B)의 특징을 가지는 증감 색소를 적어도 각각 1종 가지고 있는 것을 특징으로 하고 있다. 상기 화합물은 앵커기를 가짐으로써 담체에 흡착된다.

- [0023] 상기 담체의 형상은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 막 형상, 분말상, 입자상 등의 형상으로부터 담지체의 용도에 따라 적절히 선택하면 된다. 또한, 상기 담체의 크기 및 본 발명 담지체에서의 (A) 및 (B) 증감 색소 담지량에 대해서도 특별히 제한되지 않고, 담지체의 용도에 따라 적절히 선택하면 된다.
- [0024] 상기 (A)에서 설명하는 증감 색소에서의 π 공역기란, 불포화 결합 및 비공유 전자쌍이 줄지어 형성되어, 일련의 공명(共鳴) 구조를 취할 수 있는 기를 나타낸다.
- [0025] 상기 π 공역기 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, $-OR^4$ 기, $-SR^4$ 기, $-NR^4R^5$ 기 또는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, $-OR^4$ 기, $-SR^4$ 기 혹은 $-NR^4R^5$ 기에 의해 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다. R^4 및 R^5 는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 한편, R^4 또는 R^5 로 나타내는 기가 스페이서 및 앵커기를 가지는 기여도 된다.
- [0026] (A) 증감 색소가, π 공역기에 질소원자를 포함하는, 및/또는 π 공역기를 치환하는 기가 $-NR^4R^5$ 에 의해 치환되어 있는 경우, 나중에 설명하는 광전 변환 효율이 높아지는 점에서 바람직하다. 또한, π 공역기 중에서도, 줄지어 형성되어 있는 불포화 결합의 탄소수가 4~60인 것이 바람직하고, 4~40인 것이 더욱 바람직하다.
- [0027] 상기 R^4 및 R^5 가 나타내는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로는 방향족 탄화수소기, 지방족 탄화수소로 치환된 방향족 탄화수소기, 지방족 탄화수소기 등을 들 수 있다.
- [0028] 상기 지방족 탄화수소기로는 페닐, 나프틸, 시클로헥실페닐, 비페닐, 테페닐, 플루오레닐, 티오페닐페닐, 푸라닐페닐, 2'-페닐-프로필페닐, 벤질, 나프틸메틸 등을 들 수 있고,
- [0029] 상기 지방족 탄화수소기로서, 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기로는, 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, s-부틸, t-부틸, 이소부틸, 아밀, 이소아밀, t-아밀, 헥실, 헵틸, 이소헵틸, t-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, t-옥틸, 노닐, 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실 등의 직쇄, 분기 및 환상(環狀)의 알킬기를 들 수 있고, 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기는 $-O-$, $-COO-$, $-OCO-$, $-CO-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NR^{15}-$, $-C=C-$, $-C\equiv C-$ 로 중단되어 있어도 되고, R^{15} 는 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기이고, 그 예로는 상기 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기와 동일하며, 중단하는 기에 탄소원자를 포함하는 경우, 중단하는 기를 포함시킨 탄소원자수가 1~20이며,
- [0030] 상기 지방족 탄화수소기로 치환된 방향족 탄화수소기로는 상기 지방족 탄화수소기로 치환된 페닐, 나프틸, 벤질 등을 들 수 있다.
- [0031] 이들의 탄화수소기를 치환해도 되는 기로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, 수산기, 티올기, $-NR^4R^5$ 기 등을 들 수 있다.
- [0032] (A) 증감 색소 중에서도 바람직하게는 π 공역기가 하기 부분 구조식(1)로 표시되는 증감 색소이다. 이 경우 스페이서의 결합 위치의 예로는 하기 부분 구조식(1) 중의 질소원자(R^4 또는 R^5 가 스페이서를 포함하는 경우), A^2 를 들 수 있다.



- [0033]
- [0034] (식 중, A^1 은 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소환기 또는 치환되어 있어도 되는 방향족 헤테로환기이고, A^2 는 직접 결합 또는 하기 식(A2-1)~(A2-19)로 표시되는 기로부터 선택되는 기를 1~9개 연결한 기이며, R^4 및 R^5 는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, R^4 및 R^5 는 서로 연결하여 환을 형성해도 되고,

R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 A¹과 연결하여 환을 형성해도 된다.)



[0035]

[0036]

(식 중, X는 S, O 또는 NR을 나타내고, R은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타내고, 기 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR⁶기, -SR⁶기, -NR⁶R⁷기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R⁶ 및 R⁷은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

[0037]

상기 부분 구조식(1)에서의 A¹이 나타내는 기는 2가의 기이며, 치환되어 있어도 되는 방향족 탄화수소환기 또는 치환되어 있어도 되는 방향족 헤테로환기이다.

[0038]

상기 방향족 탄화수소환기로는 무치환 방향족 탄화수소환기, 지방족 탄화수소기로 치환된 방향족 탄화수소환기 등을 들 수 있고, 상기 방향족 헤테로환기로는 무치환 방향족 헤테로환기, 지방족 탄화수소기로 치환된 방향족 헤테로환기 등을 들 수 있다.

[0039]

2가의 무치환 방향족 탄화수소환기로는 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌, 나프탈렌-1,2-디일, 나프탈렌-1,3-디일, 나프탈렌-1,4-디일, 나프탈렌-1,5-디일, 나프탈렌-1,6-디일, 나프탈렌-1,7-디일, 나프탈렌-1,8-디일, 나프탈렌-2,3-디일, 나프탈렌-2,6-디일, 안트라센-1,4-디일, 안트라센-1,5-디일, 안트라센-1,10-디일, 안트라센-9,10-디일, 페릴렌-3,10-디일, 피렌-1,6-디일, 피렌-2,7-디일 등을 들 수 있다.

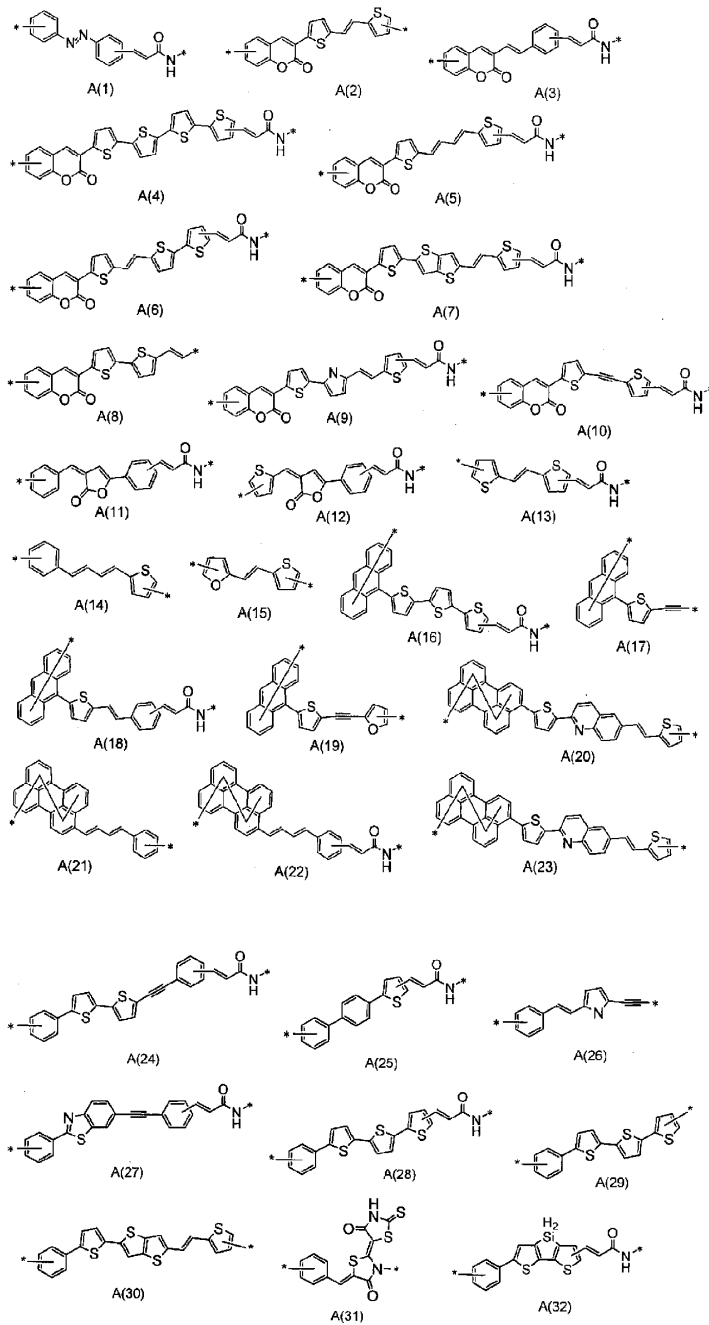
[0040]

지방족 탄화수소기로 치환된 2가의 방향족 탄화수소환기로는, 예를 들면, 상기 2가의 무치환 방향족 탄화수소환이 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기로 1~3부분 치환된 것을 들 수 있다.

[0041]

탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기로는 상기 R⁴의 설명에서 사용한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

- [0042] 2가의 무치환 방향족 헤테로환기로는 푸란-2,5-디일, 푸란-3,5-디일, 티오펜-2,5-디일, 티오펜-3,5-디일, 2H-크로멘-3,7-디일, 벤조티오펜-2,6-디일, 벤조티오펜-2,5-디일 등을 들 수 있다.
- [0043] 지방족 탄화수소기로 치환된 2가의 방향족 헤테로환기로는, 예를 들면, 1-알킬-피롤-2,5-디일, 1-알킬-피롤-3,5-디일, 상기 2가의 무치환 방향족 헤테로환기가 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기로 1~3부분 치환된 것을 들 수 있다. 또한, 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기는 상기와 동일한 기이다.
- [0044] 이상에 든 방향족 탄화수소환기 및 방향족 헤테로환기는 더 치환되어 있어도 되고, 방향족 탄화수소환기 및 방향족 헤테로환기를 치환해도 되는 기로는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, 수산기, 티올기, $-NR^6R^7$ 기 등을 들 수 있다. R^6 및 R^7 은 상기 식(A2-1)~(A2-19)에서의 R^6 및 R^7 과 동일한 기를 나타낸다. 또한, 방향족 탄화수소환기 또는 방향족 헤테로환기 중에 메틸렌을 가질 경우, 2개의 수소원자는 동일한 산소원자로 치환된 카르보닐이어도 된다.
- [0045] 상기 부분 구조식(1)에서의 A^2 는, 직접 결합 또는 상기 식(A2-1)~(A2-19)로 표시되는 기로부터 선택되는 기를 1~9개 연결한 기이고, 바람직하게는 1~7개 연결한 기이며, 더욱 바람직하게는 2~4개 연결한 기이다. 상기의 기를 2개 이상 연결할 경우, 연결된 기들은 동일해도 되고, 달라도 된다. 상기 식(A2-1)~(A2-19)로 표시되는 기는 각각 연결하는 방향이 자유롭다. 한편, 상기 식(A2-1)~(A2-19) 중의 *는 이러한 식들로 표시되는 기가 *부분에서 인접하는 기와 결합하는 것을 의미한다(이하 동일). 또한, 1~9개 연결한 기의 말단의 *부분은 수소원자 또는 원자수 5~20의 스페이서를 수반하는 앵커기이다.
- [0046] 상기 식(A2-1)~(A2-19)에 있어서, X는 S, O 또는 NR을 나타내고, R은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. R로 나타내는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기는, R^4 로 나타내는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로서 상기에서 든 것과 동일하다.
- [0047] 상기 식(A2-1)~(A2-19)로 표시되는 기에 포함되는 수소원자는 불소원자, 염소원자, 브롬원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, $-OR^6$ 기, $-SR^6$ 기, $-NR^6R^7$ 기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R^6 및 R^7 은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 이들 A^2 를 치환하는 기는 서로 연결하여 환을 형성해도 된다.
- [0048] 상기의 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로는, 예를 들면, 상술한 탄소원자수 1~20의 지방족 탄화수소기를 들 수 있고, 그들을 치환해도 되는 치환기는 방향족 탄화수소환기 및 방향족 헤테로환기를 치환해도 되는 기로서 든 것과 동일하다.
- [0049] 또한, R^6 및 R^7 이 나타내는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로는 R^4 가 나타내는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로서 상술에서 든 것과 동일한 것을 들 수 있다. R^6 및 R^7 이 나타내는 탄화수소기를 치환해도 되는 기로는 R^4 가 나타내는 탄화수소기를 치환해도 되는 기로서 상술에서 든 것을 들 수 있다.
- [0050] 상기 부분 구조식(1)에서 A^1 - A^2 부분의 구조의 구체예로는 이하의 A(1)~(32)를 들 수 있다. 이하에 나타내는 A부분에 있어서, 좌단(左端)의 환구조가 A^1 이며, 그 이외의 부분이 A^2 에 해당한다.
- [0051] 한편, 이하에는 치환기를 가지고 있지 않는 것을 나타내고 있지만, 상기와 같이 A^1 은 치환기를 가지고 있어도 되고, A^2 중의 수소원자는 치환기로 치환되어 있어도 된다. 또한, 이하의 A(16)~(23)에 있어서, 복수의 환에 걸쳐서 기재되어 있는 결합수(結合手; bonding hand)는 그들의 환을 구성하는 탄소원자 중 어느 하나에 결합하는 것을 의미한다(이하 동일).



[0052]

[0053]

[0054]

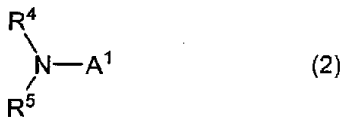
상기 부분 구조식(1)에서의 R⁴ 및 R⁵는 서로 독립적으로 A(1)~A(32)의 부분 구조와 연결하여 환을 형성해 도 된다.

[0055]

π 공역기가 상기 부분 구조식(1)로 표시되는 증감 색소 중에서도, 하기 부분 구조(2)가, 하기 부분 구조(2-1)~(2-14) 중 어느 하나인 화합물은 광전 변환 용도로서 특히 양호한 특성을 나타내기 때문에 바람직하다. 특히 하기 부분 구조(2-1), (2-2), (2-7) 또는 (2-10)의 골격을 가지는 것은 제조가 용이하여 광전 변환 효율이 높기 때문에 바람직하다.

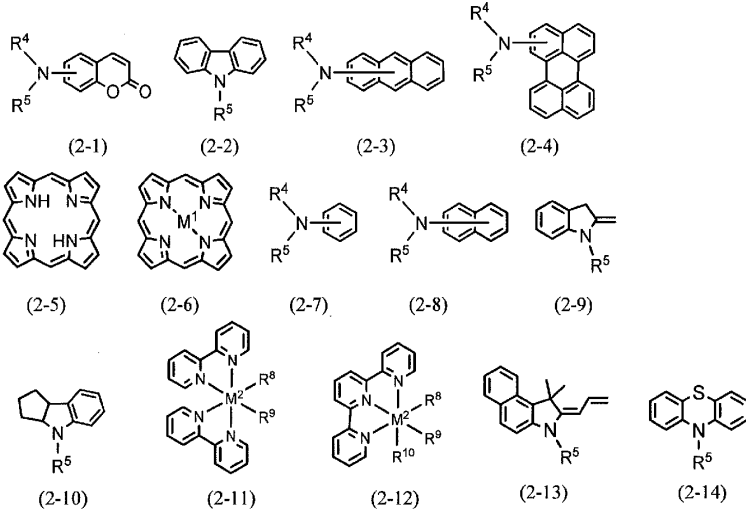
[0056]

한편, 하기 부분 구조(2) 및 (2-1)~(2-14)에 있어서, A¹에서 A²에 대한 결합수는 기제를 생략하고 있다. 하기 부분 구조(2-1)~(2-14)에 있어서는, A¹에서 A²에 대한 결합수는 방향족 탄화수소환 및 방향족 헤테로환을 구성하는 어느 하나의 탄소원자에 붙어 있어도 된다.



