

(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
2014年3月27日(27.03.2014)



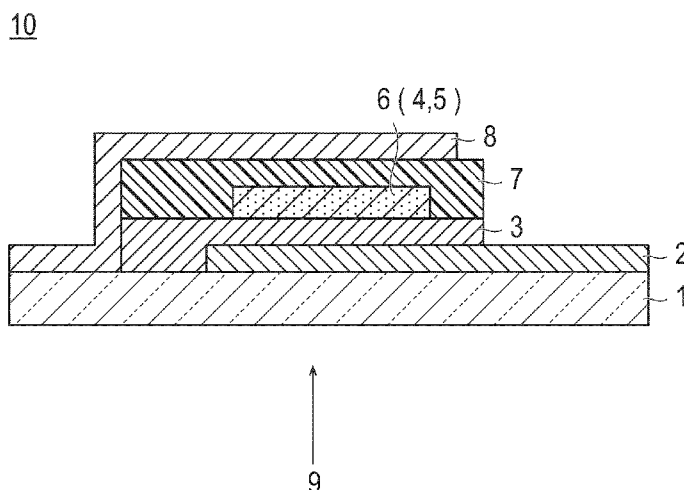
(10) 国際公開番号
WO 2014/046145 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) C09B 23/00 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) C09B 57/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075194
- (22) 国際出願日: 2013年9月18日(18.09.2013)
- (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 2012-209702 2012年9月24日(24.09.2012) JP
特願 2013-025881 2013年2月13日(13.02.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石川 貴之 (ISHIKAWA, Takayuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 磯部 和也 (ISOBE, Kazuya); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1番地9 ダイアパレス二番町 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, 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, SA, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To provide: a photoelectric conversion element which has excellent photoelectric conversion efficiency and stability of photoelectric conversion function; a method for manufacturing this photoelectric conversion element; and a solar cell which uses this photoelectric conversion element. [Solution] A photoelectric conversion element which comprises a substrate, a first electrode, a photoelectric conversion layer that contains a semiconductor and a sensitizing dye, a hole transport layer comprising a conductive polymer, and a second electrode. This photoelectric conversion element is characterized in that the hole transport layer is formed by bringing the photoelectric conversion layer into contact with a solution, which contains a conductive polymer precursor and an oxidant at a ratio satisfying $0.1 < [Ox]/[M]$ (wherein [Ox] represents the molar concentration of the oxidant and [M] represents the molar concentration of the conductive polymer precursor), and then irradiating the photoelectric conversion layer with light.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/046145 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】光電変換効率および光電変換機能の安定性に優れる光電変換素子、該光電変換素子の製造方法ならびに該光電変換素子を用いてなる太陽電池を提供する。【解決手段】基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子において、前記正孔輸送層は、前記光電変換層を、導電性高分子前駆体と酸化剤とを、 $0 < [Ox]/[M] < 1$ ($[Ox]$ =酸化剤のモル濃度； $[M]$ =導電性高分子前駆体のモル濃度)の割合で含有する溶液に接触させた後、光を照射することによって形成されることを特徴とする光電変換素子。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子および該光電変換素子を用いて構成した太陽電池、ならびにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化問題を解決する手段として、化石燃料を使用することなく再生可能エネルギーの一つである太陽エネルギーを使用する太陽光発電技術が注目されている。当該太陽光発電技術のなかでも、色素増感型太陽電池は、クロロフィル色素が行う光誘起電子移動と同様のメカニズムで発電するため、安価で高性能なルーフ・トップ型の次世代を担う太陽電池の一つとして脚光を浴びている。

[0003] このような色素増感型太陽電池の一般的な構成は、基板、第一電極、増感色素が担持された半導体層（光電変換層）、正孔輸送層、および第二電極が順次積層されたものである。例えば、色素増感型太陽電池の技術としては特許文献1が挙げられる。当該特許文献1では、フッ素ドーピングした酸化スズを被覆した透明導電性ガラス板上に白金を担持した第二電極を電解用対向電極とし、当該電極面の中心部分に所定の大きさの白金部を残し、他の部分をイミド系樹脂のテープでマスクした後、アニリン、硼フッ化水素酸を含む酸性水溶液に浸し、所定の電流密度で通電することにより、対向電極上にアニリン電解重合膜を成膜した光電変換素子やその製造方法、およびこのアニリン電解重合膜に液状電解質を含浸した光電変換素子やその製造方法が開示されている。

[0004] また、上記特許文献1のように電解液を使用する場合は、電解液の漏洩や枯渇が起こる虞があるために、正孔輸送層として固体電解質を用いた技術がある。当該技術の一例である特許文献2では、光電変換層であるメソポーラス二酸化チタン多孔質層を、ピロールおよびLiClO₄を溶解したアセトニ

トリル溶液に浸漬し、保持電圧を250 mV、対電極を白金、参照電極をAg / Ag⁺とし、光照射して、重合電荷量が所定値になるまで電圧を保持すること、および正孔輸送層としてのポリピロール層を前記光電変換層表面に形成した光電変換素子やその製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2005/078853号

特許文献2：特開2003-142168号公報

発明の概要

[0006] 上記色素増感型太陽電池における正孔輸送層は、特許文献1では電解重合により形成しており、特許文献2では光電解重合（光電気化学的酸化重合）で形成している。一般に電解重合法は、導電性高分子を合成する方法の一つとしてよく採用されるものであり、モノマーと支持電解質とが溶解した溶液に電極対を浸して電圧を印加すると、モノマーが電極表面で酸化または還元されることにより重合体を形成する方法である。この際、電気化学的ドーピングにより電極上で溶液中の対向イオンを取り込むことができるためpn制御が行えるという観点からも色素増感型太陽電池の分野では正孔輸送層の形成方法に電解重合を採用している。

[0007] しかしながら、光電解重合などの電解重合による正孔輸送層を形成するには、重合に時間がかかるだけでなく、重合量も少ない。上記特許文献1のように、対向電極である第二電極上に正孔輸送層の基材となるアニリン膜を電解重合した後、色素含有半導体膜及び透明導電膜付き基板と張り合わせる方法では、十分に色素をアニリン膜で被覆することができないという問題がある。また、上記特許文献2のように光電変換層に直接ポリピロール層を形成する方法では、モノマー溶液が光電変換層であるメソポーラス内に完全に浸透しづらく、色素を覆うだけの十分な量のポリピロール層を形成することができないという問題がある。

[0008] さらに、光電解重合などの電解重合による正孔輸送層を形成する場合、上

述したように電圧を印加する必要があるが、特許文献2のように光電変換層に直接ポリピロール層を形成する方法では、色素を酸化（劣化）させないように低い電圧下で重合を行う必要がある。しかしながら、低い電位で正孔輸送層を構成する高分子の重合を行うと、当該高分子の析出と共に電圧降下が起きるため、電極表面にモノマーを酸化・還元させるのに十分な電位がかからず色素の周りに十分な量の高分子を生成させることが困難であるという問題がある。

[0009] また、光電解重合では、このようにより低い電位で重合をする必要があったが、そのため重合に時間がかかり、生産性の低いという問題もある。加えて、光電変換素子の大面積化を考えた場合には、FTO等の電極自体の抵抗の高さのため、光電解重合では均一に電位をかけることが困難であり、光電変換素子全体へ均一に正孔輸送層を形成することが困難であったため、光電変換素子の光耐久性が低いという問題もある。

[0010] そこで、かかる問題点を改善すべく、本発明者らは均一に形成された正孔輸送層を備えた光電変換素子、該光電変換素子の製造方法および太陽電池を提供することを目的とする。

[0011] 本発明は、基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子において、前記正孔輸送層は、酸化剤存在下で前記光電変換層と導電性高分子前駆体とを接触した後、前記増感色素に光を照射することによって前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成したことを特徴とする光電変換素子により上記目的を達成できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本願発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図である。図1中、1は基板を；2は第一電極を；3はバッファ層を；4は増感色素を；5は半導体を；6は光電変換層を；7は正孔輸送層を；8は第二電極を；9は太陽光の入射方向を；および10は光電変換素子を、それぞれ、表す。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の好ましい形態を説明する。

[0014] 本発明の第一は、基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子において、前記正孔輸送層は、酸化剤存在下で前記光電変換層と導電性高分子前駆体とを接触した後、前記増感色素に光を照射することによって前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成したことを特徴とする光電変換素子である。上記構成をとることにより、本発明に係る光電変換素子は、導電性高分子前駆体及び酸化剤を含む溶液と光電変換層とを接触させた後光化学重合により正孔輸送層を形成しているため、従来の（光）電解重合で形成した正孔輸送層に比べ均一な正孔輸送層を備えており、耐久性の高い素子が作製できる。ここで、前記導電性高分子前駆体および酸化剤は、下記数式（1）：