[0057]

[0058] (식 중, A¹, R⁴ 및 R⁵는 상기 부분 구조식(1)의 A¹, R⁴ 및 R⁵와 각각 동일하다.)



[0059]

[0060] (식 중, R⁴ 및 R⁵는 상기 부분 구조식(1)의 R⁴ 및 R⁵와 각각 동일하며, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰은 M²에 배위하는 공지의 리간드(ligand)를 나타내고, M¹ 및 M²는 금속원소를 나타내고, 식 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR⁶기, -SR⁶기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R⁶은 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

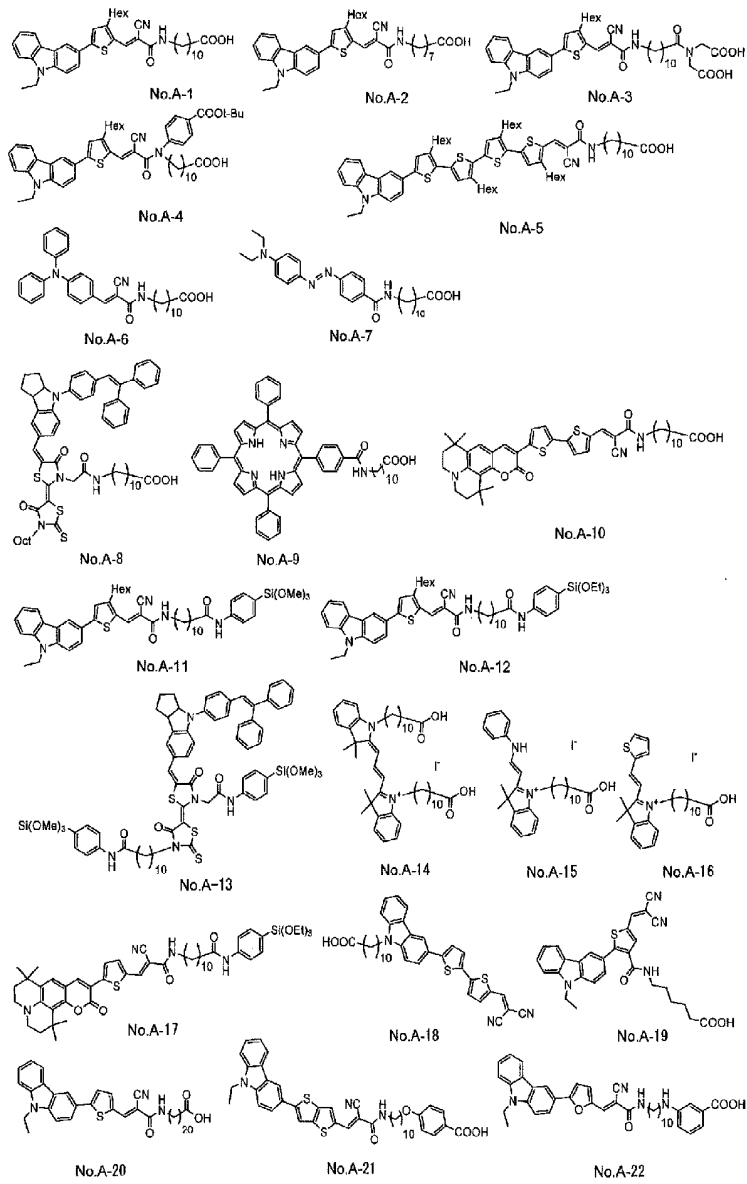
[0061] 상기 부분 구조(2)를 표시하는 (2-6)에 있어서, M¹의 금속원소로는 구체적으로 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Sn, Yb, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Th, U, Mn, Cu, Cr, Fe, Co, Zn, Mo, Ni, Rh 등을 들 수 있고, 이들 중에서도 Cu, Ti, Ni, Fe, Zn이 바람직하고, Cu 또는 Zn이 보다 바람직하다.

[0062] 상기 부분 구조(2)를 표시하는 (2-11) 및 (2-12)에 있어서, M²의 금속원소로는 4배위 또는 6배위가 가능한 금속을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 Ru, Fe, Os, Cu, W, Cr, Mo, Ni, Pd, Pt, Co, Ir, Rh, Re, Mn, Zn이고, 더욱 바람직하게는 Ru, Fe, Os, Cu이며, 특히 바람직하게는 Ru이다.

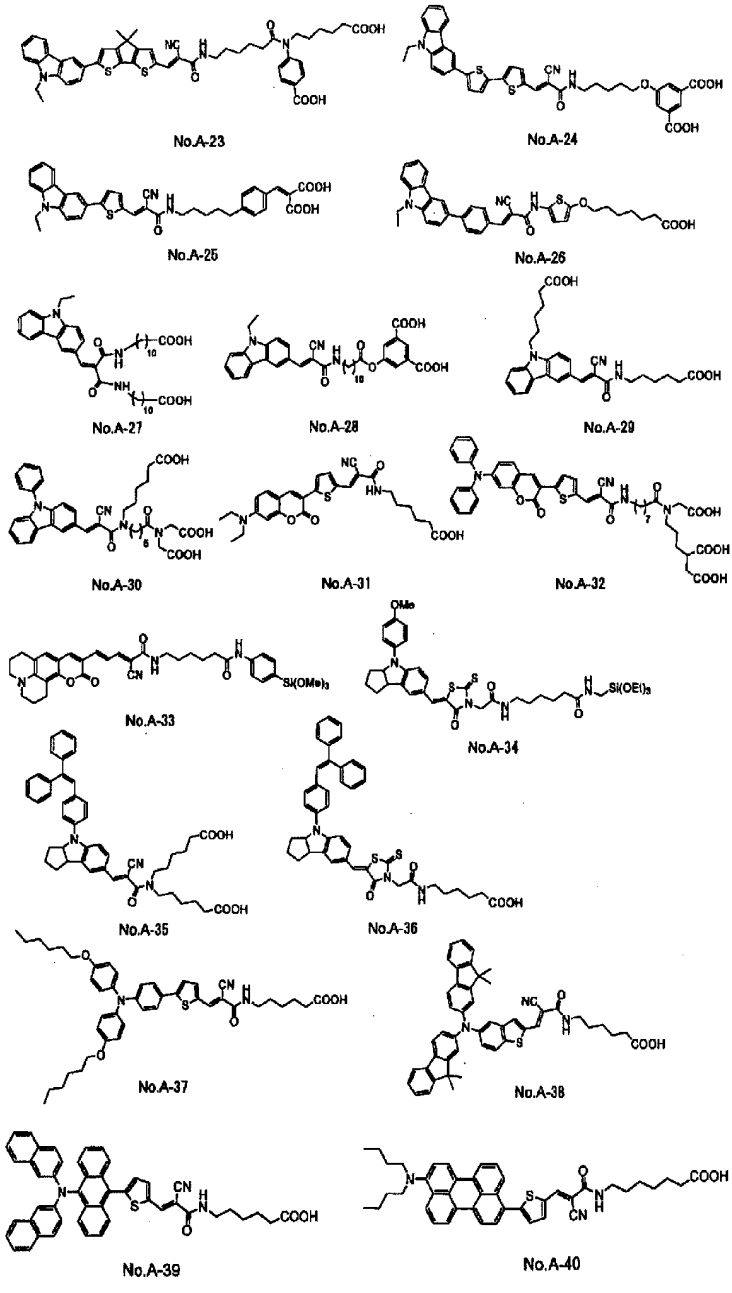
[0063] 상기 부분 구조(2)를 표시하는 (2-11) 및 (2-12)에 있어서, R⁸, R⁹ 및 R¹⁰으로 나타내는 M²에 배위하는 공지의 리간드로는 단좌, 2좌 또는 3좌의 리간드이며, 또한 리간드는 중성 리간드여도 되고 음이온성의 리간드여도 된다. 구체적인 리간드로는 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 할로겐원자, -NCS, 옥살산, PPh(OMe)₂ 등을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 할로겐원자, -NCS이다.

[0064] 상기 앵커기로는 담체에 흡착하는 기이면 특별히 한정되지 않지만, 통상 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 포스폰산기, -SiR¹R²R³(R¹, R² 및 R³이 수소원자, 알킬기, 탄소원자수 6~10의 아릴기 또는 탄소원자수 1~4의 알킬기 혹은 알콕시기)으로부터 선택되는 기가 사용된다. (A) 증감 색소에 있어서, 앵커기는 적어도 1개 가지고 있으면 되고, 2개 이상 가지고 있어도 된다. 앵커기가 2개 이상인 경우, 열거한 앵커기 중 1종이어도 되고, 복수종을 조합시켜도 된다. 상기 앵커기 중에서도, 카르복실산기 및 -SiR¹R²R³이 바람직하다. 앵커기로 카르복실산기를 사용할 경우, 앵커기는 2개 이상인 것이 바람직하다(카르복실산기가 2개이거나 또는 카르복실산기와 그 밖의 앵커기의 조합). 앵커기로 -SiR¹R²R³을 사용할 경우, R¹, R² 및 R³ 중 적어도 1개가 탄소원자수 1~4의 알콕시기인 것이 바람직하고, R¹, R² 및 R³ 모두가 탄소원자수 1~4의 알콕시기인 것이 더욱 바람직하다.

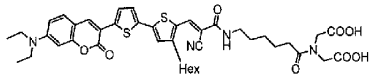
- [0065] (A) 증감 색소 중의 원자수 5~20의 스페이서는, 스페이서 중에 알킬렌을 1개라도 가지고 있으면 특별히 한정되지 않는다. 원자수 5~20이란, π 공역기와 앵커기의 연결이 최단(最短)으로 원자수 5~20이라는 것이며, 환구조를 포함하고 있다고 해도 문제없다. 상기 원자수는 6~18인 것이 바람직하고, 7~15인 것이 보다 바람직하다. 스페이서는 탄소원자, 산소원자, 질소원자, 인원자, 규소원자, 황원자에 의해 구성되어 있다(수소원자는 이들 원자에 적절하게 결합되어 있다). 이들 중 탄소원자, 산소원자, 질소원자로 구성되어 있는 것이 바람직하다. 특히 바람직한 스페이서로는 2가의 지방족 탄화수소, 2가의 방향족 탄화수소, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NHCO}-$ 및 $-\text{NH}-$ 의 조합(단, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{NHCO}-$ 및 $-\text{NH}-$ 중 어느 2개가 서로 이웃하는 경우는 없음)의 기이다. 한편, 아릴렌, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 및 $-\text{NHCO}-$ 의 기는 π 공역을 형성하는 기이기 때문에, π 공역기에 직접 결합하는 것이 아니다.
- [0066] 스페이서에 사용되는 2가의 지방족 탄화수소로는 직쇄 및 환상의 2가의 포화 지방족 탄화수소이며, 구체적으로는 메탄-1,1-디일, 에탄-1,2-디일, 프로판-1,3-디일, 부탄-1,4-디일, 펜탄-1,5-디일, 헥산-1,6-디일, 헵탄-1,7-디일, 옥탄-1,8-디일, 노난-1,9-디일, 데칸-1,10-디일, 시클로헥산-1,4-디일 등을 들 수 있다. 한편, 시클로헥산-1,4-디일은 스페이서로서는 원자수 4이다.
- [0067] 스페이서에 사용되는 아릴렌으로는 1,2-페닐렌, 1,3-페닐렌, 1,4-페닐렌 등을 들 수 있다. 한편, 스페이서로서 1,2-페닐렌은 원자수 2이며, 1,3-페닐렌은 원자수 3이며, 1,4-페닐렌은 원자수 4이다.
- [0068] 또한, 스페이서에 결합하는 수소원자는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기, 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, 수산기, 티올기, 또는 아미노기에 의해 치환되어 있어도 되고, 치환되어 있어도 되는 탄화수소기로는 지방족 탄화수소기, 지환식 탄화수소기, 방향족 탄화수소기 및 이들이 복수 결합된 기를 들 수 있고, 지방족 탄화수소기로는 상기 지방족 탄화수소기에서 설명한 기와 동일한 기를 들 수 있다. 지환식 탄화수소기로는 시클로프로필, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸 등을 들 수 있고, 방향족 탄화수소기로는 페닐, 나프틸, 벤질, 플루오레닐, 인데닐 등을 들 수 있고, 이들을 치환하는 기로는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 브롬원자, 시아노기, 니트로기, 수산기, 티올기, 또는 아미노기이다.
- [0069] (A) 증감 색소의 구체예로는 이하의 No.A-1~A-101의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다. 한편, 식 중 Me는 메틸기, Et는 에틸기, Bu는 부틸기, Hex는 헥실기, Oct는 옥틸기, Dec은 데실기를 나타낸다. 한편, A-95 및 A-96은 상기 부분 구조식(1)을 가지지 않는 화합물이지만, (A) 증감 색소로서 사용할 수 있는 화합물의 예이다.



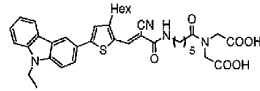
[0070]



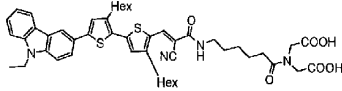
[0071]



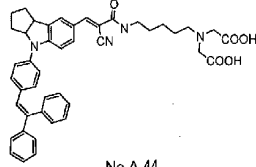
No. A-41



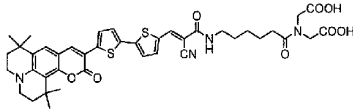
No. A-42



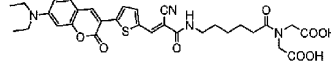
No. A-43



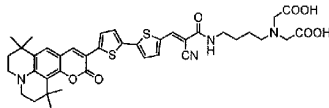
No. A-44



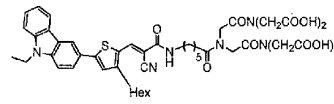
No. A-45



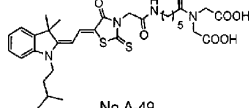
No. A-46



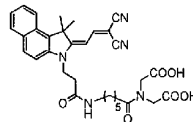
No. A-47



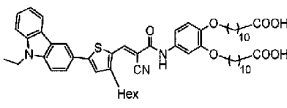
No. A-48



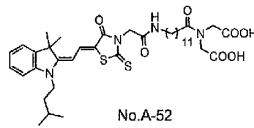
No. A-49



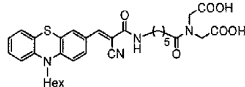
No. A-50



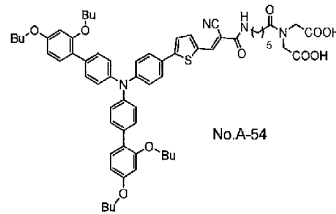
No. A-51



No. A-52

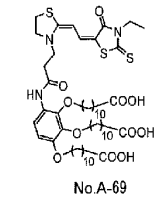
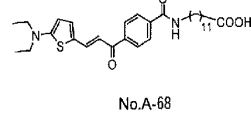
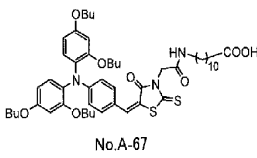
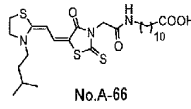
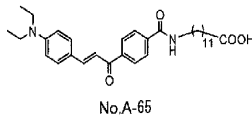
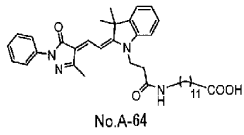
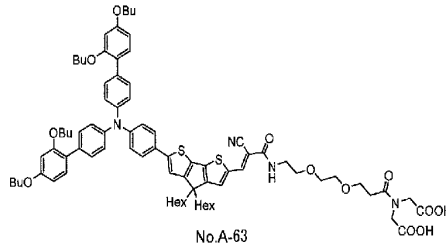
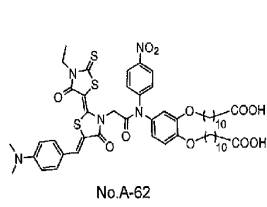
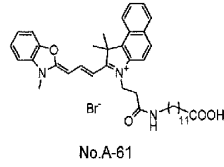
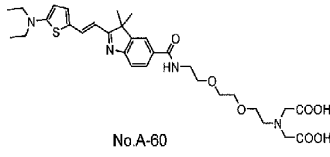
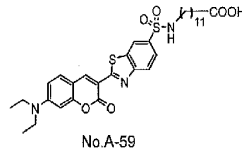
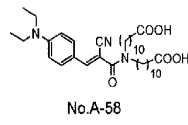
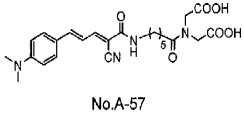
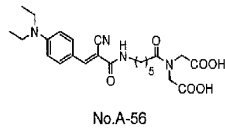
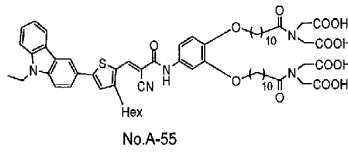