[0015] [数1]

$$0.1 < [O_x] / [M] \quad (1)$$

[0016] 上記数式（1）中、 $[O_x]$ は、酸化剤のモル濃度であり； $[M]$ は、導電性高分子前駆体のモル濃度である、
の割合で接触させることが好ましい。

[0017] 上記したように、従来では、光電解重合などの電解重合によって正孔輸送層を形成していたが、均一な重合膜が得られにくく、光電変換素子の光耐久性に課題があった。また、従来、酸化剤及び光増感剤を用いた酸化重合性モノマーの光化学重合も知られている（例えば、特開平1-123228号公報、特開2009-16582号公報）。しかしながら、この重合法では、モノマーに対する酸化剤のモル比が小さく反応性が悪いため、光電変換素子、特に色素増感太陽電池用の光電変換素子に求められる十分な膜を形成することが困難であり、光電変換素子の光耐久性が低いという課題があった。

[0018] これに対して、本発明では、光照射により増感色素が励起され、励起された電子は酸化剤（例えば、過酸化水素）により消費される。これにより、増感色素はカチオン状態となり、カチオン状態の増感色素は導電性高分子前駆

体より電子を抜き取り、導電性高分子前駆体がカチオン状態となる。カチオン状態となった導電性高分子前駆体は、それがトリガーとなることで重合が開始される。ここで、本発明によるように、酸化剤が導電性高分子前駆体に対して高濃度で存在するような割合で酸化剤と導電性高分子前駆体とを混合することによって、カチオン状態の増感色素が効率よく導電性高分子前駆体から電子を抜き取るため、カチオン状態となった導電性高分子前駆体をトリガーとして重合をより速やかに開始することができる。以上のプロセスは電解重合のプロセスに比べ非常に早く進行するため重合時間を短くする事が可能であり、製造プロセスの簡略に非常に有利である。また、以上のプロセスは、大面積の正孔輸送層をも容易に形成することが可能である。

[0019] また、本発明によると、増感色素が重合開始剤としての作用を奏しながら重合を進行して、導電性高分子を含む正孔輸送層を形成するため、外部電圧や溶媒和などの原因で増感色素が光電変換層から剥離しにくく、光電変換効率の優れた光電変換素子、および太陽電池が提供できる。

[0020] また、当該光電変換素子の製造方法は、基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層ならびに第二電極を有する光電変換素子の製造方法において、前記第一電極を表面に備えた基板上に前記光電変換層を形成する工程（１）と、酸化剤存在下において前記光電変換層に導電性高分子前駆体を接触する工程（２）と、前記酸化剤存在下において前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合して正孔輸送層を形成する工程（３）と、前記正孔輸送層上に第二電極を形成する工程（４）と、を有する。ここで、前記工程（２）において、前記導電性高分子前駆体および酸化剤は、下記数式（１）：

[0021] [数2]

$$0.1 < [Ox] / [M] \quad (1)$$

[0022] 上記数式（１）中、 $[Ox]$ は、酸化剤のモル濃度であり； $[M]$ は、導電性高分子前駆体のモル濃度である、

の割合で接触させることが好ましい。また、工程（３）において、正孔輸送

層は、増感色素を担持した半導体からなる光電変換層に侵入し、且つ、その上に存在し、該正孔輸送層の上に第二電極が付着していることが好ましい。そのため、後述するように当該半導体層は多孔質体であることが好ましい。また、第一電極および第二電極に端子を付けて電流を取り出すことができる。

[0023] {光電変換素子}

本発明に係る光電変換素子の好ましい構成について、図1を参照しながら説明する。図1は、本願発明の光電変換素子の一例を示す模式断面図である。図1に示すように、光電変換素子10は、基板1、第一電極2、バッファ層3、光電変換層6、正孔輸送層7および対極である第二電極8により構成されている。ここで、光電変換層6は、半導体5および増感色素4を含有する。図1に示されるように、第一電極2と光電変換層6との間には、短絡防止、封止などの目的で、必要によりバッファ層3を形成してもよい。なお、図1中では、太陽光は、図下方の矢印9の方向から入っているが、本願発明は当該形態に限定されず、図上方から太陽光が入射してもよい。

[0024] 本願発明に係る光電変換素子は、基板、第一電極、光電変換層、正孔輸送層および対極である第二電極が必須の構成要素として順次積層された構造であり、必要により基板と第一電極との間にバッファ層、および／または第二電極の表面にバッファ層を形成してもよい。以下、本発明に係る光電変換素子の各構成要素および本発明に係る光電変換素子の製造方法について説明する。

[0025] 「基板」

本発明に係る基板は、光入射方向の側に設けられ、光電変換素子の光電変換効率の観点から、透明基板が好ましく、表面に第一電極が形成された透明導電性基板がより好ましく、光透過率が10%以上であることがさらに好ましく、更により好ましくは50%以上であり、特に80%~100%であることが好ましい。

[0026] 当該光透過率とは、JIS K 7361-1:1997 (ISO 13

468-1:1996に対応)の「プラスチック-透明材料の全光線透過率の試験方法」に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率をいう。

[0027] 当該基板としては、その材料、形状、構造、厚み、硬度等については公知のものの中から適宜選択することができるが、上記のように高い光透過性を有していることが好ましい。

[0028] 当該基板は、ガラス板、アクリル板等の剛性を有する基板と、フィルム基板のような可撓性を有する基板に大別することができる。前者の剛性を有する基板のうち、耐熱性の点でガラス板が好ましく、特にガラスの種類は問わない。基板の厚さとしては、0.1~100mmが好ましく、さらに0.5~10mmであることが好ましい。

[0029] 後者の可撓性を有する基板としては、例えば、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、変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン(PE)樹脂フィルム、ポリプロピレン(PP)樹脂フィルム、ポリスチレン樹脂フィルム、環状オレフィン系樹脂等のポリオレフィン類樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム、ポリビニルブチラール(PVB)等のポリビニルアセタール樹脂フィルム、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂フィルム、ポリサルホン(PSF)樹脂フィルム、ポリエーテルサルホン(PES)樹脂フィルム、ポリカーボネート(PC)樹脂フィルム、ポリアミド樹脂フィルム、ポリイミド樹脂フィルム、アクリル樹脂フィルム、トリアセチルセルロース(TAC)樹脂フィルム等を挙げることができる。これらの樹脂フィルムの他に無機ガラスフィルムを基板として用いてもよい。基板の厚さとしては、1~1000 μ mが好ましく、さらに10~100 μ mであることが好ましい。

[0030] 可視域の波長(400~700nm)における透過率が80%以上である樹脂フィルムであれば、本願発明に特に好ましく適用することができる。

[0031] 中でも透明性、耐熱性、取り扱いやすさ、強度およびコストの点から、二

軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリカーボネートフィルムであることが好ましく、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムであることがより好ましい。

[0032] これらの基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理を施すことや易接着層を設けることができる。

[0033] 表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、表面処理としては、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理を挙げることができる。

[0034] また、易接着層としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、エポキシ系共重合体等を挙げることができる。

[0035] 「第一電極」

本発明に係る第一電極は、基板と光電変換層との間に配置される。ここで、第一電極は、基板の光入射方向に対して反対側となる一方の面上に設けられる。第一電極としては、その光透過率が80%以上、さらに90%以上（上限：100%）のものが好ましく用いられる。光透過率は、上記基板の説明の記載と同様のものである。

[0036] 第一電極を形成する材料は、特に制限されず、公知の材料が使用できる。例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等の、金属；および SnO_2 、 CdO 、 ZnO 、CTO系（ CdSnO_3 、 Cd_2SnO_4 、 CdSnO_4 ）、 In_2O_3 、 CdIn_2O_4 等の、これらの金属酸化物などが挙げられる。これらのうち、金属として好ましくは、銀が挙げられ、光透過性を持たせるために、開口部を持つグリッドパターンニングされた膜、あるいは微粒子やナノワイヤーを分散し塗布した膜が好ましく用いられる。また、金属酸化物として好ましくは、上記の金属酸化物に、 Sn 、 Sb 、 F および Al から選ばれる1種または2種以上を添加した複合（ドーパ）材料が挙げら

れる。より好ましくは、Snをドーピングした In_2O_3 (ITO)、Sbをドーピングした SnO_2 、Fをドーピングした SnO_2 (FTO)等の導電性金属酸化物が好ましく用いられ、耐熱性の点からFTOが最も好ましい。第一電極を形成する材料の基板への塗布量は、特に制限されないが、基板 1m^2 当たり、 $1\sim 100\text{g}$ 程度であることが好ましい。

[0037] なお、本発明に係る第一電極は、基板である透明基板の表面に設けられた透明導電性基板が好ましく、第一電極が表面に形成された基板を、ここでは透明導電性基板（または第一電極基板）とも称する。

[0038] 透明導電性基板の平均厚さとしては、特に制限されないが、 $0.1\text{mm}\sim 5\text{mm}$ の範囲が好ましい。また、透明導電性基板の表面抵抗は、 $50\Omega/\text{cm}^2$ (\square (square))以下であることが好ましく、 $20\Omega/\square$ (square)以下であることがより好ましく、更に好ましくは、 $10\Omega/\square$ (square)以下である。なお、透明導電性基板の表面抵抗の下限は、可能な限り低いことが好ましいため、特に規定する必要はないが、 $0.01\Omega/\square$ (square)以上であれば十分である。透明導電性基板の光透過率の好ましい範囲は、上記基板の光透過率の好ましい範囲と同様である。

[0039] 「第二電極」

本発明に係る第二電極は、導電性を有するものであればよく、任意の導電性材料が用いられる。絶縁性の物質でも、正孔輸送層に面している側に導電性物質層が設置されていれば、これも使用可能である。また、第二電極は、正孔輸送層との接触性が良いことが好ましい。第二電極は、正孔輸送層との仕事関数の差が小さく、化学的に安定であることも好ましい。このような材料としては、特に制限されないが、金、銀、銅、アルミニウム、白金、ロジウム、マグネシウム、インジウム等の金属薄膜、炭素、カーボンブラック、導電性高分子、導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等）等の有機導電体などが挙げられる。また、第二電極の平均厚みもまた、特に制限されないが、 $10\sim 1000\text{nm}$ であることが好ましい。また、第二電極の表面抵抗は、特に制限されないが、低

いことが好ましい。具体的には、第二電極の表面抵抗の範囲は、好ましくは $80\ \Omega/\square$ (square) 以下であり、さらに好ましくは $20\ \Omega/\square$ (square) 以下である。なお、第二電極の表面抵抗の下限は、可能な限り低いことが好ましいため、特に規定する必要はないが、 $0.01\ \Omega/\square$ (square) 以上であれば十分である。

[0040] 「バッファ層」

本願発明に係る光電変換素子において、短絡防止手段や整流作用として、膜状（層状）をなし、第一電極と光電変換層（半導体層）との間に位置するバッファ層を有することが好ましい。

[0041] 本発明に係るバッファ層、光電変換層は、下述するように多孔質であることが好ましい態様であるが、この場合、バッファ層の空孔率をC [%]とし、半導体層の空孔率をD [%]としたとき、 D/C が、例えば、1.1以上程度であるのが好ましく、5以上程度であるのがより好ましく、10以上程度であるのがさらに好ましい。ここで、 D/C の上限は、可能な限り大きいことが好ましいため、特に規定する必要はないが、通常、1000以下程度である。これにより、バッファ層と半導体層とは、それぞれ、それらの機能をより好適に発揮することができる。

[0042] より具体的には、バッファ層の空孔率Cとしては、例えば、20体積%以下程度であるのが好ましく、5体積%以下程度であるのがより好ましく、2体積%以下程度であるのがさらに好ましい。すなわち、バッファ層は、緻密層であるのが好ましい。これにより、短絡防止や整流作用といった効果をより向上することができる。ここで、バッファ層の空孔率Cの下限は、可能な限り小さいことが好ましいため、特に規定する必要はないが、通常、0.05体積%以上程度である。

[0043] 当該バッファ層の平均厚さ（膜厚）としては、例えば、 $0.01\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度であるのが好ましく、 $0.03\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 程度であるのがより好ましい。これにより、前記効果をより向上することができる。

[0044] 本発明に係るバッファ層の構成材料としては、特に限定されないが、例え

ば、亜鉛、ニオブ、スズ、チタン、バナジウム、インジウム、タングステン、タンタル、ジルコニウム、モリブデン、マンガン、鉄、銅、ニッケル、イリジウム、ロジウム、クロム、ルテニウムまたはその酸化物、また、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、ニオブ酸ストロンチウムのようなペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物または酸化物混合物、 CdS 、 $CdSe$ 、 TiC 、 Si_3N_4 、 SiC 、 BN のような各種金属化合物等の1種または2種以上の組み合わせなども使用することができる。

[0045] 特に正孔輸送層がp型半導体の場合、バッファ層に金属を使用する場合には正孔輸送層よりも仕事関数の値が小さく、ショットキー型の接触をするものを用いることが好ましい。また、バッファ層に金属酸化物を用いる場合には、透明導電層とオーミックに接触し、かつ伝導帯のエネルギー準位が多孔質半導体層よりも低いところにあるものを使用することが好ましい。このとき、酸化物を選択することで多孔質半導体層（光電変換層）からバッファ層への電子移動効率を向上させることもできる。この中でも、半導体層（光電変換層）と同等の電気伝導性を有するものであるのが好ましく、特に、酸化チタンを主とするものがより好ましい。

[0046] この場合、当該酸化チタン層は、アナターゼ型酸化チタンおよび誘電率が比較的高いルチル型の酸化チタンのいずれであってもよい。

[0047] 「光電変換層」

本発明に係る光電変換層は、半導体および増感色素を含有し、当該増感色素を担持した当該半導体を含有する半導体層からなることが好ましい。

[0048] 当該光電変換層 1 m^2 あたりの色素の総含有量は $0.01\sim 100\text{ mmol}/\text{m}^2$ が好ましく、 $0.1\sim 50\text{ mmol}/\text{m}^2$ がより好ましく、特に好ましくは、 $0.5\sim 20\text{ mmol}/\text{m}^2$ である。

[0049] （半導体）

本発明に係る半導体は、シリコン、ゲルマニウムのような単体、周期表（元素周期表ともいう）の第3族～第5族、第13族～第15族の元素を有す

る化合物、金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物、または金属窒化物等を使用することができる。

[0050] 好ましい半導体として、チタンの酸化物、スズの酸化物、亜鉛の酸化物、鉄の酸化物、タングステンの酸化物、ジルコニウムの酸化物、ハフニウムの酸化物、ストロンチウムの酸化物、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブの酸化物、またはタンタルの酸化物、カドミウムの硫化物、亜鉛の硫化物、鉛の硫化物、銀の硫化物、アンチモンまたはビスマスの硫化物、カドミウムまたは鉛のセレン化物、カドミウムのテルル化物等が挙げられる。また、他の化合物半導体としては亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物、ガリウム-ヒ素または銅-インジウムのセレン化物、銅-インジウムの硫化物、チタンの窒化物等が挙げられる。より詳細には、当該半導体の具体例としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 ZnS 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 $CdSe$ 、 $CdTe$ 、 GaP 、 InP 、 $GaAs$ 、 $CuInS_2$ 、 $CuInSe_2$ 、 Ti_3N_4 等が挙げられる。なかでも、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 PbS が好ましく用いられ、 TiO_2 または Nb_2O_5 はより好ましく用いられ、酸化チタン (TiO_2) がよりさらに好ましく用いられる。上述した半導体を単独で使用してもよく、または複数の半導体を併用して用いてもよい。例えば、上述した金属酸化物もしくは金属硫化物の数種類を併用することもできるし、また、酸化チタン半導体に20質量%の窒化チタン (Ti_3N_4) を混合して使用してもよい。さらに、J. Chem. Soc., Chem. Commun., 15 (1999) 記載の酸化亜鉛/酸化錫複合としてもよい。このとき、半導体として金属酸化物もしくは金属硫化物以外に成分を加える場合、追加成分の金属酸化物もしくは金属硫化物半導体に対する質量比は30%以下であることが好ましい。

[0051] 加えて、 TiO_2 を半導体層に使用する場合に、 TiO_2 はアナターゼ型酸化チタンおよび/または誘電率が比較的高いルチル型の酸化チタンのいずれであってもよい。

[0052] 本発明に係る半導体の形状は、フィラー状、粒子状、円錐状、柱状、管状、平板状など挙げられ特に制限されることはない。また、本発明に係る半導体層としては、これらフィラー状、粒子状、円錐状、柱状、管状等の形状の半導体が凝集して形成された膜状のものを使用してもよい。また、この場合、予め増感色素が表面に被覆した半導体を使用しても、半導体からなる層を形成した後に増感色素を被覆してもよい。

[0053] 本発明に係る半導体の形状が粒子状の場合は、一次粒子であって、かつ平均粒子径が1～5000nmであることが好ましく、2～100nmであることが好ましい。なお、上記半導体の「平均粒径」は、100個以上のサンプルを電子顕微鏡で観察した時の1次粒子直径の平均粒径（1次平均粒径（直径））である。

[0054] また、本発明に係る半導体は、有機塩基を用いて表面処理してもよい。前記有機塩基としては、ジアリアルアミン、トリアリアルアミン、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン、キノリン、ピペリジン、アミジン等が挙げられるが、中でもピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンが好ましい。この際の半導体の表面処理方法は特に制限されず、公知の方法がそのままあるいは適宜修飾して適用できる。例えば、上記有機塩基が液体の場合はそのまま、固体の場合は有機溶媒に溶解した溶液（有機塩基溶液）を準備し、本願発明に係る半導体を上記液体有機塩基または有機塩基溶液に0～80℃で1分～24時間浸漬することで、半導体の表面処理を実施できる。