No. A-53

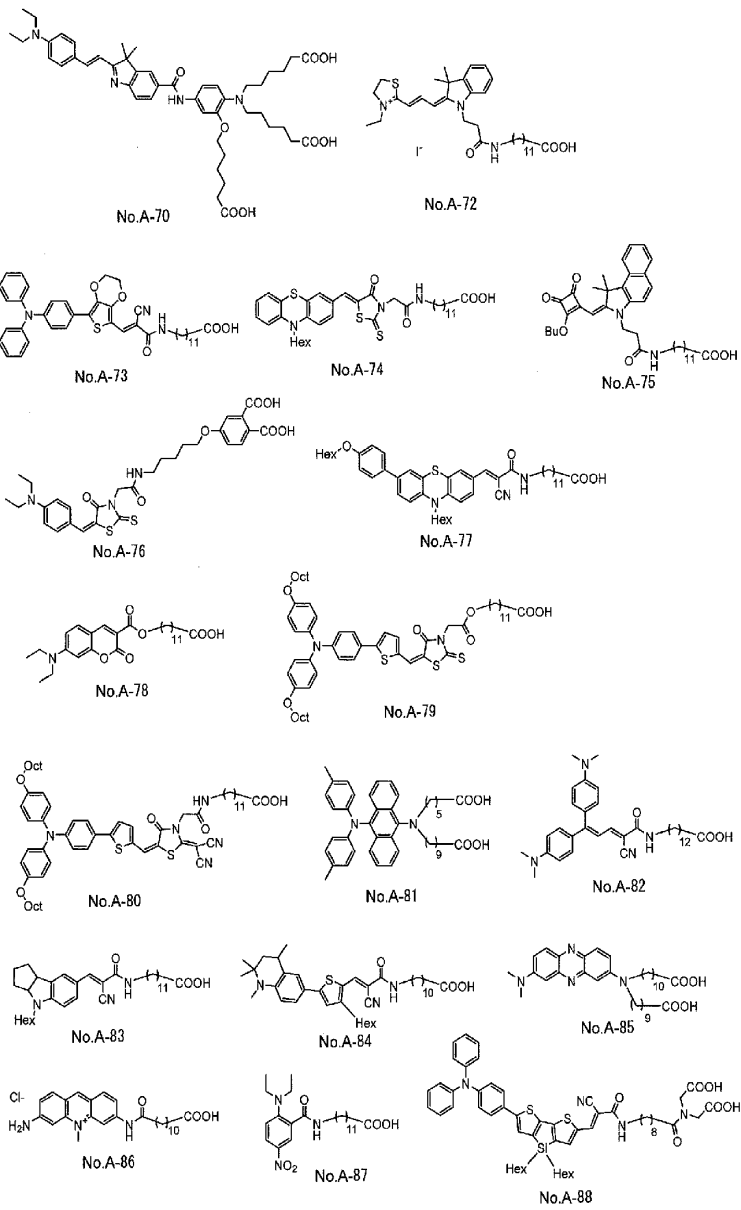


No. A-54

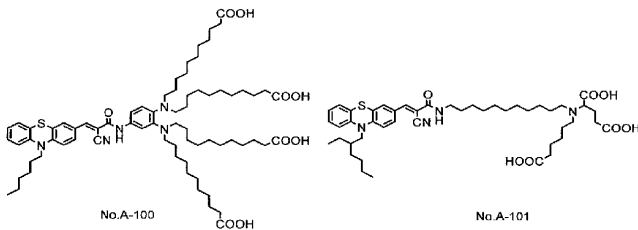
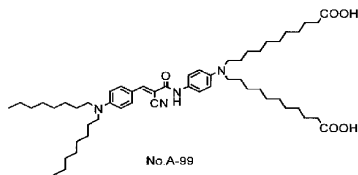
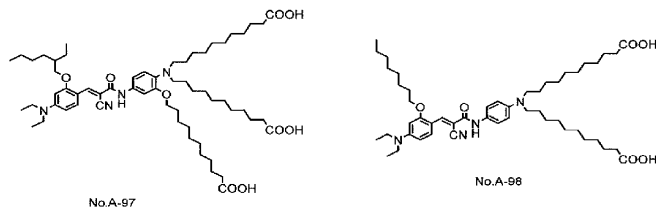
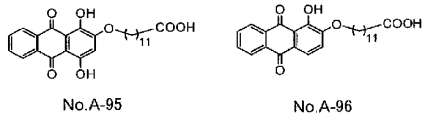
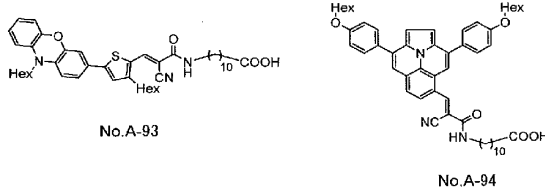
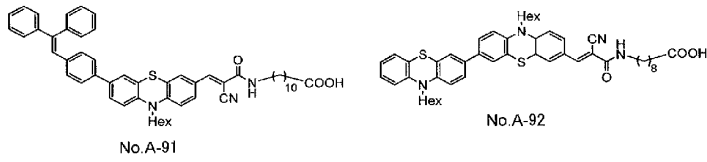
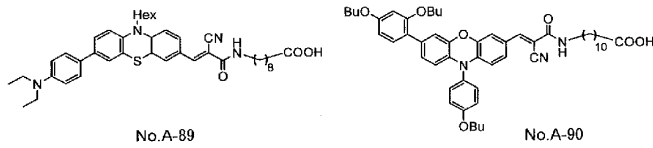
[0072]



[0073]



[0074]



[0075]

[0076]

[0077]

상기 (B)에서 설명하는 증감 색소에서의 π 공역기란, (A) 증감 색소와 마찬가지로 불포화 결합 및 비공유 전자 쌍이 줄지어 형성되어, 일련의 공명 구조를 취할 수 있는 기를 나타낸다.

[0078]

상기 π 공역기 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, $-OR^4$ 기, $-SR^4$ 기, $-NR^4R^5$ 기 혹은 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, $-OR^4$ 기, $-SR^4$ 기 혹은 $-NR^4R^5$ 기에 의해 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 된다. R^4 및 R^5 는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다. 한편, R^4 또는 R^5 로 나타내는 기가 스페이서 및 앵커기를 가지는 기여도 된다.

[0079]

(B) 증감 색소가, π 공역기에 질소원자를 포함하는 것일 경우, 광전 변환 효율이 뛰어나기 때문에 바람직하다.

[0080]

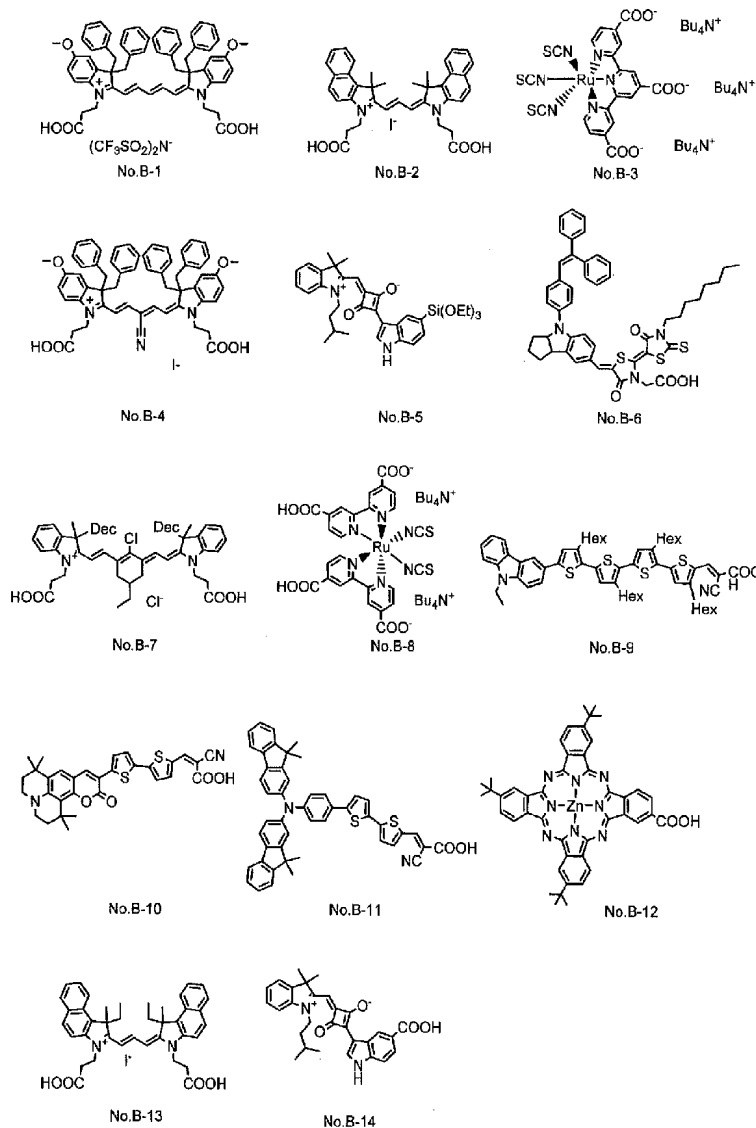
또한, (B) 증감 색소의 앵커기의 예로는 (A) 증감 색소의 앵커기와 동일한 것을 들 수 있다.

[0081]

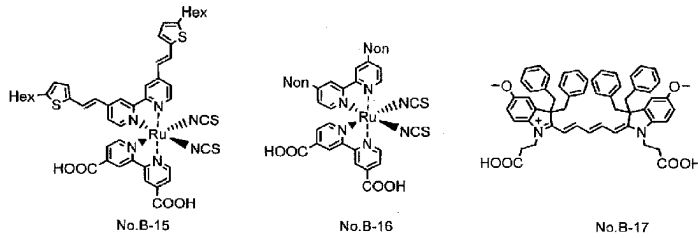
(B) 증감 색소로는 π 공역기와 적어도 1개의 앵커기가, 직접 결합 또는 적어도 1개의 알킬렌을 가지는 원자수 1~4의 스페이서로 연결되어 있으면 특별히 한정되지 않는다. 이 스페이서의 예로는, 원자수를 1~4로 하는 것 이외에는 (A) 증감 색소의 원자수 5~20의 스페이서의 예로서 제시한 것을 들 수 있다. 예를 들면 (B) 증감 색소의 스페이서의 바람직한 것으로는, (A) 증감 색소의 스페이서로서 바람직한 것으로서 상기에서 제시한 각종 2가의 기 또는 그들의 조합을 들 수 있다. (B) 증감 색소로는 시아닌계 색소, 인돌린계 색소, 크산텐계 색소, 쿠마린계 색소, 트리아릴메탄계 색소, 인디고계 색소, 옥소놀계 색소, 포르피린계 색소, 프탈로시아닌계 색소, 아조계 색소, 퀴논계 색소, 퀴논이민계 색소, 스쿠아릴리움계 색소, 페릴렌테트라카르복실산 유도체, 루테늄 금속착체 등을 들 수 있고, 그 중에서도 (A) 증감 색소와의 병용에 있어서, 흡수 과장역 확대 및 광전 변환 효율 향상을 위해, 시아닌계 색소, 인돌린계 색소, 스쿠아릴리움계 색소, 루테늄 금속착체, 포르피린계 색소를 사용하는 것이 바람직하고, 시아닌계 색소, 루테늄 금속착체를 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0082]

(B) 증감 색소의 구체예로는 이하의 No.B-1~17의 화합물을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것이 아니다. 한편, 식 중의 Bu는 부틸기, Hex는 헥실기, Non은 노닐기, Dec는 데실기를 나타낸다.



[0083]



[0084]

[0085]

(A)와 (B) 증감 색소를 병용할 목적에서도, (A) 증감 색소의 (최대)흡수 파장역과 (B) (최대)흡수 파장역은 다른 것이 바람직하다. (A)의 최대 흡수 파장보다 (B)의 최대 흡수 파장쪽이 장파장인 것이 통상 바람직하지만, 반드시 그렇지 않아도 된다. 통상, (A)의 최대 흡수 파장과 (B)의 최대 흡수 파장의 차이는 100nm~350nm인 것이 광전 변환 소자의 흡수 파장역이 넓어지기 때문에 바람직하다. 100nm보다도 작을 경우, 흡수 파장역이 충분히 넓어지지 않아서 증감 색소를 병용하는 효과가 작아지고, 350nm보다도 클 경우, (A) 증감 색소를 사용하는 효과가 작아지기 때문에 바람직하지 않다. 이것은 (A) 단독으로는 담체와의 거리가 길기 때문에(스페이서 길이가 길기 때문에), 증감 색소로부터 담체에 대한 전자 주입 효율이 낮은 것에 기인한다.

[0086]

본 발명의 담지체에 사용하는 증감 색소에 있어서, 상기 (A) 및 (B) 증감 색소의 합계비가 70~100몰%이며, 그 밖의 색소의 사용은 0~30몰%인 것이 바람직하다. 그 밖의 색소는 앵커기를 가지지 않는 것이기 때문에, 30몰%를 초과하여 사용하면 광전 변환 소자의 안정성이 저하될 우려가 있다.

[0087]

본 발명의 담지체에 있어서, (A) 증감 색소와 (B) 증감 색소의 담지량의 비는, (A) 증감 색소 1몰에 대하여 (B) 증감 색소가 0.01~100몰인 것이 바람직하고, 0.1~10몰인 것이 더욱 바람직하다.