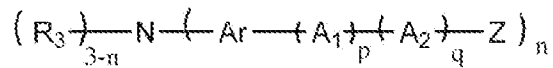
[0055] （増感色素）

本発明に係る増感色素は、上記の半導体の増感処理により、半導体に担持され、かつ光照射時、光励起され起電力を生じ得るものであり、アリアルアミン系色素が好ましく、下記一般式（1）で示される化合物がより好ましい。

[0056]

[化1]

一般式(1):



[0057] 上記一般式(1)中、 R_3 は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルキニル基、置換もしくは未置換のアリール基、アミノ基($-NH_2$)、シアノ基($-CN$)、または置換もしくは未置換の複素環基を表す。 n が1のとき、2つの R_3 は互いに異なるものであってもよく、また、 R_3 は他の置換基と連結して環構造を形成したものであってもよい。同様に、 n が2または3である場合の、式： $-Ar(A_1)_p - (A_2)_q - Z$ の部分(上記一般式(1)中の窒素原子に連結した右側部分)は、それぞれ、同じであってもあるいは互いに異なるものであってもよい。 Ar は、二価の環式化合物基を表す。 A_1 および A_2 は、それぞれ独立して、単結合、二価の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは未置換のアルキレン基、アリーレン基、または二価の複素環基を表す。 Z は、酸性基、アルコキシシランまたはハロゲン化シランを有する有機基であり、好ましくは少なくとも1つのカルボキシル基を含む有機基である。 n が2以上のとき、複数の A_1 、 A_2 、 Z は互いに異なるものであってもよい。 p 、 q は、それぞれ独立して、0以上6以下の整数である。ここで、 p および q は、同じであってもあるいは互いに異なるものであってもよい。 p が2以上である場合の、各 A_1 は、それぞれ、同じであってもあるいは互いに異なるものであってもよい。同様に、 q が2以上である場合の、各 A_2 は、それぞれ、同じであってもあるいは互いに異なるものであってもよい。 n は、1以上3以下の整数であり、2であることが好ましい。

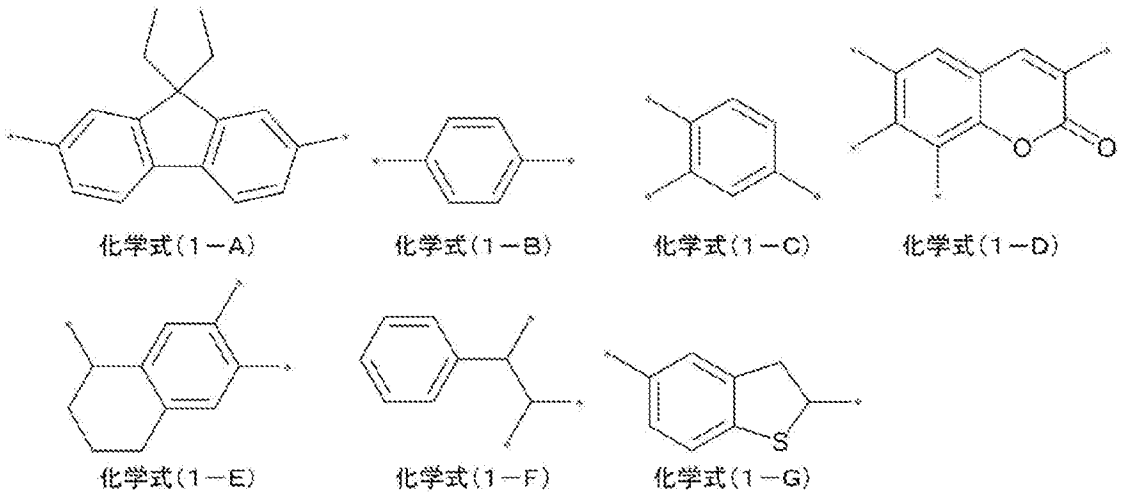
[0058] 上記一般式(1)中の Ar は、特に制限されなく、例えば2価~4価の環式化合物基が好ましい。当該環式化合物基の具体的としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、チオフェン環、フェニルチオフェン環、ジフェニルチオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、

ピロール環、フラン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ローダニン環、ピラゾロン環、イミダゾロン環、ピラン環、ピリジン環、フルオレン環等の芳香族環から導かれるものである。これらの芳香族環を複数組み合わせ用いても良く、例えば、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ビチオフェン基、4-チエニルフェニル基、ジフェニルスチリル基等、さらには、スチルベン、4-フェニルメチレン-2,5-シクロヘキサジエン、トリフェニルエテン（例えば、1,1,2-トリフェニルエテン）、フェニルピリジン（例えば、4-フェニルピリジン）、スチリルチオフェン（例えば、2-スチリルチオフェン）、2-(9H-フルオレン-2-イル)チオフェン、2-フェニルベンゾ[b]チオフェン、フェニルビチオフェン環、(1,1-ジフェニル-4-フェニル)-1,3-ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ジブタジエン、4-(フェニルメチレン)-2,5-シクロヘキサジエン、フェニルジチエノチオフェン環由来の基などがある。これらの芳香族環は置換基を有していても良く、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素、塩素、臭素等）、各々置換もしくは未置換の、炭素鎖長1~24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基、イソブチル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基）、アルコキシアルキル基（例えば、メトキシエチル基等）、炭素鎖長1~18のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等）、アリール基（例えば、フェニル基、トリル基等）、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基等）、アミノ基（例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基）、複素環基（例えば、モルホニル基、フラニル基等）等がある。また、上述した芳香族基から水素原子を2個または3個除いた2価または3価の芳香族基であることが好ましい。

[0059] 本発明に係る一般式(1)中のArとしては、以下の化学式(1-A)~

(1-G) が好適な基として挙げられる。

[0060] [化2]



[0061] また、上記一般式(1)中におけるアルキル基は、炭素鎖長1~30の直鎖若しくは分岐状のアルキル基または炭素鎖長3~10のシクロアルキル基であることが好ましく、炭素鎖長1~24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基または炭素鎖長3~9のシクロアルキル基であることがより好ましい。このうち、炭素鎖長1~30の直鎖若しくは分岐状のアルキル基は特に制限されない。例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、*n*-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロピル基、1-*t*-ブチル-2-メチルプロピル基、*n*-ノニル基、3,5,5-トリメチルヘキシル基、*n*-デシル基、イソデシル基、*n*-ウンデシル基、1-メチルデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナ

デシル基、*n*-エイコシル基、*n*-ヘンエイコシル基、*n*-ドコシル基、*n*-トリコシル基、*n*-テトラコシル基などが挙げられる。これらのうち、炭素鎖長6~24の直鎖若しくは分岐状のアルキル基が好ましく、炭素鎖長6~18の直鎖のアルキル基が好ましい。

[0062] また、上記炭素鎖長3~10のシクロアルキル基もまた特に制限されない。例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基などが挙げられる。これらのうち、炭素鎖長3~6のシクロアルキル基が好ましい。

[0063] これらのうち、炭素鎖長1~18の直鎖若しくは分岐状のアルキル基、ならびに炭素鎖長3~7のシクロアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素鎖長1~6の直鎖アルキル基およびイソプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素鎖長3~6の分岐アルキル基、ならびにシクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素鎖長5~6のシクロアルキル基がより好ましい。

[0064] 上記一般式(1)中におけるアルコキシ基は特に制限されず、炭素鎖長1~30のアルコキシ基が好ましく、炭素鎖長1~18のアルコキシ基が好ましい。例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、*n*-ヘンエイコシルオキシ基、*n*-ドコシルオキシ基、*n*-トリコシルオキシ基、*n*-テトラコシルオキシ基などが挙げられる。これらのうち、炭素鎖長6~18のアルコキシ基が好ましく、ヘキシルオキシ基、デシルオキシ基がより好ましい。

[0065] 上記一般式(1)中におけるアルケニル基は特に制限されず、アルケニル

基は、直鎖であっても、分枝であっても、環状であってもよい。また、アルケニル基の有する炭素数は、好ましくは2～18個である。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基などが挙げられる。これら以外のアルケニル基が用いられてもよい。

[0066] 上記一般式(1)中におけるアルキニル基は特に制限されず、直鎖であっても、分枝であっても、環状であってもよい。また、アルキニル基の有する炭素数は、好ましくは2～18個である。アルキニル基の具体例としては、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基などが挙げられる。これら以外のアルキニル基が用いられてもよい。

[0067] 上記一般式(1)中におけるアリール基は特に制限されず、例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、フェナンスリル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基が好ましい。