[0088]

본 발명의 담지체에 사용하는 증감 색소를 담지시키는 방법으로는, 공지의 기상 흡착, 액상 흡착 등의 방법을 사용하는 것이 가능한데, 예를 들면 액상 흡착의 예로서 (A) 및 (B) 증감 색소를 용매에 용해하고, 그 용액에 상기 담체를 침지함으로써 흡착시키는 방법을 들 수 있다. (A) 증감 색소 및 (B) 증감 색소를 다른 용매에 용해하고, 상기 담체를 각각의 용액에 침지하는 것으로도 본 발명의 담지체를 얻을 수 있다. 또한 본 발명의 뛰어난 점으로서, (A) 증감 색소 및 (B) 증감 색소를 함께 용해하고, 색소의 혼합 용액을 사용하여 상기 담체에 동시에 흡착시키는 것이 가능한 점에서 뛰어난 것이다.

[0089]

본 발명의 담지체의 바람직한 제조 방법으로는, 처음에 도전성 기판(11)의 도전층(11B)이 형성되어 있는 면에 다공질 구조를 가지는 금속 산화물 반도체층(12)을 전해 석출법이나 소성법으로 형성한다. 전해 석출법으로 형성할 경우에는, 예를 들면 금속 산화물 반도체 재료가 되는 금속염을 포함하는 전해욕(electrolytic bath)을, 산소나 공기에 의한 버블링을 실시하면서 소정의 온도로 하고, 그 안에 도전성 기판(11)을 침지하여, 대극(對極)과의 사이에서 일정한 전압을 인가한다. 이로 인해, 도전층(11B) 위에 다공질 구조를 가지도록 금속 산화물 반도체 재료를 석출시킨다. 이때, 대극은 전해욕 중에 있어서 적절히 운동하도록 해도 된다. 또한, 소성법으로 형성할 경우에는, 예를 들면 금속 산화물 반도체 재료의 분말을 분산매에 분산시킴으로써 조제한 금속 산화물 슬러리를 도전성 기판(11)에 도포하여 건조시킨 후 소성하고, 다공질 구조를 가지도록 한다. 이어서, 유기용매에 상기 (A) 증감 색소 및 (B) 증감 색소, 양쪽을 포함하는 색소(13)를 용해한 색소용액을 조제한다. 이 색소용액에 금속 산화물 반도체층(12)이 형성된 도전성 기판(11)을 침지함으로써 금속 산화물 반도체층(12)에 색소(13)를 담지시킨다.

[0090]

(A) 및 (B) 증감 색소를 담지한 본 발명의 담지체는 이하에서 설명하는 광전 변환 소자에 바람직하게 사용되는 것 이외에, 촉매, 토너 등에도 사용할 수 있다.

[0091]

다음으로, 본 발명의 광전 변환 소자에 대해서 설명한다.

[0092]

본 발명의 광전 변환 소자는 색소 증감형 광전 변환 소자이며, 색소로서 (A) 및 (B) 증감 색소를 사용하는 점 이외에는 종래의 색소 증감형 광전 변환 소자와 동일하게 할 수 있다. 이하, 본 발명의 광전 변환 소자의 대표적인 구성예에 대해서 도 1 및 도 2를 참조하여 설명한다.

[0093]

도 1은 본 발명의 광전 변환 소자의 일례의 단면 구성을 모식적으로 나타내는 것이며, 도 2는 도 1에 나타난 광전 변환 소자의 주요부를 발췌해 확대하여 나타내는 것이다. 도 1 및 도 2에 나타난 광전 변환 소자는 이른바 색소 증감형 태양전지의 주요부이다. 이 광전 변환 소자는 작용전극(10)과 대향전극(20)이 전해질 함유층(30)을

통하여 대향 배치된 것이며, 작용전극(10) 및 대향전극(20) 중 적어도 한쪽은 광투과성을 가지는 전극이다.

[0094] 작용전극(10)은, 예를 들면, 도전성 기관(11)과, 그 한쪽의 면(대향전극(20) 측의 면)에 마련된 금속 산화물 반도체층(12)과, 금속 산화물 반도체층(12)에 담지된 색소(13)를 가지고 있다. 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서는, 색소(13)가 (A) 증감 색소 중 적어도 1종과 (B) 증감 색소 중 적어도 1종을 포함하는 것이며, 상기 색소(13)와, 그것을 담지하는 금속 산화물 반도체층(12)의 복합체가 본 발명의 담지체이다.

[0095] 작용전극(10)은 외부회로에 대하여 음극으로서 기능하는 것이다. 도전성 기관(11)은, 예를 들면, 절연성 기관(11A)의 표면에 도전층(11B)을 마련한 것이다.

[0096] 기관(11A)의 재료로는, 예를 들면, 유리, 플라스틱 등의 절연성 재료를 들 수 있다. 플라스틱은 예를 들면 투명 폴리머 필름의 형태로 사용되며, 투명 폴리머 필름을 형성하는 플라스틱으로는 예를 들면, 테트라아세틸셀룰로스(TAC), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 신디오타틱폴리스티렌(PS), 폴리페닐렌설파이드(PPS), 폴리카보네이트(PC), 폴리아릴레이트(PAR), 폴리술폰(PSF), 폴리에스테르술폰(PES), 폴리에테르이미드(PEI), 환상 폴리올레핀 혹은 브롬화 페녹시 등을 들 수 있다.

[0097] 도전층(11B)으로는, 예를 들면, 산화인듐, 산화주석, 인듐-주석 복합 산화물(ITO) 혹은 산화주석에 불소를 도프한 것(FTO:F-SnO₂) 등을 포함하는 도전성 금속 산화물 박막이나, 금(Au), 은(Ag) 혹은 백금(Pt) 등을 포함하는 금속 박막 및 금속 메시(mesh), 도전성 고분자 등으로 형성된 것 등을 들 수 있다.

[0098] 한편, 도전성 기관(11)은 예를 들면, 도전성을 가지는 재료에 의해 단층 구조가 되도록 구성되어 있어도 되고, 그 경우 도전성 기관(11)의 재료로는, 예를 들면, 산화인듐, 산화주석, 인듐-주석 복합 산화물 혹은 산화주석에 불소를 도프한 것 등의 도전성 금속 산화물이나, 금, 은, 혹은 백금 등의 금속이나 도전성 고분자 등을 들 수 있다.

[0099] 금속 산화물 반도체층(12)은 색소(13)를 담지하는 담체이며, 예를 들면, 도 2에 나타낸 바와 같이 다공질 구조를 가지고 있다. 금속 산화물 반도체층(12)은 치밀층(12A)과 다공질층(12B)으로 형성되어 있다. 치밀층(12A)은 도전성 기관(11)과의 계면에 있어서 형성되며, 치밀하며 틈이 적은 것이 바람직하고, 막 형상인 것이 보다 바람직하다. 다공질층(12B)은 전해질 함유층(30)과 접하는 표면에 있어서 형성되며, 틈이 많고, 표면적이 큰 구조인 것이 바람직하고, 특히 다공질의 미립자가 부착되어 있는 구조인 것이 보다 바람직하다. 한편, 금속 산화물 반도체층(12)은 예를 들면, 막 형상의 단층 구조가 되도록 형성되어 있어도 된다. 본 발명에 있어서 담지란, 색소(13)가 다공질층(12B)과 화학적, 물리적 또는 전기적으로 결합 또는 흡착되어 있는 상태이다.

[0100] 금속 산화물 반도체층(12)에 포함되는 재료(금속 산화물 반도체 재료)로는, 예를 들면, 산화티탄, 산화아연, 산화주석, 산화니오브, 산화인듐, 산화지르코늄, 산화탄탈, 산화바나듐, 산화이트륨, 산화알루미늄 혹은 산화마그네슘 등을 들 수 있다. 그 중에서도 금속 산화물 반도체 재료로는 높은 변환 효율이 얻어지기 때문에 산화티탄 및 산화아연이 바람직하다. 또한, 이들의 금속 산화물 반도체 재료는 어느 1종을 단독으로 사용해도 되지만, 2종 이상을 복합(혼합, 혼합결정, 고용체, 표면피복 등)시켜서 사용해도 되고, 예를 들면 산화티탄 및 산화아연 등의 조합으로 사용할 수도 있다.

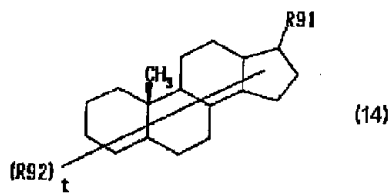
[0101] 다공질 구조를 가지는 금속 산화물 반도체층(12)의 형성 방법으로는, 예를 들면, 전해 석출법이나, 도포법, 소성법 등을 들 수 있다. 전해 석출법으로 금속 산화물 반도체층(12)을 형성할 경우에는 금속 산화물 반도체 재료의 미립자를 포함하는 전해욕액(電解浴液) 중에 있어서, 도전성 기관(11)의 도전층(11B) 위에 그 미립자를 부착시키는 동시에 금속 산화물 반도체 재료를 석출시킨다. 도포법으로 금속 산화물 반도체층(12)을 형성할 경우에는 금속 산화물 반도체 재료의 미립자를 분산시킨 분산액(금속 산화물 슬러리)을 도전성 기관(11) 위에 도포한 뒤, 분산액 중의 분산매를 제거하기 위해 건조시킨다. 소결법으로 금속 산화물 반도체층(12)을 형성할 경우에는 도포법과 동일하게 하여 금속 산화물 슬러리를 도전성 기관(11) 위에 도포, 건조한 후, 소성한다. 그 중에서도, 전해 석출법 혹은 도포법으로 금속 산화물 반도체층(12)을 형성하면, 기관(11A)으로서 내열성이 낮은 플라스틱 재료나 폴리머 필름 재료를 사용할 수 있기 때문에 유연성이 높은 전극을 제작할 수 있다.

[0102] 또한, 금속 산화물 반도체층(12)은 유기염기, 요소유도체, 환상 당쇄(糖鎖; saccharide chain)를 사용해서 처리해도 된다. 유기염기로는 디알릴아민, 트리아릴아민, 피리딘, 4-t-부틸피리딘, 폴리비닐피리딘, 퀴놀린, 피페리딘, 아미딘 등의 유기염기를 들 수 있다. 상기 처리는 하기에서 설명하는 색소(13)를 흡착시키기 전에 해도 되고, 후에 해도 된다. 처리 방법으로는 침지처리를 들 수 있고, 처리제가 고체인 경우, 유기용매에 용해한 후에 침지처리하면 된다.

[0103] 색소(13)는 금속 산화물 반도체층(12)에 대하여, 예를 들면 흡착하고 있으며, 광을 흡수하여 여기(勵起)됨으로써 전자를 금속 산화물 반도체층(12)에 주입하는 것이 가능한 1종 혹은 2종 이상의 색소(증감 색소)를 포함하고 있다. 본 발명의 광전 변환 소자에 있어서 (A) 증감 색소 중 적어도 1종과 (B) 증감 색소 중 적어도 1종을 포함하는 것이 색소(13)에 해당하는 것이다. 색소(13)로서, (A) 증감 색소 중 적어도 1종과 (B) 증감 색소 중 적어도 1종을 사용하면 색소(13) 전체적으로, 조사(照射)된 광량에 대한 금속 산화물 반도체층(12)으로의 전자 주입량의 비율이 높아지기 때문에 변환 효율이 향상된다.

[0104] 색소(13)는 상기 (A) 증감 색소를 적어도 1종과, (B) 증감 색소를 적어도 1종 포함하고 있으면 되고, 그 밖의 색소를 포함하고 있어도 된다. 그 밖의 색소로는 앵커기를 가지지 않는 색소를 들 수 있다.

[0105] 또한, 색소(13)는 상기한 색소 이외에, 1종 혹은 2종 이상의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 이 첨가제로는, 예를 들면, 색소 중의 화합물의 회합(會合)을 억제하는 회합 억제제를 들 수 있고, 구체적으로는 화학식(14)로 표시되는 콜산계 화합물 등이다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 복수종을 혼합하여 사용해도 된다.



[0106]

[0107] (식 중, R91은 산성기 또는 알콕시실틸기를 가지는 알킬기이다. R92는 화학식 중의 스테로이드 골격을 구성하는 탄소원자 중 어느 하나에 결합하는 기를 나타내고, 수산기, 할로겐기, 알킬기, 알콕시기, 아릴기, 복소환기, 아실기, 아실옥시기, 옥시카르보닐기, 옥소기, 산성기 혹은 알콕시실틸기 또는 그들의 유도체이며, 그들은 동일해도 되고 달라도 된다. t는 1 이상 5 이하의 정수이다. 화학식 중의 스테로이드 골격을 구성하는 탄소원자와 탄소원자 사이의 결합은 단결합이어도 되고, 이중 결합이어도 된다.)

[0108] 대향전극(20)은, 예를 들면, 도전성 기관(21)에 도전층(22)이 마련된 것이며, 외부회로에 대하여 양극으로서 기능하는 것이다. 도전성 기관(21)의 재료로는, 예를 들면, 작용전극(10)의 도전성 기관(11)의 기관(11A) 재료와 동일한 것을 들 수 있다. 도전층(22)은 1종 혹은 2종 이상의 도전체와, 필요에 따라 결합재(結着材)를 포함하여 구성되어 있다. 도전층(22)에 사용되는 도전체로는, 예를 들면, 백금, 금, 은, 구리(Cu), 로듐(Rh), 루테튬(Ru), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg) 혹은 인듐(In) 등의 금속, 탄소(C), 또는 도전성 고분자 등을 들 수 있다. 또한, 도전층(22)에 사용되는 결합재로는, 예를 들면, 아크릴 수지, 폴리에스테르 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 셀룰로오스, 멜라민 수지, 플루오르엘라스토머 또는 폴리이미드 수지 등을 들 수 있다. 한편, 대향전극(20)은 예를 들면 도전층(22)의 단층 구조여도 된다.

[0109] 전해질 함유층(30)은, 예를 들면, 산화 환원쌍을 가지는 산화 환원(redox) 전해질을 포함하여 구성되어 있다. 산화 환원 전해질로는, 예를 들면, I^-/I_3^- 계, Br^-/Br_3^- 계, 퀴논/하이드로퀴논계, Co착체계 또는 니트록시라디칼 화합물계 등을 들 수 있다. 구체적으로는 요오드화물염과 요오드 단체(單體)를 조합시킨 것, 또는 브롬화물염과 브롬 단체를 조합시킨 것 등의 할로겐화물염과 할로젠 단체를 조합시킨 것 등이다. 이 할로겐화물염으로는 할로젠화 세슘, 할로젠화 4급 알킬암모늄류, 할로젠화 이미다졸륨류, 할로젠화 티아졸륨류, 할로젠화 옥사졸륨류, 할로젠화 퀴놀리늄류 혹은 할로젠화 피리디늄류 등을 들 수 있다. 구체적으로 요오드화물염으로는, 예를 들면, 요오드화 세슘이나, 테트라에틸암모늄요오다이드, 테트라프로필암모늄요오다이드, 테트라부틸암모늄요오다이드, 테트라펜틸암모늄요오다이드, 테트라헥실암모늄요오다이드, 테트라헵틸암모늄요오다이드 혹은 트리메틸페닐암모늄요오다이드 등의 4급 알킬암모늄요오다이드류나, 3-메틸이미다졸륨요오다이드 혹은 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨요오다이드 등의 이미다졸륨요오다이드류나, 3-에틸-2-메틸-2-티아졸륨요오다이드, 3-에틸-5-(2-하이드록시에틸)-4-메틸티아졸륨요오다이드 혹은 3-에틸-2-메틸벤조티아졸륨요오다이드 등의 티아졸륨요오다이드류나, 3-에틸-2-메틸-벤조옥사졸륨요오다이드 등의 옥사졸륨요오다이드류나, 1-에틸-2-메틸퀴놀리늄요오다이드 등의 퀴놀리늄요오다이드류나, 피리디늄요오다이드류 등을 들 수 있다. 또한, 브롬화물염으로는, 예를 들면, 4급 알킬암모늄브로마이드 등을 들 수 있다. 할로겐화물염과 할로젠 단체를 조합한 것 중에서도, 상기한 요오드화물염 중 적어도 1종과 요오드 단체의 조합이 바람직하다.