[0068] 上記一般式(1)中における複素環基は特に制限されず、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環基が好ましく、単環式複素環基に限らず、複数の複素環が縮合した縮合複素環基(例えば、3個のチオフェン環が縮合したジチエノ[3, 2-b:2', 3'-d]チオフェン由来の基)、複素環と炭化水素環(非芳香族性炭化水素環又は芳香族炭化水素環)とが縮合(オルソ縮合、オルソアンドペリ縮合など)した縮合複素環基であってもよい。また、当該複素環基は、非芳香族性または芳香族性のいずれであってもよい。さらに、複素環と炭化水素環とが縮合した縮合複素環基においては、複素環又は炭化水素環のいずれかが結合手を有していてもよい。一般式(1)中における複素環基の具体例としては、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ピラジニル基、インドリル基

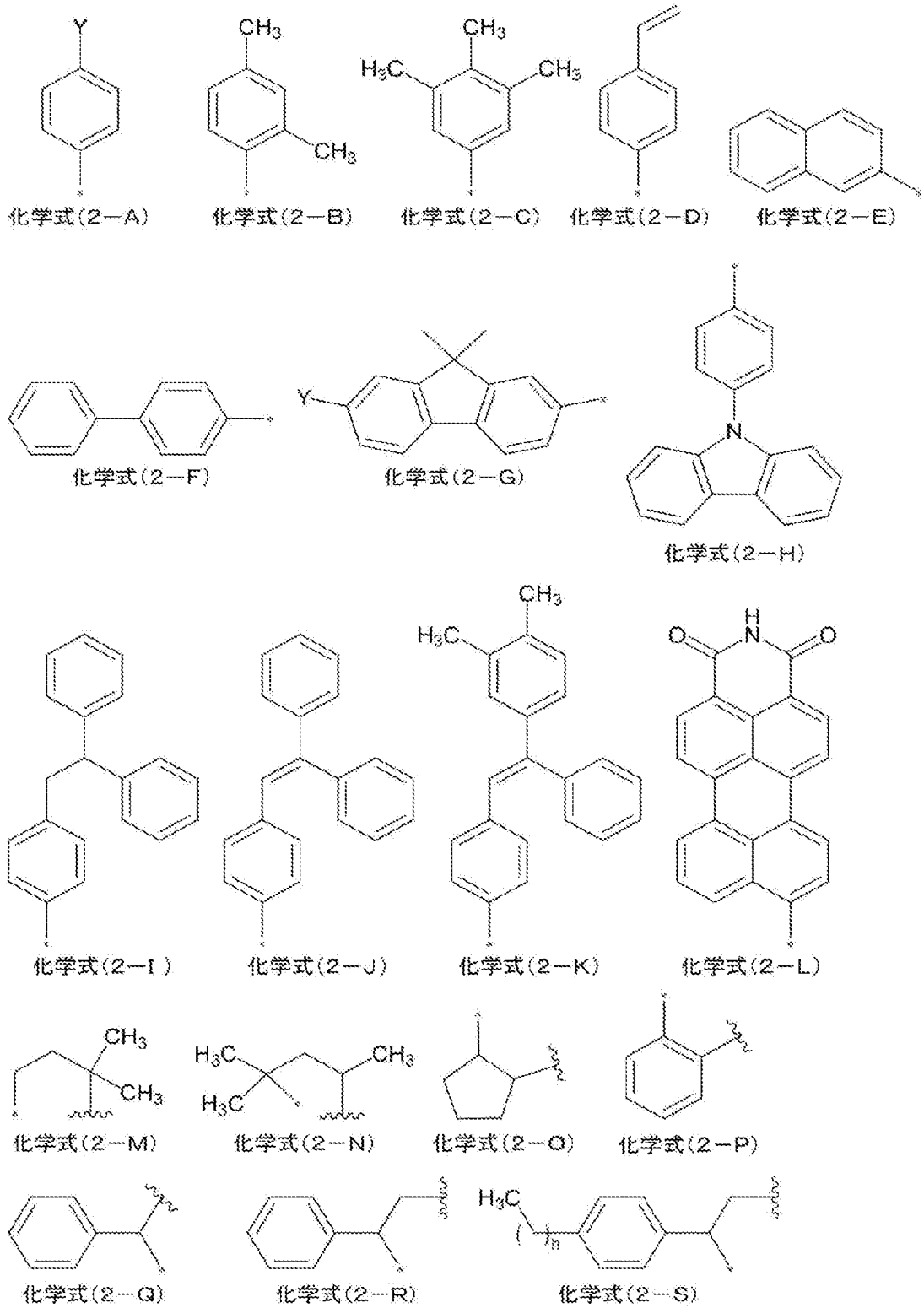
、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、イソベンゾフラニル、クロメニル基、チエニル基、チアントレニル基、モルホリニル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、フェノキサチイニル基などが挙げられる。好ましい複素環基には、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基である。

[0069] また、本発明に係る一般式(1)における「置換または未置換の」とは、上記例示したアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、および複素環基のうち、少なくとも1個以上の水素原子が他の置換基に置換されていることをいい、この置換基は、上記したアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、および複素環基が炭素数の数を超えない範囲で置換されてもよい。以下同様である。なお、場合によって存在する置換基は、置換する基と同じとなることはない。例えば、 R_3 がアルキル基の場合には、さらにアルキル基で置換されることはない。

[0070] 本発明に係る一般式(1)中の R_3 としては、以下の化学式(2-A)～(2-S)が好適な基として挙げられる。

[0071]

[化3]

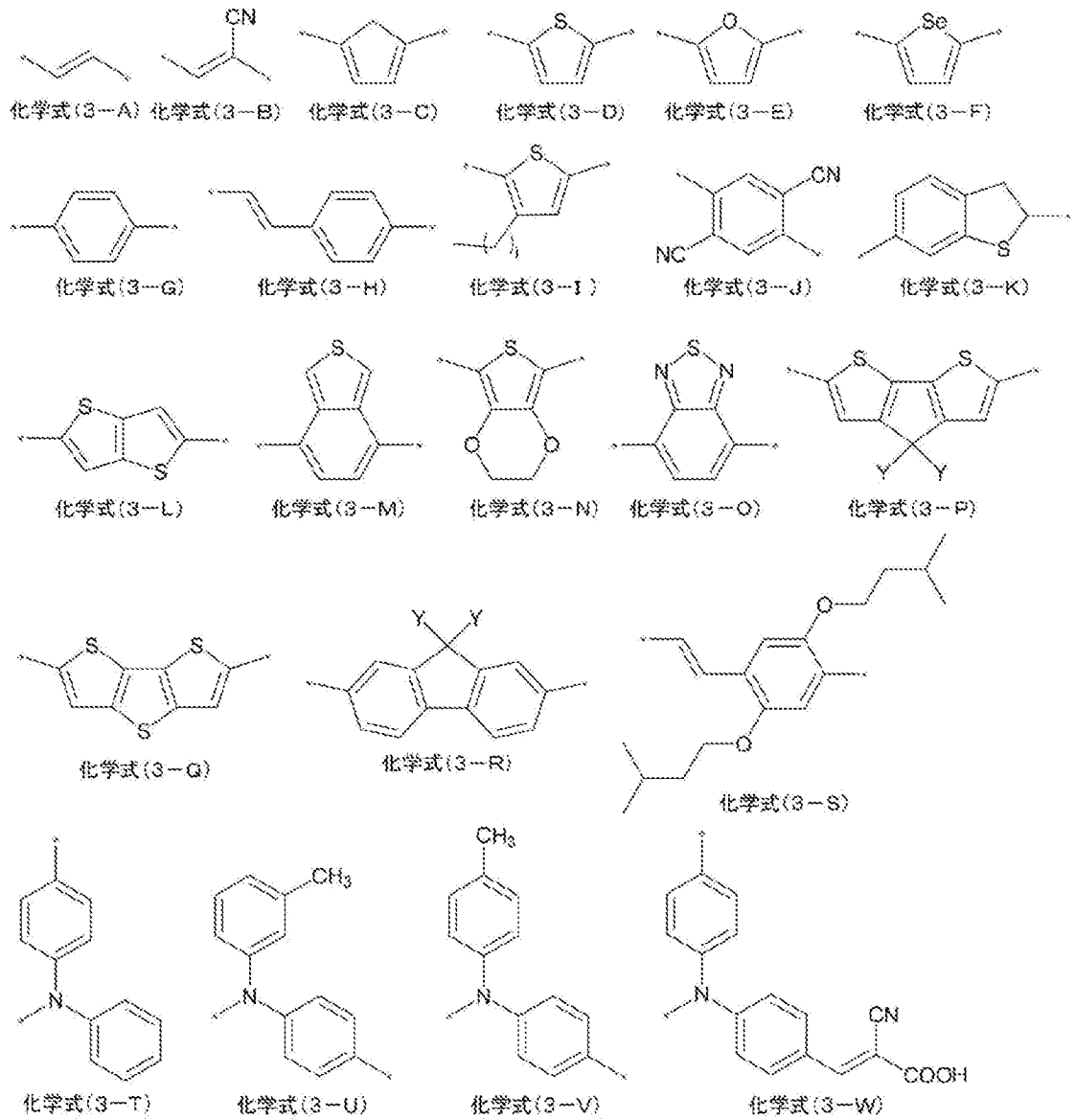


[0072] また、上記化学式(2-S)において、hは重合度であって、1以上17以下の整数である。

- [0073] 上記化学式(2-A)および(2-G)において、Yは、水素原子、上記したアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、好ましくは水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基である。また、上記化学式(2-M)～(2-S)において、波線部は他の基と連結する位置を示す。当該破線部が他の基と連結することにより、例えばR₃がArとともに縮合環構造を形成する。
- [0074] 上記一般式(1)中におけるアルキレン基は特に制限されず、直鎖状または分岐鎖状であって、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、sec-ブチレン基、tert-ブチレン基、ペンチレン基、iso-ペンチレン基、ヘキシレン基などを挙げるができる。
- [0075] 上記一般式(1)中におけるアリーレン基は特に制限されず、フェニレン基、ビフェニルジイル基、ターフェニルジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、テトラセンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基などが挙げられる。
- [0076] 本発明に係る一般式(2)中のA₁およびA₂としては、以下の化学式(3-A)～(3-Z)および化学式(3-a)～(3-b)が好適な基として挙げられる。