- [0110] 또한, 산화 환원 전해질은, 예를 들면, 이온성 액체와 할로겐 단체를 조합한 것이어도 된다. 이 경우에는 또한 상기한 할로겐화물염 등을 포함하고 있어도 된다. 이온성 액체로는 전지나 태양전지 등에서 사용가능한 것을 들 수 있는데, 예를 들면, "Inorg. Chem" 1996, 35, p1168~1178, "Electrochemistry" 2002, 2, p130~136, 일본국 공표특허공보 평9-507334호, 또는 일본국 공개특허공보 평8-259543호 등에 개시되어 있는 것을 들 수 있다. 그 중에서도, 이온성 액체로는 실온(25℃)보다 낮은 용점을 가지는 염, 또는 실온보다도 높은 용점을 가지고 있어도 다른 용융염 등과 용해함으로써 실온에서 액상화되는 염이 바람직하다. 이 이온성 액체의 구체예로는 이하에 나타낸 음이온 및 양이온 등을 들 수 있다.
- [0111] 이온성 액체의 양이온으로는, 예를 들면, 암모늄, 이미다졸륨, 옥사졸륨, 티아졸륨, 옥사디아졸륨, 트리아졸륨, 피롤리디늄, 피리디늄, 피페리디늄, 피라졸륨, 피리미디늄, 피라디늄, 트리아지늄, 포스포늄, 술포늄, 카르바졸륨, 인돌륨, 또는 그들의 유도체를 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 복수종을 혼합하여 사용되어도 된다. 구체적으로는 1-메틸-3-프로필이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 혹은 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 등을 들 수 있다.
- [0112] 이온성 액체의 음이온으로는 $AlCl_4^-$ 혹은 $Al_2Cl_7^-$ 등의 금속염화물이나, PF_6^- , BF_4^- , $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $F(HF)_n^-$ 혹은 CF_3COO^- 등의 불소 함유물 이온이나, NO_3^- , CH_3COO^- , $C_6H_{11}COO^-$, $CH_3OSO_3^-$, $CH_3OSO_2^-$, $CH_3SO_3^-$, $CH_3SO_2^-$, $(CH_3O)_2PO_2^-$, $N(CN)_2^-$ 혹은 SCN^- 등의 비불소화합물 이온이나, 요오드화물 이온 혹은 브롬화물 이온 등의 할로겐 화물 이온을 들 수 있다. 이들은 단독으로 사용되어도 되고, 복수종을 혼합해서 사용되어도 된다. 그 중에서도, 이 이온성 액체의 음이온으로는 요오드화물 이온이 바람직하다.
- [0113] 전해질 함유층(30)에는, 상기한 산화 환원 전해질을 용매에 대하여 용해시킨 액상의 전해질(전해액)을 사용해도 되고, 전해액을 고분자 물질 중에 유지시킨 고체 고분자 전해질을 사용해도 된다. 또한, 전해액과 카본블랙 등의 입자상의 탄소재료를 혼합하여 포함하는 응고체상(페이스트상)의 전해질을 사용해도 된다. 한편, 탄소재료를 포함하는 응고체상의 전해질에서는 탄소재료가 산화 환원 반응을 촉매하는 기능을 가지기 때문에 전해질 중에 할로겐 단체를 포함하지 않아도 된다. 이러한 산화 환원 전해질은 상기한 할로겐화물염이나 이온성 액체 등을 용해하는 유기용매 중 어느 1종 혹은 2종 이상을 포함하고 있어도 된다. 이 유기용매로는 전기화학적으로 불활성한 것을 들 수 있는데, 예를 들면, 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 메톡시아세토니트릴, 3-메톡시프로피오니트릴, 발레로니트릴, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, N-메틸피롤리돈, 펜탄올, 퀴놀린, N,N-디메틸포름아미드, γ -부티로락톤, 디메틸술폰폭시드 혹은 1,4-디옥산 등을 들 수 있다.
- [0114] 또한, 전해질 함유층(30)에는 광전 변환 소자의 발전 효율 향상, 내구성 향상 등의 목적으로, 비원환상 당류(일본국 공개특허공보 2005-093313호), 피리딘계 화합물(일본국 공개특허공보 2003-331936호), 요소 유도체(일본국 공개특허공보 2003-168493호), 층상 점토광물(일본국 공표특허공보 22007-531206호), 디벤질리렌-D-소르비톨, 콜레스테롤 유도체, 아미노산 유도체, 트랜스-(1R,2R)-1,2-시클로헥산디아민의 알킬아미드 유도체, 알킬 요소 유도체, N-옥틸-D-글루콘아미드벤조에이트, 쌍두형 아미노산 유도체, 4급 암모늄 유도체 등을 첨가해도 된다.
- [0115] 이 광전 변환 소자에서는 작용전극(10)에 담지된 색소(13)에 대하여 광(태양광 또는 태양광과 동등한 자외광, 가시광 혹은 근적외광)이 조사되면, 그 광을 흡수하여 여기한 색소(13)가 전자를 금속 산화물 반도체층(12)에 주입한다. 그 전자가 인접한 도전층(11B)에 이동한 후 외부회로를 경유하여 대향전극(20)에 도달한다. 한편, 전해질 함유층(30)에서는 전자의 이동에 따라 산화된 색소(13)를 기저(基底)상태로 되돌리도록(환원하도록) 전해질이 산화된다. 이 산화된 전해질이 상기 대향전극(20)에 도달한 전자를 받음으로써 환원된다. 이렇게 하여, 작용전극(10) 및 대향전극(20) 사이에서의 전자 이동과, 이것에 따른 전해질 함유층(30)에서의 산화 환원 반응이 반복된다. 이로 인해, 연속적인 전자의 이동이 생겨서 정상적(定常的)으로 광전 변환이 실시된다.
- [0116] 본 발명의 광전 변환 소자는 예를 들면 이하와 같이 제조할 수 있다.
- [0117] 우선, 작용전극(10)을 제작한다. 처음에, 도전성 기판(11)의 도전층(11B)이 형성되어 있는 면에 다공질 구조를 가지는 금속 산화물 반도체층(12)을 전해 석출법이나 소성법으로 형성한다. 전해 석출법으로 형성할 경우에는 예를 들면, 금속 산화물 반도체 재료가 되는 금속염을 포함하는 전해액을, 산소나 공기에 의한 버블링을 실시하면서 소정의 온도로 하고, 그 안에 도전성 기판(11)을 침지하여 대극과의 사이에서 일정한 전압을 인가한다. 이로 인해, 도전층(11B) 위에 다공질 구조를 가지도록 금속 산화물 반도체 재료를 석출시킨다. 이때, 대극은 전해액 중에 있어서 적절히 운동하도록 해도 된다. 또한, 소성법으로 형성할 경우에는 예를 들면, 금속 산화물 반도체

체 재료의 분말을 분산매에 분산시킴으로써 조제한 금속 산화물 슬러리를 도전성 기관(11)에 도포해서 건조시킨 뒤 소성하여 다공질 구조를 가지도록 한다. 이어서, 유기용매에 (A) 증감 색소 중 적어도 1종과 (B) 증감 색소 중 적어도 1종을 포함하는 색소(13)를 용해한 색소용액을 조제한다. 이 색소용액에 금속 산화물 반도체층(12)이 형성된 도전성 기관(11)을 침지함으로써 금속 산화물 반도체층(12)에 색소(13)를 담지시킨다.

[0118] 상기 색소용액에서의 (A) 및 (B) 각각의 증감 색소 농도는 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ 이 바람직하고, $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ 이 보다 바람직하다. 상기 색소용액에 사용하는 유기용매는 (A) 및 (B) 증감 색소를 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없고, 구체적으로는 톨루엔, 벤젠, 크실렌 등의 탄화수소류; 메탄올, 에탄올, t-부탄올 등의 알코올류; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 부틸디글리콜 등의 에테르알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 디아세톤알코올 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산메톡시에틸 등의 에스테르류; 아크릴산에틸, 아크릴산부틸 등의 아크릴산에스테르류; 2,2,3,3-테트라플루오르프로판올 등의 불화알코올류; 메틸렌디클로라이드, 디클로로에탄, 클로로포름 등의 염소화 탄화수소류; 아세토니트릴, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있고, 이들의 유기용매를 임의로 혼합해도 된다. 바람직하게는 톨루엔, 아세토니트릴, 알코올류이며, 더욱 바람직하게는 아세토니트릴, 알코올류이다.

[0119] 다음으로, 도전성 기관(21)의 한쪽 면에 도전층(22)을 형성함으로써 대향전극(20)을 제작한다. 도전층(22)은 예를 들면, 도전재를 스퍼터링함으로써 형성한다.

[0120] 마지막으로, 작용전극(10)의 색소(13)를 담지한 면과, 대향전극(20)의 도전층(22)을 형성한 면이 소정의 간격을 유지하는 동시에 대향하도록 봉지재(封止劑) 등의 스페이서(도시하지 않음)를 통하여 접합시키고, 예를 들면 전해질의 주입구를 제외하고 전체를 봉지한다. 이어서, 작용전극(10)과 대향전극(20) 사이에 전해질을 주입한 뒤 주입구를 봉지함으로써 전해질 함유층(30)을 형성한다. 이로 인해 도 1 및 도 2에 나타난 광전 변환 소자가 완성된다.

[0121] 한편, 상기한 광전 변환 소자에서는 작용전극(10)과 대향전극(20) 사이에 전해질 함유층(30)을 마련한 경우에 대해서 설명했지만, 전해질 함유층(30)을 대신하여 고체 전하 이동층을 마련해도 된다. 이 경우, 고체 전하 이동층은 예를 들면 고체 중의 캐리어 이동이 전기전도에 관련된 재료를 가지고 있다. 이 재료로는 전자 수송 재료나 정공(홀) 수송 재료 등이 바람직하다.

[0122] 정공 수송 재료로는 방향족 아민류나, 트리페닐렌 유도체류 등이 바람직하고, 예를 들면, 올리고티오펜 화합물, 폴리피롤, 폴리아세틸렌 혹은 그 유도체, 폴리(p-페닐렌) 혹은 그 유도체, 폴리(p-페닐렌비닐렌) 혹은 그 유도체, 폴리티에닐렌비닐렌 혹은 그 유도체, 폴리티오펜 혹은 그 유도체, 폴리아닐린 혹은 그 유도체, 폴리톨루이딘 혹은 그 유도체 등의 유기 도전성 고분자 등을 들 수 있다.

[0123] 또한, 정공 수송 재료로는 예를 들면 p형 무기 화합물 반도체를 사용해도 된다. 이 p형 무기 화합물 반도체는 밴드갭이 2eV 이상인 것이 바람직하고, 또한 2.5eV 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, p형 무기 화합물 반도체의 이온화 포텐셜은 색소의 정공을 환원할 수 있는 조건때문에 작용전극(10)의 이온화 포텐셜보다 작을 필요가 있다. 사용하는 색소에 따라 p형 무기 화합물 반도체의 이온화 포텐셜의 바람직한 범위는 달라지는데, 그 이온화 포텐셜은 4.5eV 이상 5.5eV 이하의 범위 내인 것이 바람직하고, 또한 4.7eV 이상 5.3eV 이하의 범위 내인 것이 보다 바람직하다.

[0124] p형 무기 화합물 반도체로는 예를 들면 1가의 구리를 포함하는 화합물 반도체 등을 들 수 있다. 1가의 구리를 포함하는 화합물 반도체의 일례로는 CuI, CuSCN, CuInSe₂, Cu(In,Ga)Se₂, CuGaSe₂, Cu₂O, CuS, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂ 등이 있다. 이 외의 p형 무기 화합물 반도체로는 예를 들면, GaP, NiO, CoO, FeO, Bi₂O₃, MoO₂ 또는 Cr₂O₃ 등을 들 수 있다.

[0125] 이러한 고체 전하 이동층의 형성 방법으로는 예를 들면, 작용전극(10) 위에 직접, 고체 전하 이동층을 형성하는 방법이 있고, 그 후에 대향전극(20)을 형성 부여해도 된다.

[0126] 유기 도전성 고분자를 포함하는 정공 수송 재료는 예를 들면 진공 증착법, 캐스트법, 도포법, 스핀코트법, 침지법, 전해 중합법 또는 광전해 중합법 등의 수법으로 전극 내부에 도입할 수 있다. 무기 고체 화합물의 경우도 예를 들면, 캐스트법, 도포법, 스핀코트법, 침지법 또는 전해 도금법 등의 수법으로 전극 내부에 도입할 수 있다. 이렇게 형성되는 고체 전하 이동층(특히, 정공 수송 재료를 가지는 것)의 일부는 금속 산화물 반도체층(12)의 다공질 구조의 틈에 부분적으로 침투하여 직접 접촉하는 형태가 되는 것이 바람직하다.

[0127] (A) 및 (B) 증감 색소의 편성은 전해질 함유층(30)을 대신하여 고체 전하 이동층을 마련한 광전 변환 소자에 있어서도, 전해질 함유층(30)을 마련한 경우와 동일하게 변환 효율을 향상시킬 수 있다.

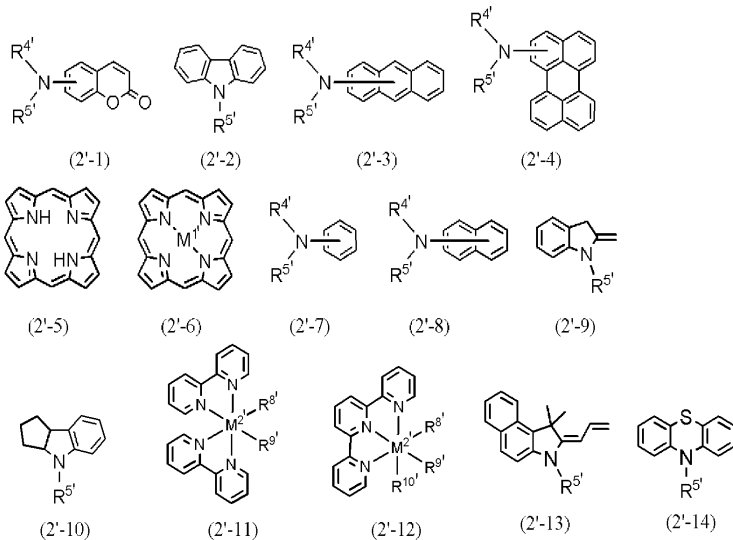
[0128] 본 발명의 광전 변환 소자의 사용 용도는 진술한 태양전지의 용도에 한정되지 않고, 다른 용도여도 된다. 다른 용도로는 예를 들면 광 센서 등을 들 수 있다.

[0129] 다음으로, 본 발명의 화합물에 대해서 설명한다. 상기 부분 구조식(1')에서의 R^{4'}, R^{5'}, A^{1'}, A^{2'}가 나타내는 기는 각각 상기 부분 구조식(1)에서의 R⁴, R⁵, A¹, A²와 동일한 기를 들 수 있다. 또한, 본 발명의 화합물의 앵커기의 예로는 본 발명의 담지체에 사용되는 (A) 증감 색소의 앵커기와 동일한 기를 들 수 있고, 본 발명의 화합물의 스페이서의 예로는 본 발명의 담지체에 사용되는 (A) 증감 색소의 스페이서와 동일한 기를 들 수 있다. 본 발명의 화합물은 본 발명의 담지체에 사용되는 (A) 증감 색소에 해당하며, 신규 화합물이다. 본 발명의 화합물 중에서도 바람직하게는 상기 부분 구조식(1') 중의 A² 중에 (A2'-9) 혹은 (A2'-15)로 표시되는 기를 가지고 있는 화합물; 상기 부분 구조식(1') 중의 하기 부분 구조(2')가, 하기 부분 구조(2'-1)~(2'-14) 중 어느 하나인 화합물이다. 더욱 바람직한 화합물로는 하기 부분 구조(2')가, 하기 부분 구조(2'-1) 또는 (2'-2)인 화합물이며, 특히 바람직하게는 하기 부분 구조식(2')가 하기 부분 구조(2'-2)인 화합물이다.



[0130]

[0131] (식 중, A^{1'}, R^{4'} 및 R^{5'}는 상기 부분 구조식(1')의 A^{1'}, R^{4'} 및 R^{5'}와 각각 동일하다.)



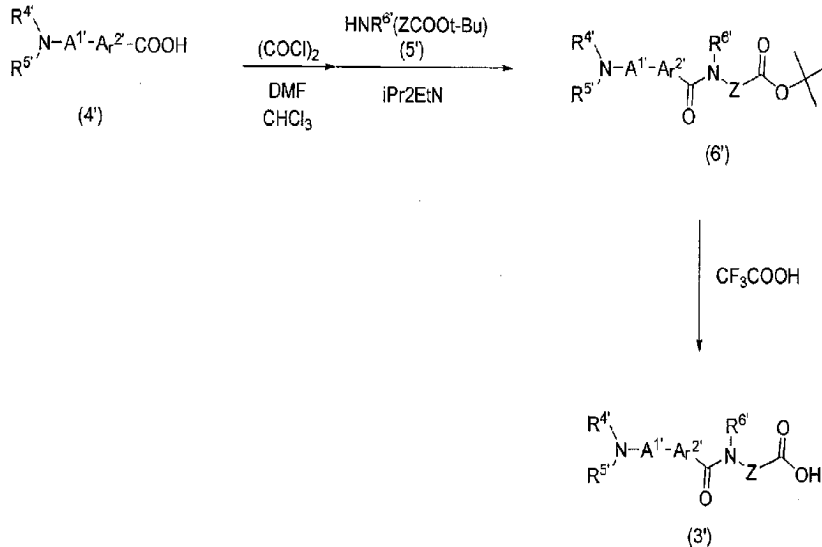
[0132]

[0133] (식 중, R^{4'} 및 R^{5'}는 상기 부분 구조식(2')의 R^{4'} 및 R^{5'}와 각각 동일하며, R^{8'}, R^{9'} 및 R^{10'}는 M^{2'}에 배위하는 공지의 리간드를 나타내고, M^{1'} 및 M^{2'}는 금속원소를 나타내고, 식 중의 수소원자는 불소원자, 염소원자, 요오드원자, 시아노기, 니트로기, -OR^{6'}기, -SR^{6'}기 또는 치환되어 있어도 되는 지방족 탄화수소기로 치환되어 있어도 되고, R^{6'}는 수소원자 또는 치환되어 있어도 되는 탄화수소기를 나타낸다.)

[0134] 본 발명의 화합물은 공지 혹은 주지 일반의 반응을 이용한 방법으로 얻을 수 있고, 그 합성 방법은 특별히 한정되지 않는다. 대표적인 합성 방법의 예를 다음에 제시한다. 앵커기가 카르복실산기인 경우를 기재하고 있지만, 하기 (5')의 화합물을 적절히 변경함으로써 그 밖의 앵커를 가지는 화합물에 대해서도 동일하게 제조할 수 있다.

[0135] 이하에서는, 상기 합성 방법에 대해서 상기 부분 구조식(1')의 A^{2'}에 스페이서가 결합하고 있고, 상기 A^{2'}가 상기

부분 구조식(A2'-1)-(A2'-19)로 표시되는 기로부터 선택되는 기를 2개 이상 연결한 기이며, 또한 A^{2'}의 일부가 상기 스페이서에 결합하는 상기 부분 구조식(A2'-16)인 경우로 설명한다. 이하의 반응식에 있어서, 상기 A^{2'}에서의 상기 (A2'-16) 이외의 부분을 Ar^{2'}라고 기재한다. 상기 식(1')로 표시되는 부분 구조에 있어서 상기 Ar^{2'}가 카르복실기에 의해 치환된 공역체(4')를, 산클로라이드로 변환한 후, 카르복실기를 보호한 2급 아민 화합물(5')을 반응시킴으로써, 아마이드체(6')를 합성하여 트리플루오르아세트산에 의해 탈(脫)보호함으로써 (3')로 표시되는 화합물이 얻어진다.



[0136]

[0137]

(식 중, A^{1'}, R^{4'} 및 R^{5'}는 상기 부분 구조식(1')의 A^{1'}, R^{4'} 및 R^{5'}와 각각 동일하고, R^{6'}는 상기 부분 구조식(A2'-16)의 R^{6'}와 동일하며, Z는 상기 (A) 증감 색소에서 규정하는 스페이서와 동일하다.)

[0138]

본 발명의 신규 화합물은 상기 설명의 담체에 담지시켜서 담지체의 형태로 하여, 광전 변환 소자 등의 용도에 적합하게 사용할 수 있는 것 외에, 광학 기록 재료, 의약품, 농약, 향료, 염료 등의 합성 중간체; 각종 기능성 재료, 각종 폴리머 원료; 광전기 화학전지, 비선형 광학장치, 일렉트로크로믹 디스플레이, 홀로그래프, 유기 반도체, 유기 EL; 할로겐화 은사진 감광 재료, 광증감제; 인쇄 잉크, 잉크젯, 전자사진 컬러 토너, 화장료, 플라스틱 등에 사용되는 착색제; 단백질용 염색제, 물질검출을 위한 발광 염료; 합성 석영 원료, 도료, 합성 촉매, 촉매 담체, 표면 코팅 박막 재료, 실리콘 고무 가교제, 점결제 등의 용도에 사용할 수도 있다.

[0139]

실시예

[0140]

이하, 본 발명의 신규 화합물을 합성한 실시예, 실시예로 합성한 화합물을 사용한 본 발명의 담지체(작용전극)의 실시예 및 비교예를 들어서, 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 하등 한정되는 것이 아니다.

[0141]

이하의 실시예 1-1에 의해, 상기 화합물 No.A-1을 합성했다.

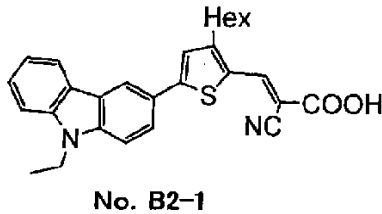
[0142]

(실시예 1-1) 화합물 No.A-1의 합성

[0143]

이하의 화합물 No.B2-1(0.88mmol, 400mg), 디메틸포름아미드(1ml), 클로로포름(10ml)을 플라스크에 투입하고, 염화옥살릴(0.97mmol, 123mg)을 첨가하여 1시간 교반했다. 그 후, 0℃에서 11-아미노운데칸산tert-부틸(0.97mmol, 248mg), 디이소프로필에틸아민(1.75mmol, 226mg)을 첨가하여 1시간 교반했다. 반응액에 물(20ml) 및 클로로포름(20ml)을 첨가하여 유수분액을 실시했다. 얻어진 유기층을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(이동상; 클로로포름)에 의해 정제함으로써 오렌지색 고체를 550mg(수율 90%) 얻었다. 이 고체를 디클로로메탄(5ml)에 용해시켜, 0℃까지 냉각한 후 트리플루오르아세트산(0.9mmol, 103mg)을 첨가하여 10분간 교반했다. 그 후 실온까지 승온하고, 또한 12시간 교반했다. 용매 증류 제거한 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(이동상; 클로로포름:메

탄올=10:1)에 의해 정제함으로써 황색 고체를 505mg(수율 100%) 얻었다. 얻어진 고체가 화합물 No.A-1인 것을 UV-VIS(λ_{max}), $^1\text{H-NMR}$, IR을 이용하여 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.



[0144]

[0145]

(실시예 1-2-1-10) 화합물 No.A-2-A-10의 합성

[0146]

목적 화합물에 대응한 카르복실산을 가지는 화합물 및 아민 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일한 수법으로 화합물 No.A-2-A-10을 합성했다. 외관 및 수율을 [표 1]에 나타낸다. 합성한 화합물이 목적 화합물인 것은 실시예 1-1과 동일하게 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.

[0147]

(실시예 1-11) 화합물 No.A-11의 합성

[0148]

화합물 No.A-1(0.05mmol, 30mg), 디메틸포름아미드(0.1ml), 클로로포름(2ml)을 플라스크에 투입하고, 염화옥살릴(0.06mmol, 8mg)을 첨가하여 1시간 교반했다. 그 후, 0°C에서 4-트리메톡시실릴아닐린(0.05mmol, 10mg), 디이소프로필에틸아민(0.09mmol, 12mg)을 첨가하여 1시간 교반했다. 반응액에 물(10ml) 및 클로로포름(10ml)을 첨가하여 유수분액을 실시했다. 얻어진 유기층을 실리카겔 컬럼 크로마토그래피(이동상; 클로로포름)에 의해 정제함으로써 오렌지색 고체를 30mg(수율 38%) 얻었다. 얻어진 고체가 화합물 No.A-11인 것을 UV-VIS(λ_{max}), $^1\text{H-NMR}$, IR을 이용하여 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.

[0149]

(실시예 1-12 및 1-13) 화합물 No.A-12 및 A-13의 합성

[0150]

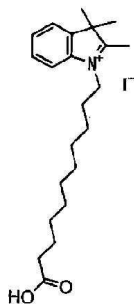
목적 화합물에 대응한 카르복실산을 가지는 화합물 및 아민 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1-11과 동일한 수법으로 화합물 No.A-12 및 A-13을 합성했다. 외관 및 수율을 [표 1]에 나타낸다. 합성한 화합물이 목적 화합물인 것은 실시예 1-1과 동일하게 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.

[0151]

(실시예 1-14) 화합물 No.A-14의 합성

[0152]

하기의 원료 1(1.89g), N,N'-디페닐포름아미딘(0.39g), 무수아세트산(0.25g) 및 피리딘(8ml)을 투입하고, 80°C에서 2시간 교반했다. 클로로포름(10ml) 및 물(10ml)을 첨가하여 유수분액을 실시하고, 유기층을 실리카겔 컬럼(클로로포름:메탄올=10:1)으로 정제하여 목적물인 화합물 No.A-14를 40mg 얻었다. 합성한 화합물이 목적 화합물인 것은 실시예 1-1과 동일하게 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.



원료 1

[0153]

[0154]

(실시예 1-15) 화합물 No.A-15의 합성

[0155]

원료 1(4.71g), N,N'-디페닐포름아미딘(2.94g), 및 에탄올(10ml)을 투입하고, 70°C에서 1시간 교반했다. 클로로포름(20ml) 및 물(20ml)을 첨가하여 유수분액을 실시하고, 유기층을 실리카겔 컬럼(클로로포름:메탄올=10:1)으로 정제하여 목적물인 화합물 No.A-15를 2.74g 얻었다. 합성한 화합물이 목적 화합물인 것은 실시예 1-1과 동일

하게 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.

[0156] (실시예 1-16) 화합물 No.A-16의 합성

[0157] 원료 1(1.00g), 클로로포름(3.60g), 2-티오펜카르복시알데히드(0.24g), 피페라진(0.018g)을 투입하고, 60℃에서 2시간 교반했다. 클로로포름(10ml) 및 물(10ml)을 첨가하여 유수분액을 실시하고, 유기층을 실리카겔 컬럼(클로로포름:메탄올=10:1)으로 정제하여 목적물인 화합물 No.A-16을 0.81g 얻었다. 합성한 화합물이 목적 화합물인 것은 실시예 1-1과 동일하게 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.

[0158] (실시예 1-17~1-33) 화합물 No.A-41~A-57의 합성

[0159] 목적 화합물에 대응한 카르복실산을 가지는 화합물 및 아민 화합물을 사용한 것 이외에는 실시예 1-1과 동일한 수법으로 화합물 No.A-41~A-57을 합성했다. 외관 및 수율을 [표 1]에 나타낸다. 합성한 화합물이 목적 화합물인 것은 실시예 1-1과 동일하게 확인했다. 데이터를 [표 1]~[표 3]에 나타낸다.

[0160] [표 1]

	화합물	외관	수율/%	λ_{max}/nm
실시예 1-1	No. A-1	황색 고체	90	447 (CHCl ₃)
실시예 1-2	No. A-2	오렌지색 고체	49	447 (CHCl ₃)
실시예 1-3	No. A-3	오렌지색 고체	65	447 (CHCl ₃)
실시예 1-4	No. A-4	황색 고체	59	441 (CHCl ₃)
실시예 1-5	No. A-5	갈색 고체	99	481 (CHCl ₃)
실시예 1-6	No. A-6	황색 고체	97	426 (CHCl ₃)
실시예 1-7	No. A-7	자색 고체	67	430 (CHCl ₃)
실시예 1-8	No. A-8	흑색 고체	91	550 (CHCl ₃)
실시예 1-9	No. A-9	자색 고체	95	419 (CHCl ₃)
실시예 1-10	No. A-10	적색 고체	98	518 (CHCl ₃)
실시예 1-11	No. A-11	오렌지색 고체	38	447 (CHCl ₃)
실시예 1-12	No. A-12	오렌지색 고체	65	447 (CHCl ₃)
실시예 1-13	No. A-13	짙은 갈색 고체	15	555 (CHCl ₃)
실시예 1-14	No. A-14	적갈색 고체	2	559 (CHCl ₃)
실시예 1-15	No. A-15	오렌지색 고체	48	424 (CHCl ₃)
실시예 1-16	No. A-16	갈색 고체	68	437 (CHCl ₃)
실시예 1-17	No. A-41	흑색 고체	76	498 (EtOH)
실시예 1-18	No. A-42	오렌지색 고체	66	431 (EtOH)
실시예 1-19	No. A-43	녹색 고체	89	463 (EtOH)
실시예 1-20	No. A-44	오렌지색 고체	61	441 (EtOH)
실시예 1-21	No. A-45	오렌지색 고체	68	508 (EtOH)
실시예 1-22	No. A-46	오렌지색 고체	68	488 (EtOH)
실시예 1-23	No. A-47	오렌지색 고체	88	508 (EtOH)
실시예 1-24	No. A-48	오렌지색 고체	100	487 (EtOH)
실시예 1-25	No. A-49	적갈색 고체	100	439 (EtOH)
실시예 1-26	No. A-50	황토색 고체	100	447 (EtOH)
실시예 1-27	No. A-51	오렌지색 고체	99	450 (MeOH)
실시예 1-28	No. A-52	주홍색 고체	100	502 (EtOH)
실시예 1-29	No. A-53	자홍색 고체	98	432 (EtOH)
실시예 1-30	No. A-54	주홍색 고체	100	468 (EtOH)
실시예 1-31	No. A-55	오렌지색 고체	97	452 (MeOH)
실시예 1-32	No. A-56	황색 고체	100	410 (EtOH)
실시예 1-33	No. A-57	녹색 고체	100	445 (EtOH)

[0161]

[0162]

[표 2a]