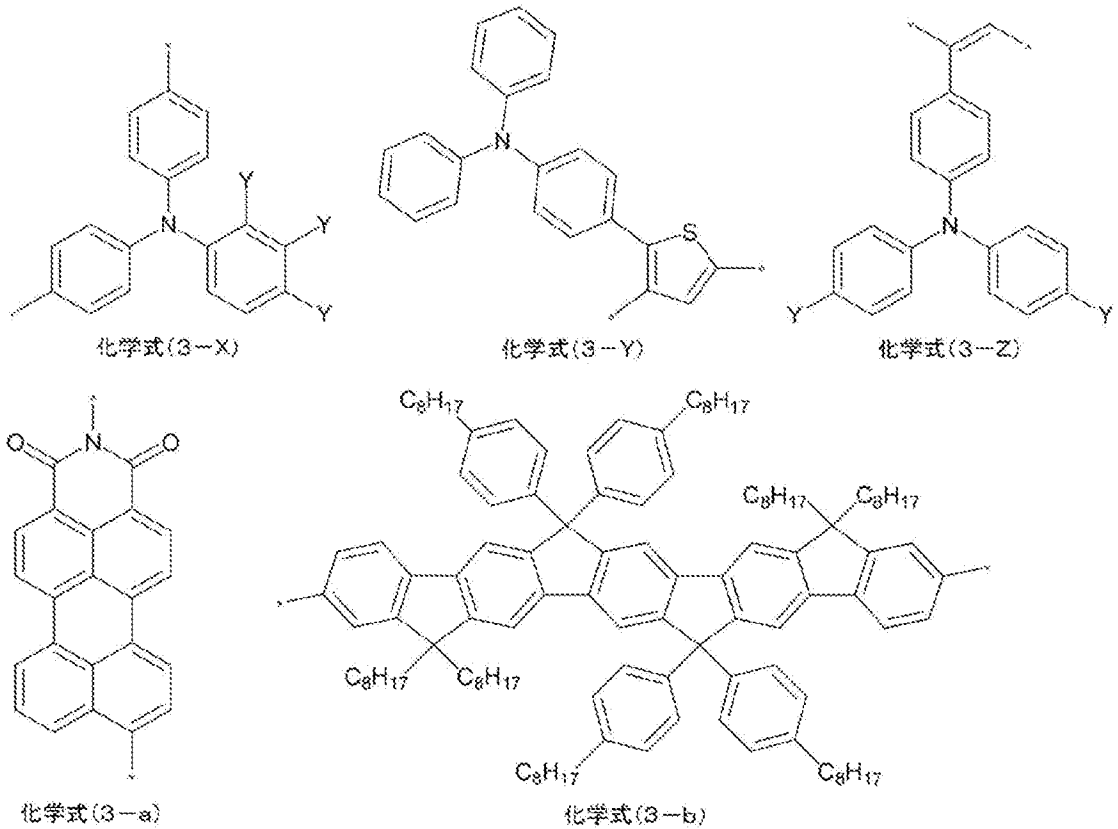
[0077]

[化4]



[0078]

[化5]



[0079] また上記化学式(3-1)において、 i は重合度であって、1以上17以下の整数である。さらに、上記化学式(3-P)、(3-R)、(3-X)、および(3-Z)において、 Y は、水素原子、上記したアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、または複素環基を表し、好ましくは水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基である。

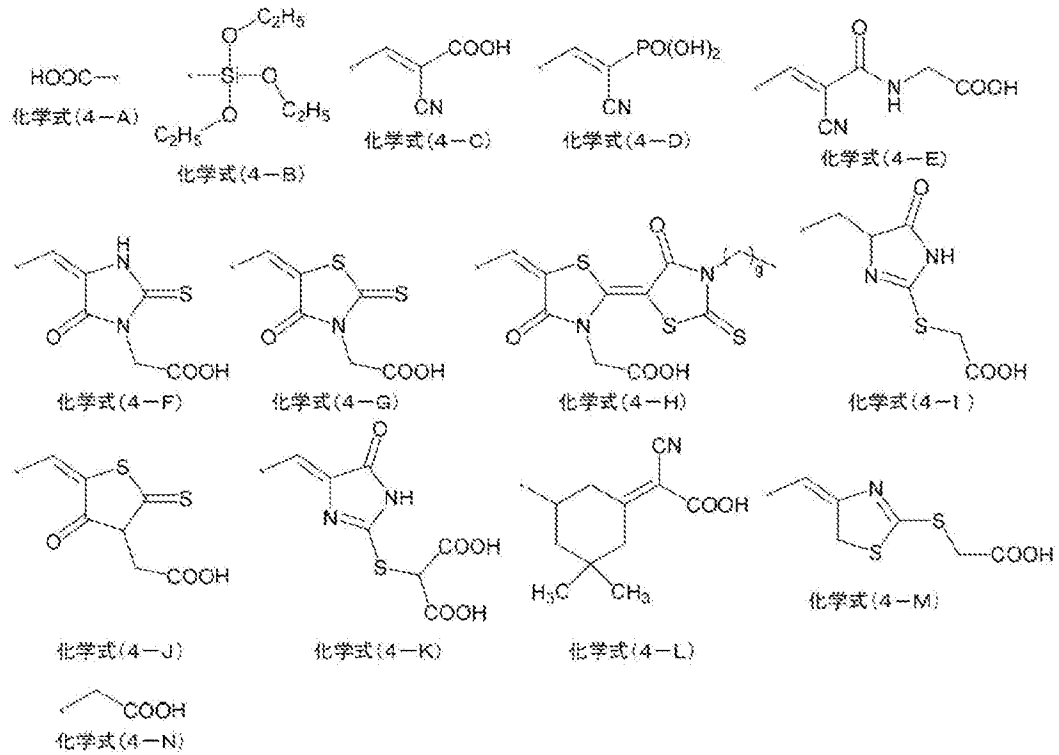
[0080] また、上記一般式(1)中、 Z は、酸性基、アルコキシシランまたはハロゲン化シランを有する有機基であり、好ましくは酸性基および電子吸引性基または電子吸引性環構造を有する A_r のいずれかの部分構造を有する有機基であり、より好ましくは少なくとも1つのカルボキシル基を含む有機基である。なお、この部分構造 Z は、一般式(1)中の A_r 、 A_{r1} 及び A_{r2} 、ならびに R_3 中に存在するいずれかの少なくとも1個の水素原子(H)に置換され、好ましくは少なくとも A_{r2} の末端の水素原子(H)に置換される。この際、部分構造 Z 中の酸性基としては、カルボキシル基、スルホ基 $[-SO_3H]$ 、スルフィノ基、スルフィニル基、ホスホン酸基 $[-PO(OH)_2]$ 、ホス

ホルル基、ホスフィニル基、ホスホノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ホスホニル基、アルコキシシラン基、およびスルホニル基；ならびにこれらの塩などが挙げられる。これらのうち、酸性基としては、カルボキシル基、スルホ基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。また、電子吸引性基としては、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、パーフルオロアルキルスルホニル基、パーフルオロアリールスルホニル基などが挙げられる。これらのうち、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、クロロ基が好ましく、シアノ基、ニトロ基がより好ましい。電子吸引性環構造としては、ローダニン環、ジローダニン環、イミダゾロン環、ピラゾロン環、ピラゾリン環、キノン環、ピラン環、ピラジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアジアゾール環などが挙げられる。これらのうち、ローダニン環、ジローダニン環、イミダゾロン環、ピラゾリン環、キノン環、チアジアゾール環が好ましく、ローダニン環、ジローダニン環、イミダゾロン環、ピラゾリン環がより好ましい。これらのZは、光電子を効果的に半導体（特に酸化半導体）に注入できる。また、部分構造Zにおいて、酸性基と、電子吸引性基または電子吸引性環構造とは、酸素原子（O）、硫黄原子（S）、セレン原子（Se）、またはテルル原子（Te）等の原子を介して結合してもよい。または、部分構造Zは、電荷、特に正の電荷を帯びてもよく、この際、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等の対イオンを有していてもよい。

[0081] すなわち、上記一般式（2）中のZの好ましい例は、下記化学式（4-A）～（4-N）がある。

[0082]

[化6]



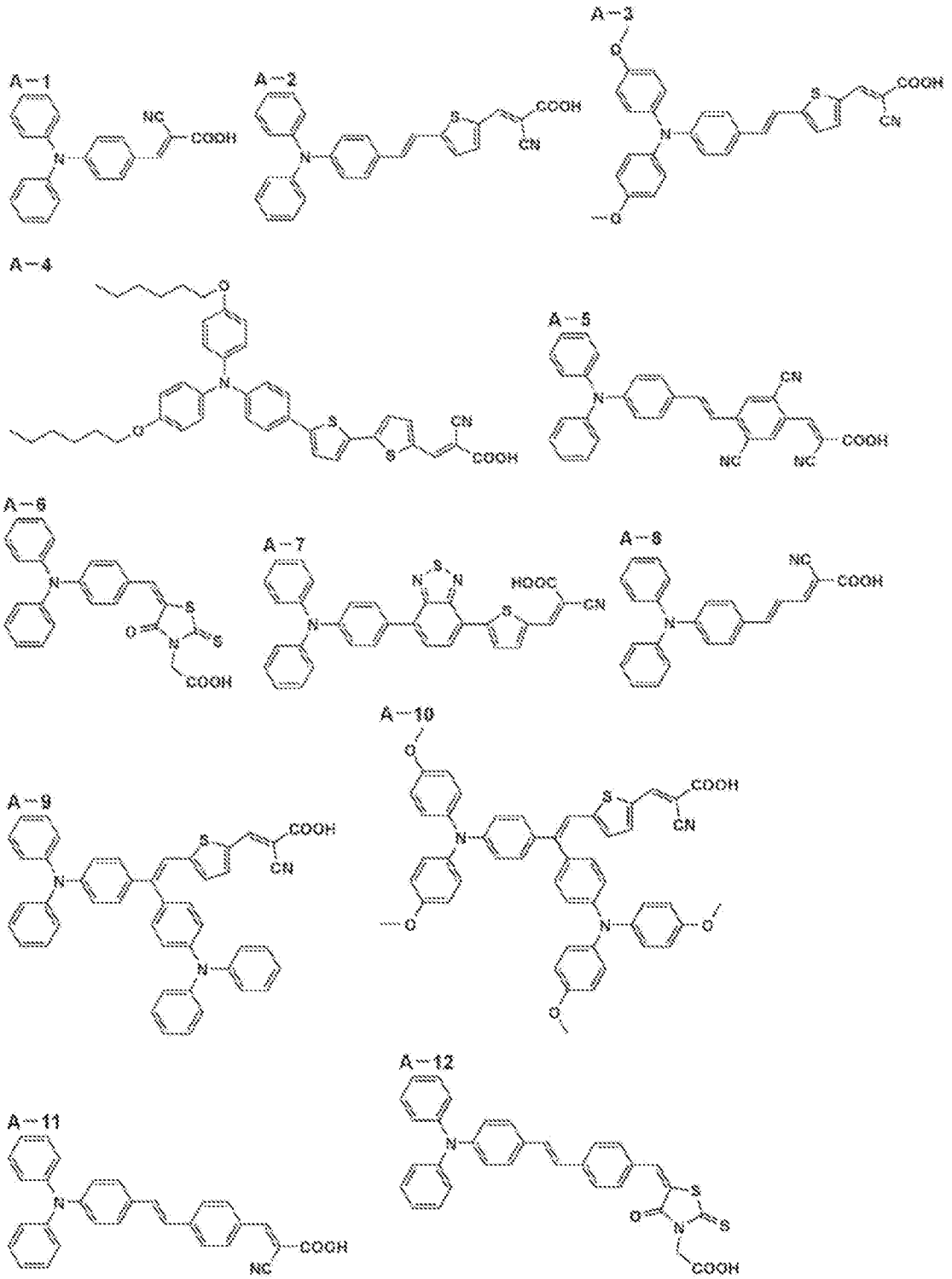
[0083] 上記化学式(4-H)において、gは重合度を表し、1以上17以下の整数である。

[0084] 本発明では、カルボキシル基が存在しても印加電圧によりCO₂が脱離(コルベ電解)して色素が劣化することがないため、カルボキシル基を有する増感色素を好適に使用することができる。

[0085] また、本発明に係る増感色素の特に好ましい例を以下に示す。

[0086]

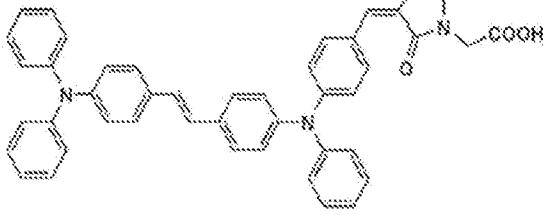
[化7]



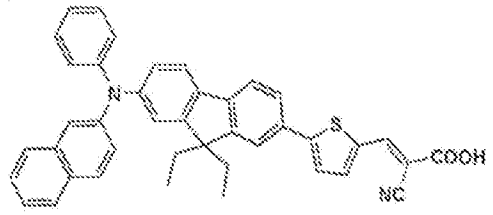
[0087]

[化8]

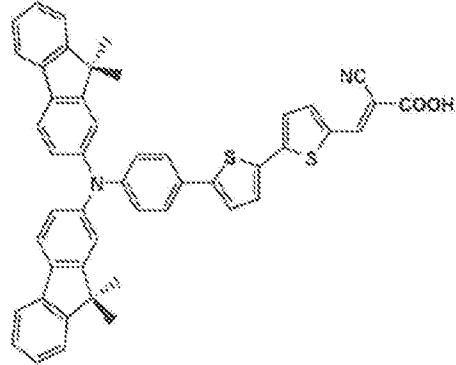
A-13



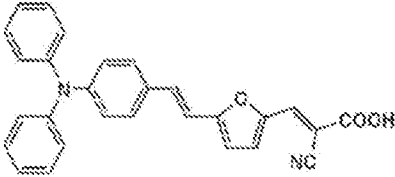
A-14



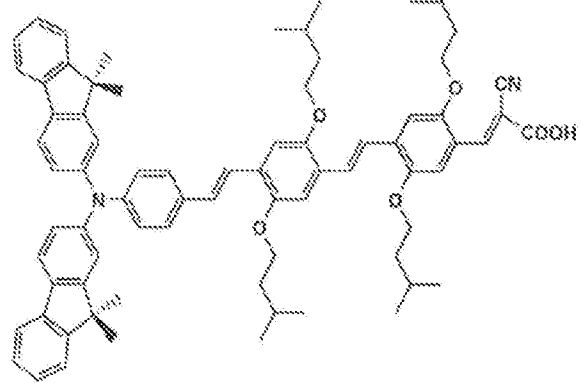
A-15



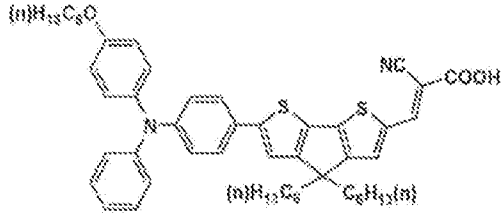
A-16



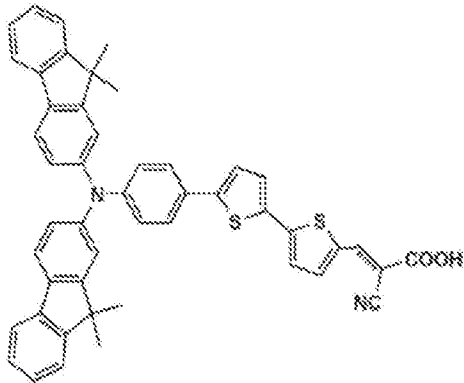
A-18



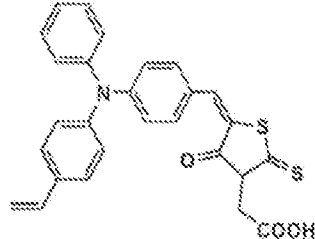
A-17



A-19



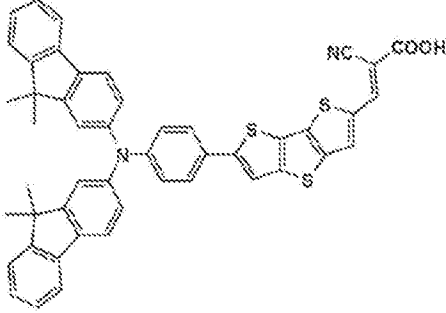
A-20



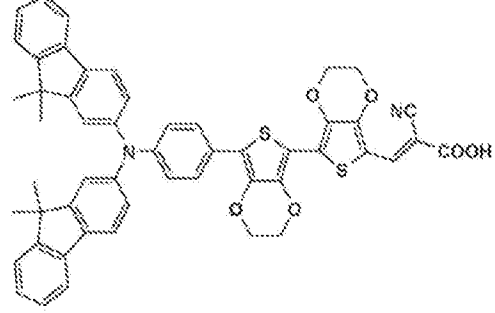
[0088]