실시예	¹ H NMR
1-1 (CDCl ₃)	8.52 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.17 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.50 (dd, 1H), 7.44-7.40 (m, 2H), 7.30 (s, 1H), 7.28 (d, 1H), 6.34 (br, 1H), 4.39 (q, 2H), 3.41 (q, 2H), 2.84 (t, 2H), 2.36 (t, 2H), 1.72-1.58 (m, 6H), 1.46 (t, 3H), 1.40-1.26 (m, 18H), 0.90 (t, 3H)
1-2 (CDCl ₃)	8.51 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.17 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.51 (dd, 1H), 7.44-7.28 (m, 4H), 6.29 (br, 1H), 4.39 (q, 2H), 3.41 (q, 2H), 2.83 (t, 2H), 2.36 (t, 2H), 1.72-1.58 (m, 6H), 1.47 (t, 3H), 1.41-1.30 (m, 12H), 0.90 (t, 3H)
1-3 (CDCl ₃)	8.42 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 8.07 (d, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.43 (dd, 1H), 7.32 (dd, 1H), 7.30-7.18 (m, 3H), 6.49 (br, 1H), 4.23 (q, 2H), 4.18-3.90 (m, 4H), 3.33 (t, 2H), 2.74 (t, 2H), 2.24 (t, 2H), 1.65-1.48 (m, 6H), 1.40-1.19 (m, 21H), 0.84 (t, 3H)
1-4 (CDCl ₃)	8.35 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.17-8.13 (m, 3H), 7.72 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.35-7.25 (m, 6H), 4.33 (q, 2H), 3.89 (t, 2H), 2.81 (t, 2H), 2.34 (t, 2H), 1.69-1.22 (m, 36H), 0.92 (t, 3H)
1-5 (DMSO-d)	8.44 (s, 1H), 8.29 (br, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.46 (dd, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.20 (d, 1H), 7.19 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 4.43 (q, 2H), 3.18 (t, 2H), 2.81-2.70 (m, 8H), 2.16 (t, 2H), 1.71-1.53 (m, 8H), 1.49-1.45 (m, 4H), 1.19-1.38 (m, 36H), 0.84 (t, 12H)
1-6 (CDCl ₃)	8.17 (s, 1H), 7.77 (d, 2H), 7.33 (dd, 4H), 7.16 (m, 6H), 6.96 (m, 2H), 6.34 (t, 1H), 3.40 (q, 2H), 2.35 (t, 4H), 1.59 (m, 4H), 1.29 (m, 12H)
1-7 (MeOH-d)	7.92 (d, 2H), 7.88 (d, 2H), 7.82 (d, 2H), 6.93 (d, 2H), 3.39 (t, 2H), 3.17 (s, 6H), 2.26 (t, 2H), 1.66-1.56 (m, 4H), 1.43-1.27 (m, 12H)
1-8 (CDCl ₃)	7.69 (s, 1H), 7.41-7.27 (m, 13H), 7.04 (d, 2H), 6.94-6.91 (m, 2H), 5.93 (t, 1H), 4.85 (t, 1H), 4.72 (s, 2H), 4.06 (t, 2H), 3.83 (t, 1H), 3.30 (q, 2H), 2.35 (t, 2H), 1.86-1.28 (m, 33H), 0.88 (t, 3H)
1-9 (CDCl ₃)	8.85 (d, 2H), 8.84 (d, 4H), 8.77 (d, 2H), 8.28 (d, 2H), 8.21-8.17 (m, 6H), 8.13 (d, 2H), 7.80-7.70 (m, 10H), 6.44 (br, 1H), 3.60 (q, 2H), 2.35 (t, 2H), 1.79-1.60 (m, 4H), 1.45-1.32 (m, 12H)
1-10 (MeOH-d)	8.25 (s, 1H), 8.23 (s, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.42 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 7.36 (s, 1H), 3.39-3.30 (m, 6H), 2.25 (t, 2H), 1.84 (t, 2H), 1.77 (t, 2H), 1.62-1.54 (m, 4H), 1.37-1.28 (m, 24H)
1-11 (CDCl ₃)	8.51 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.61-7.57 (m, 2H), 7.50 (dd, 1H), 7.45-7.39 (m, 4H), 7.32-7.27 (m, 2H), 6.69 (br, 1H), 6.34 (br, 1H), 4.38 (q, 2H), 3.59 (s, 9H), 3.42 (t, 2H), 2.80 (t, 2H), 2.35 (t, 2H), 1.75-1.58 (m, 6H), 1.49-1.29 (m, 21H), 0.89 (t, 3H)

하기 표 2b에 계속 됨

[0163]

[0164]

[표 2b]

1-12 (CDC1 ₃)	8.50 (s, 1H), 8.39 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.63-7.38 (m, 8H), 7.25 (d, 1H), 6.29 (br, 1H), 4.36 (q, 2H), 3.85 (q, 6H), 3.42 (t, 2H), 2.81 (t, 2H), 2.35 (t, 2H), 1.75-1.59 (m, 8H), 1.49-1.20 (m, 25H), 0.87 (t, 3H)
1-13 (CDC1 ₃)	7.40-7.20 (m, 21H), 7.04 (q, 4H), 6.94 (s, 2H), 4.90 (s, 2H), 4.80 (t, 1H), 4.10 (t, 1H), 3.80 (m, 14H), 2.30 (t, 2H), 2.20-1.00 (m, 42H)
1-14 (CDC1 ₃)	8.51 (d, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.49-7.39 (m, 6H), 7.31 (t, 1H), 7.25 (t, 1H), 7.16 (d, 1H), 4.10 (t, 2H), 2.33 (t, 2H), 1.87 (quin, 2H), 1.71 (s, 6H), 1.63-1.51 (m, 4H), 1.38-1.28 (m, 10H)
1-15 (CDC1 ₃)	8.43 (t, 1H), 7.41-7.37 (m, 4H), 7.26-7.11 (m, 6H), 4.22 (t, 4H), 2.32 (t, 4H), 1.86 (quin, 4H), 1.72 (s, 12H), 1.66-1.53 (m, 8H), 1.35-1.26 (m, 20H)
1-16 (CDC1 ₃)	8.61 (d, 1H), 8.48 (d, 1H), 7.82 (d, 1H), 7.61-7.53 (m, 6H), 7.36 (d, 1H), 7.28 (dd, 1H), 4.81 (t, 2H), 2.34 (t, 2H), 1.98 (tt, 2H), 1.90 (s, 6H), 1.61-1.45 (m, 4H), 1.40-1.21 (m, 10H)
1-17 (DMSO-d6)	8.54 (s, 1H), 8.32 (t, 1H), 8.21 (t, 1H), 7.73 (d, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.49 (s, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.61 (s, 1H), 4.05 (d, 4H), 3.46 (q, 4H), 3.18 (q, 2H), 2.79 (t, 2H), 2.24 (t, 2H), 1.64-1.57 (m, 2H), 1.52-1.44 (m, 4H), 1.29 (quin, 8H), 1.14 (t, 6H), 0.85 (t, 3H)
1-18 (MeOH-d4)	8.41 (s, 1H), 8.34 (s, 1H), 8.14 (d, 1H), 7.77 (d, 1H), 7.52-7.43 (m, 4H), 7.23 (t, 1H), 4.41 (q, 2H), 4.43 (s, 2H), 4.00 (s, 2H), 3.32 (t, 2H), 2.82 (t, 2H), 2.39 (t, 2H), 1.72-1.55 (m, 6H), 1.46-1.30 (m, 11H), 0.90 (t, 3H)
1-19 (CDC1 ₃)	8.47 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.25 (t, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.62 (t, 1H), 4.37 (q, 2H), 4.24 (s, 4H), 3.42 (q, 2H), 2.87 (t, 2H), 2.81 (t, 2H), 2.38 (t, 2H), 1.80-1.69 (m, 4H), 1.69-1.53 (m, 4H), 1.53-1.27 (m, 17H), 0.91 (t, 6H)
1-20 (CDC1 ₃)	8.00 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.31-7.17 (m, 12H), 6.93-6.72 (m, 8H), 4.70 (t, 1H), 4.16 (s, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.66 (t, 1H), 3.29 (q, 2H), 2.29 (t, 2H), 1.94-1.31 (m, 13H)
1-19 (CDC1 ₃)	8.47 (s, 1H), 8.30 (s, 1H), 8.13 (d, 1H), 7.70 (d, 1H), 7.49 (t, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.25 (t, 1H), 7.21 (s, 1H), 7.09 (s, 1H), 6.62 (t, 1H), 4.37 (q, 2H), 4.24 (s, 4H), 3.42 (q, 2H), 2.87 (t, 2H), 2.81 (t, 2H), 2.38 (t, 2H), 1.80-1.69 (m, 4H), 1.69-1.53 (m, 4H), 1.53-1.27 (m, 17H), 0.91 (t, 6H)
1-20 (CDC1 ₃)	8.00 (s, 1H), 7.71 (s, 1H), 7.46 (d, 1H), 7.31-7.17 (m, 12H), 6.93-6.72 (m, 8H), 4.70 (t, 1H), 4.16 (s, 2H), 4.10 (s, 2H), 3.66 (t, 1H), 3.29 (q, 2H), 2.29 (t, 2H), 1.94-1.31 (m, 13H)
1-21 (MeOH-d4)	8.21 (d, 2H), 7.69 (s, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.40 (s, 1H), 7.50 (s, 2H), 4.07 (d, 4H), 3.59-3.28 (m, 6H), 2.36 (t, 2H), 1.84 (t, 2H), 1.76 (t, 2H), 1.67-1.56 (m, 10H), 1.40-1.28 (m, 6H)

하기 표 2c에 계속 됨

[0165]

[0166]

[표 2c]

1-22 (MeOH-d4)	8.61(s, 1H), 8.28(s, 1H), 8.20(t, 1H), 7.83(q, 2H), 7.56(d, 1H), 6.80(d, 1H), 6.64(s, 1H), 4.15(s, 2H), 3.95(s, 2H), 3.47(q, 4H), 3.18(q, 2H), 2.24(t, 2.05), 1.49(m, 4H), 1.27(m, 2H), 1.15(t, 6H)
1-23 (MeOH-d4)	8.23(s, 1H), 8.16(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.60(s, 1H), 7.37(s, 1H), 7.36(s, 1H), 7.33(s, 1H), 4.20(s, 4H), 3.42-3.30(m, 8H), 1.86-1.70(m, 4H), 1.70-1.50(m, 4H), 1.30(s, 6H)
1-24 (MeOH-d4)	8.41(s, 1H), 8.35(s, 1H), 8.17(s, 1H), 7.89(s, 1H), 7.75(d, 1H), 7.57(d, 1H), 7.46-7.41(m, 3H), 7.22(t, 1H), 4.45-4.09(m, 12H), 3.86(s, 4H), 3.30(t, 2H), 2.81(t, 2H), 2.32(m, 2H), 1.67-1.64(m, 6H), 1.39-1.35(m, 11H), 0.90(t, 3H)
1-25 (CDCl ₃)	7.89(d, 1H), 7.18(m, 2H), 7.05(t, 1H), 6.83(d, 1H), 5.20(d, 1H), 4.76(s, 2H), 4.23(s, 2H), 4.16(s, 2H), 3.73(t, 2H), 3.21(q, 2H), 2.36(t, 2H), 1.8-1.2(m, 15H), 1.04(d, 6H)
1-26 (MeOH-d4)	8.59(d, 1H), 8.15(d, 1H), 7.89(m, 2H), 7.54(t, 1H), 7.46(d, 1H), 7.37(t, 1H), 7.20(t, 1H), 5.92(d, 1H), 4.33(t, 2H), 3.84(s, 4H), 3.01(q, 2H), 2.66(t, 2H), 1.95(ts, 8H), 1.4-0.9(m, 6H)
1-27 (DMSO-d6)	8.65(s, 1H), 8.33(s, 1H), 8.30(d, 1H), 7.86(d, 1H), 7.74(s, 1H), 7.73(d, 1H), 7.66(d, 1H), 7.50(t, 1H), 7.34(s, 1H), 7.26(d, 1H), 7.20(d, 1H), 6.91(d, 1H), 4.48(q, 2H), 3.92(t, 4H), 2.86(t, 2H), 2.16(m, 4H), 1.69(m, 6H), 1.50-1.20(m, 39H), 0.85(t, 3H)
1-28 (CDCl ₃)	7.95(d, 1H), 7.29(m, 2H), 7.10(t, 1H), 6.88(d, 1H), 6.43(t, 1H), 5.25(d, 1H), 4.79(s, 2H), 4.21(ss, 4H), 3.76(t, 2H), 3.26(q, 2H), 2.34(t, 2H), 1.8-1.2(m, 27H), 1.07(d, 6H)
1-29 (MeOH-d4)	7.98(s, 1H), 7.80(d, 1H), 7.74(s, 1H), 7.19(t, 1H), 7.10(d, 1H), 7.1-6.9(m, 3H), 4.25(s, 2H), 4.11(s, 2H), 3.97(t, 2H), 2.38(t, 2H), 1.78(m, 2H), 1.62(m, 4H), 1.43(m, 4H), 1.30(m, 4H), 0.86(t, 3H)
1-30 (CDCl ₃)	8.31(s, 1H), 7.62(d, 1H), 7.45(m, 6H), 7.24(m, 3H), 7.12(m, 6H), 6.66(t, 1H), 6.54(sd, 4H), 4.22(ss, 4H), 3.96(m, 8H), 3.38(q, 2H), 2.37(t, 2H), 1.9-1.2(m, 22H), 0.98(t, 6H), 0.91(t, 6H)
1-31 (MeOH-d4)	8.38(s, 2H), 8.11(d, 2H), 7.74(d, 2H), 7.50-7.40(m, 4H), 7.31(s, 1H), 7.21(t, 1H), 7.07(d, 1H), 6.83(d, 1H), 4.35(d, 2H), 4.23(s, 4H), 4.12(s, 4H), 3.95(t, 2H), 3.89(t, 2H), 2.80(t, 2H), 2.32(q, 4H), 1.80-1.20(m, 35H), 0.89(t, 3H)
1-32 (MeOH-d4)	7.95(s, 1H), 7.85(d, 2H), 6.77(d, 2H), 4.25(s, 2H), 4.11(s, 2H), 3.47(q, 4H), 3.30(q, 2H), 2.37(t, 2H), 1.61(m, 4H), 1.39(m, 2H), 1.18(t, 6H)
1-33 (DMSO-d6)	8.14(s, 1H), 7.89(d, 1H), 7.51(d, 2H), 7.34(d, 1H), 6.89(t, 1H), 6.74(d, 2H), 4.16(s, 2H), 3.95(s, 2H), 3.14(q, 2H), 3.01(s, 6H), 2.24(t, 2H), 1.47(m, 4H), 1.25(m, 2H)

[0167]

[0168]

[표 3a]

< I R - A T R >

실시예	IR / cm ⁻¹
1-1	3291, 3049, 2922, 2852, 2217, 2216, 1725, 1624, 1596, 1533, 1488, 1480, 1420, 1381, 1325, 1272, 1187, 1156, 1124, 1088, 1060
1-2	3342, 2923, 2853, 2205, 1711, 1636, 1597, 1565, 1527, 1490, 1421, 1380, 1331, 1231, 1198, 1152, 1124, 1088, 1023
1-3	3338, 2920, 2850, 2201, 1705, 1671, 1603, 1576, 1515, 1427, 1388, 1303, 1217, 1111, 1053
1-5	3220, 2920, 2850, 2201, 1734, 1647, 1598, 1567, 1521, 1490, 1450, 1412, 1378, 1330, 1273, 1231, 1204, 1151, 1021
1-6	3340, 2924, 2852, 2204, 1707, 1659, 1573, 1524, 1504, 1489, 1431, 1333, 1312, 1269, 1217, 1189, 1178, 1074, 1046, 1027
1-7	3343, 2915, 2848, 1732, 1696, 1628, 1598, 1521, 1466, 1429, 1362, 1269, 1173, 1134
1-8	3263, 2921, 2851, 1703, 1673, 1563, 1531, 1507, 1482, 1452, 1424, 1361, 1304, 1262, 1162, 1123, 1027
1-9	3315, 2920, 2849, 1703, 1606, 1540, 1471, 1439, 1348, 1301, 1212, 1174, 1151, 1109, 1070, 1031
1-10	3338, 2920, 2850, 2201, 1705, 1670, 1575, 1516, 1427, 1389, 1350, 1331, 1302, 1270, 1218, 1112, 1052
1-11	3316, 2923, 2852, 2200, 1659, 1570, 1517, 1490, 1469, 1422, 1381, 1346, 1276, 1232, 1131, 1087
1-13	3322, 2921, 2851, 1673, 1577, 1532, 1507, 1482, 1360, 1305, 1264, 1028
1-14	2922, 2851, 1074, 1628, 1585, 1544, 1482, 1465, 1406, 1369, 1321, 1301, 1258, 1177, 1118, 1050, 1019
1-15	2922, 2850, 1705, 1550, 1477, 1453, 1419, 1368, 1345, 1240, 1154, 1133, 1101, 1039, 1015
1-16	2921, 2850, 1719, 1578, 1535, 1497, 1464, 1399, 1350, 1335, 1294, 1173, 1095, 1047, 1016
1-17	3317, 2925, 2209, 1739, 1706, 1616, 1590, 1542, 1527, 1512, 1490, 1414, 1396, 1350, 1256, 1229, 1213, 1180, 1157, 1131, 1077
1-18	2926, 2856, 2201, 1731, 1625, 1565, 1528, 1489, 1470, 1420, 1381, 1345, 1231, 1153, 1132, 1087, 1059, 1023
1-19	2925, 2855, 2198, 1732, 1627, 1568, 1528, 1489, 1465, 1446, 1417, 1345, 1298, 1231, 1087, 1058
1-20	2931, 2202, 1641, 1564, 1506, 1483, 1452, 1424, 1383, 1323, 1286, 1264, 1233, 1181, 1137, 1105
1-21	2931, 2206, 1576, 1529, 1429, 1390, 1288, 1201, 1127, 1063
1-22	3301, 2939, 2221, 1705, 1658, 1612, 1585, 1556, 1536, 1512, 1501, 1451, 1429, 1411, 1354, 1264, 1237, 1209, 1181, 1131, 1108, 1081, 1054, 1014
1-23	3371, 2939, 2361, 1736, 1666, 1643, 1580, 1511, 1428, 1363, 1331, 1302, 1269, 1236, 1218, 1155, 1134, 1057, 1039
1-24	2925, 2856, 1731, 1632, 1567, 1527, 1483, 1420, 1349, 1298, 1188, 1130

하기 표 3b에 계속 됨

[0169]

[0170]

[표 3b]

1-25	2928, 1731, 1639, 1527, 1485, 1456, 1404, 1382, 1320, 1174, 1135, 1115, 1048, 1016
1-26	2928, 2197, 1645, 1539, 1515, 1466, 1442, 1366, 1294, 1237, 1181, 1132, 1015
1-27	3284, 2914, 2848, 2209, 1701, 1650, 1627, 1599, 1564, 1531, 1511, 1490, 1470, 1422, 1351, 1330, 1298, 1276, 1233, 1172, 1154, 1125, 1062, 1018
1-28	2920, 2850, 2360, 2337, 1728, 1638, 1530, 1485, 1456, 1404, 1382, 1321, 1174, 1135, 1114, 1048, 1016
1-29	2926, 2855, 2207, 2167, 1735, 1635, 1587, 1568, 1528, 1494, 1462, 1404, 1367, 1286, 1242, 1206, 1174, 1041
1-30	2930, 2867, 1728, 1599, 1576, 1519, 1491, 1466, 1432, 1321, 1268, 1226, 1179, 1133, 1064, 1030, 1002
1-31	2921, 2851, 2207, 1729, 1599, 1568, 1526, 1509, 1489, 1469, 1421, 1383, 1331, 1223, 1125, 1023
1-32	2927, 2200, 1731, 1606, 1566, 1510, 1440, 1409, 1352, 1325, 1273, 1234, 1183, 1154, 1075, 1009
1-33	2931, 2207, 1729, 1633, 1591, 1519, 1408, 1368, 1287, 1226, 1155

[0171]

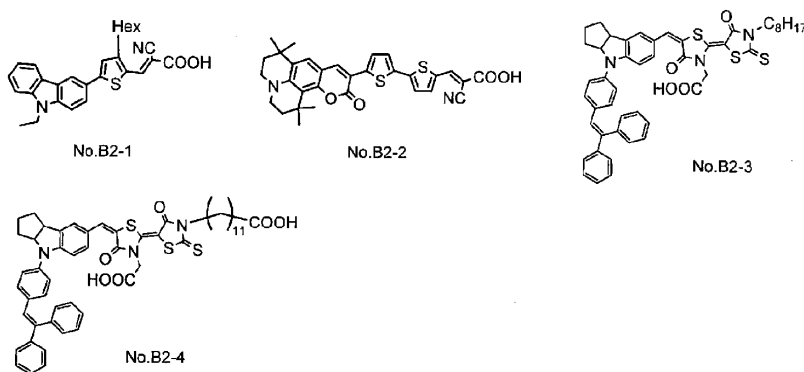
- [0172] <산화티탄 담체의 제조(도전성 기판(11))>
- [0173] 세로 2.0cm×가로 1.5cm×두께 1.1mm의 도전성 유리 기판(F-SnO₂)으로 이루어지는 도전성 기판(11)을 준비했다. 이어서, 도전성 기판(11)에, 세로 0.5cm×가로 0.5cm의 사각형을 둘러싸도록 두께 70 μ m의 마스크 테이프를 붙이고, 이 사각형의 부분에 금속 산화물 슬러리 3cm²를 동일한 두께가 되도록 도포하여 건조시켰다. 금속 산화물 슬러리는 10중량%가 되도록 산화티탄 분말(TiO₂, Solaronix사 제품 Ti-NanoxideD)을 물에 현탁한 것을 사용했다. 이어서, 도전성 기판(11) 위의 마스크 테이프를 벗겨서, 이 기판을 전기로에 의해 450℃에서 소성하여, 두께 약 5 μ m의 금속 산화물 반도체층(12)을 형성했다.
- [0174] <산화아연 담체(작용전극)의 제조(도전성 기판(11))>
- [0175] 상기 산화티탄 담체와 동일한 수법으로, 산화티탄 분말 대신에 산화아연 분말(평균 입경 20nm, 사카이사가쿠코 교사 제품 FINEX-50)을 금속 슬러리로 하여 제작한 산화아연을 담체로 하는 도전성 기판(11)을 형성했다.
- [0176] (실시예 2-1)
- [0177] <(B) 색소 단독의 전극>
- [0178] 화합물 No.B-1을 3×10⁻⁴ mol/dm³의 농도가 되도록 톨루엔에 용해시켜서 색소용액을 조제했다. 이어서, 산화아연을 담체로 하는 도전성 기판(11)을 상기의 색소용액에 침지하여 색소(13)를 담지시킨 작용전극(10)을 제작했다.
- [0179] <(A) 및 (B) 색소 병용의 전극>
- [0180] 화합물 No.A-1 및 화합물 No.B-1을 각각 3×10⁻⁴ mol/dm³의 농도가 되도록 톨루엔에 용해시켜서 색소용액을 조제했다. 이어서, 산화아연을 담체로 하는 도전성 기판(11)을 상기의 색소용액에 침지하여 색소(13)를 담지시킨 작용전극(10)을 제작했다.
- [0181] <광전 변환 소자의 제조 및 변환 효율 평가>
- [0182] 도 1에 나타내는 바와 같이, 제작한 작용전극(10)과, 도전성 기판(21)으로서 ITO전극(니시노다텐코우(주) 제품) 위에 흑연 미립자(도전층(22))를 코팅하여 제작한 대향전극(20)을, 스페이서(63 μ m)를 통하여 대향시켜서 그들 사이에 전해질 함유층(30)을 배치하여 이들을 클립으로 고정하고, 전해질 함유층(30)에 전해액[아세트니트릴에 대하여, 4-t-부틸피리딘(0.5mol/dm³), 요오드화리튬(0.5mol/dm³), 요오드(0.05mol/dm³)를 각각 소정의 농도가 되도록 혼합한 것]을 침투시켜서 광전 변환 소자를 제작했다. 셀 상부를 개구부 1cm²의 마스크로 덮고, AM-1.5G, 100mW/cm²의 솔라 시뮬레이터로 변환 효율(%)을 측정했다.
- [0183] (B) 색소 단독의 전극으로 사용한 경우의 변환 효율을 1로 하여, (A) 및 (B) 색소 병용의 전극을 사용한 경우의 변환 효율을 상대값으로서 산출했다. 산출한 수치가 높을수록 색소를 병용한 효과가 높고, 수치가 1보다 작을 경우 병용에 의해 변환 효율이 저하되고 있는 것을 나타낸다. 결과를 [표 4]에 나타낸다.
- [0184] (실시예 2-2-2-36 및 비교예 1-6)
- [0185] 실시예 2-1과 동일한 수법으로, [표 4]의 색소 및 담체(금속 산화물 반도체)에 따라 변환 효율을 평가했다. 비교예에서는 (A) 색소 대신에 [표 4] 중의 (B2)의 색소를 사용해서 동일하게 평가했다. 한편, (B2)에서 열거하고 있는 색소는 본래 (B)로 분류되는 색소이며, 비교예는 (B)로부터 선택되는 색소를 2종 사용한 예이다. 본 발명과의 차이를 명확하게 하기 위해서, (B) 단독의 변환 효율을 기준으로 한 실시예와 동일한 평가를 실시했다.

[0186]

[표 4]

	담체	(A) 색소	(B) 색소	(B2) 색소	상대값
실시예 2-1	ZnO	A-1	B-1	-	1.36
실시예 2-2	ZnO	A-2	B-1	-	1.54
실시예 2-3	ZnO	A-4	B-1	-	1.16
실시예 2-4	ZnO	A-6	B-1	-	1.14
실시예 2-5	ZnO	A-7	B-1	-	1.41
실시예 2-6	ZnO	A-8	B-1	-	1.99
실시예 2-7	ZnO	A-10	B-1	-	2.52
실시예 2-8	ZnO	A-13	B-1	-	1.16
실시예 2-9	ZnO	A-14	B-1	-	1.25
실시예 2-10	ZnO	A-15	B-1	-	1.20
실시예 2-11	ZnO	A-1	B-2	-	1.09
실시예 2-12	ZnO	A-41	B-4	-	2.20
실시예 2-13	ZnO	A-42	B-1	-	1.43
실시예 2-14	ZnO	A-42	B-4	-	1.35
실시예 2-15	ZnO	A-42	B-13	-	1.16
실시예 2-16	ZnO	A-45	B-1	-	1.46
실시예 2-17	ZnO	A-46	B-4	-	1.62
실시예 2-18	ZnO	A-46	B-13	-	1.16
실시예 2-19	ZnO	A-47	B-4	-	1.09
실시예 2-20	TiO2	A-1	B-3	-	1.08
실시예 2-21	TiO2	A-3	B-3	-	1.16
실시예 2-22	TiO2	A-42	B-8	-	1.29
실시예 2-23	TiO2	A-43	B-8	-	1.16
실시예 2-24	TiO2	A-42	B-3	-	1.67
실시예 2-25	TiO2	A-43	B-3	-	1.64
실시예 2-26	TiO2	A-43	B-15	-	1.20
실시예 2-27	TiO2	A-44	B-4	-	1.09
실시예 2-28	TiO2	A-44	B-13	-	1.22
실시예 2-29	TiO2	A-48	B-13	-	1.10
실시예 2-30	TiO2	A-49	B-13	-	1.24
실시예 2-31	TiO2	A-51	B-13	-	1.45
실시예 2-32	TiO2	A-54	B-13	-	1.10
실시예 2-33	TiO2	A-55	B-13	-	1.27
실시예 2-34	TiO2	A-56	B-13	-	1.12
실시예 2-35	TiO2	A-57	B-13	-	1.13
실시예 2-36	TiO2	A-96	B-13	-	1.06
비교예 1	ZnO	-	B-1	B2-1	0.91
비교예 2	ZnO	-	B-1	B2-2	0.96
비교예 3	ZnO	-	B-1	B2-3	1.02
비교예 4	ZnO	-	B-1	B2-4	1.00
비교예 5	TiO2	-	B-3	B2-1	0.72
비교예 6	TiO2	-	B-3	B2-3	1.01

[0187]



[0188]

[0189]

실시예 2-1~2-36으로부터, 본 발명의 담지체는 (A) 및 (B) 증감 색소를 병용함으로써 변환 효율이 향상되는 것이 명백하며, 비교예 1~6과 같이 (B) 증감 색소로부터 2종을 선택하는 것으로는 병용의 효과가 얻어지지 않는 것은 명백하다.

[0190]

(실시예 3-1~3-3)

[0191]

전해액을 코발트계 전해액[아세토니트릴에 대하여, 2가의 코발트 착체 ($[\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)_2]$, $0.22\text{mol}/\text{dm}^3$), 3가의

코발트 착체($[Co(bpy)_3](PF_6)_3$, $0.22mol/dm^3$), 과염소산 리튬($0.1mol/dm^3$)을, 각각 소정의 농도가 되도록 혼합한 것으로 변경한 것 이외에는 실시예 2-1과 동일한 수법으로, [표 5]의 색소 및 담체(금속 산화물 반도체)에 따라 변환 효율을 평가했다.

[표 5]

	담체	(A) 색소	(B) 색소	상대값
실시예 3-1	ZnO	A-42	B-13	2.71
실시예 3-2	ZnO	A-42	B-17	1.59
실시예 3-3	TiO ₂	A-42	B-13	1.50

실시예 3-1-3-3으로부터, 본 발명의 담지체는 전해액과 관계없이 뛰어난 효과를 나타내는 것이 명백하다.

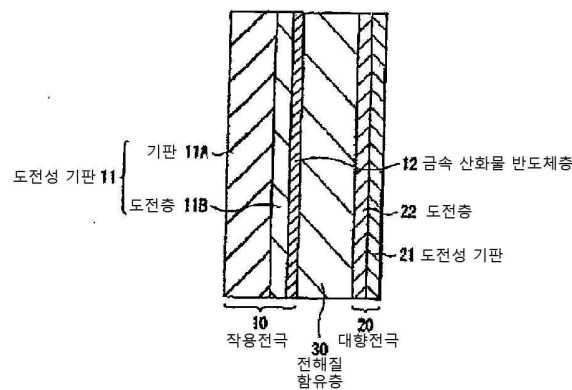
이상의 결과로부터, 본 발명의 담지체는 광전 변환 소자용의 전극으로서 사용한 경우, 높은 변환 효율을 나타내는 것이 명백하기 때문에 유용한 것이다.

부호의 설명

- 10: 작용전극
- 11: 도전성 기판
- 11A: 기판
- 11B: 도전층
- 12: 금속 산화물 반도체층
- 12A: 치밀층
- 12B: 다공질층
- 13: 색소
- 20: 대향전극
- 21: 도전성 기판
- 22: 도전층
- 30: 전해질 함유층

도면

도면1



도면2