[化9]

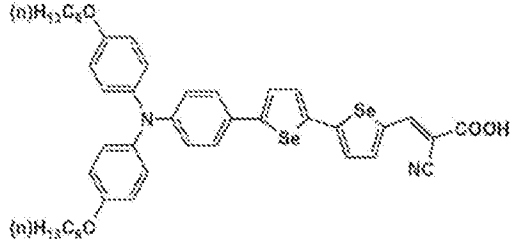
A-21



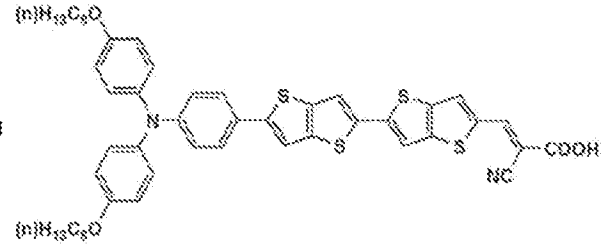
A-22



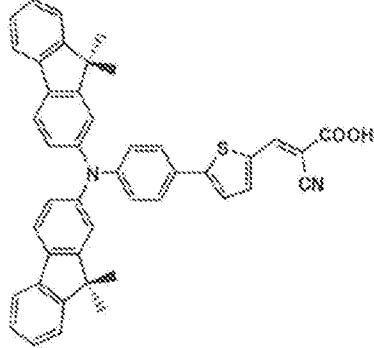
A-23



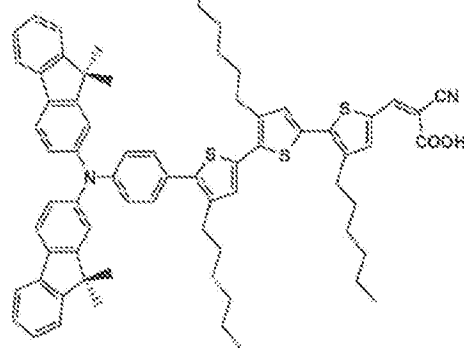
A-24



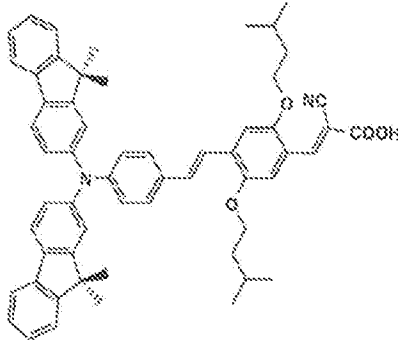
A-25



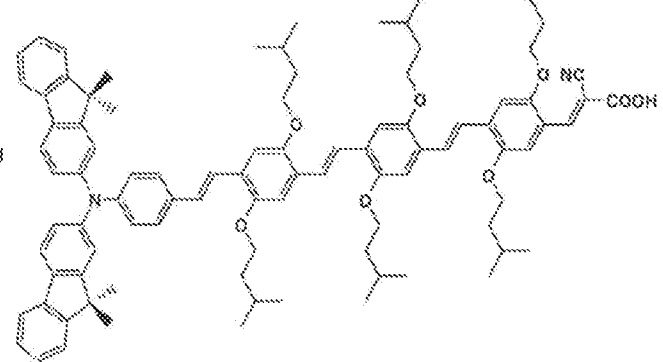
A-26



A-27



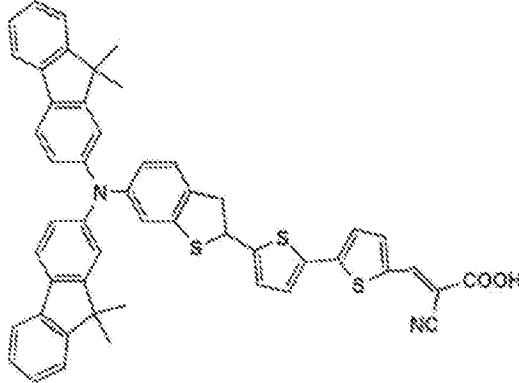
A-28



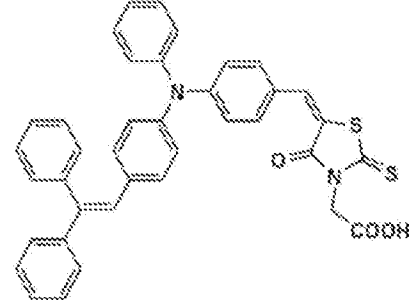
[0089]

[化10]

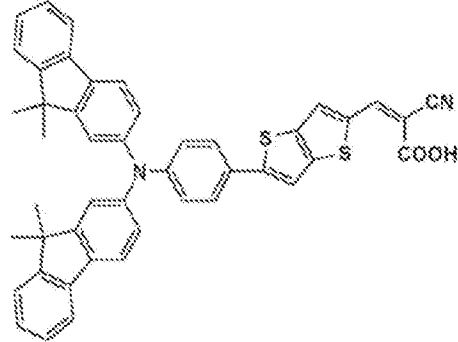
A-29



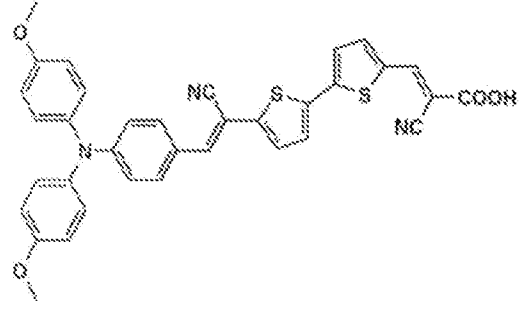
A-30



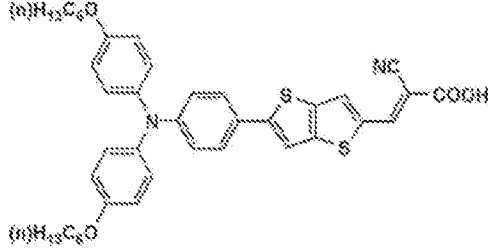
A-31



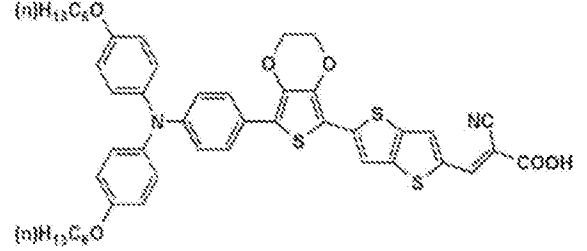
A-32



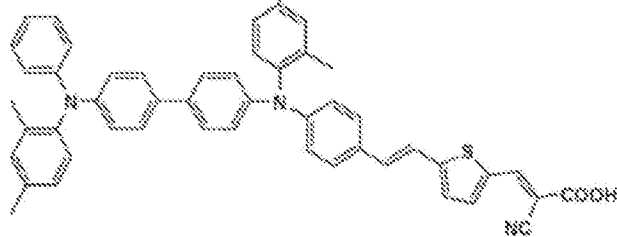
A-33



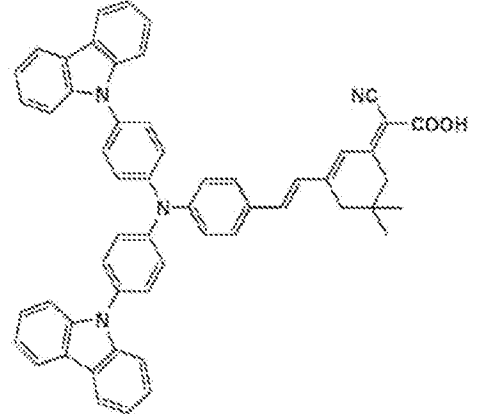
A-34



A-35

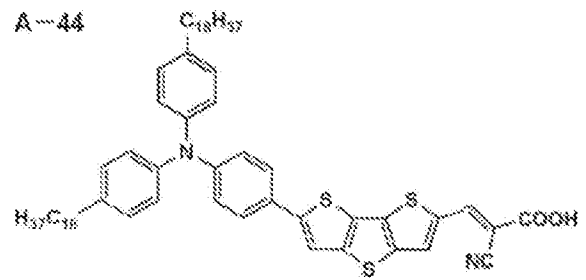
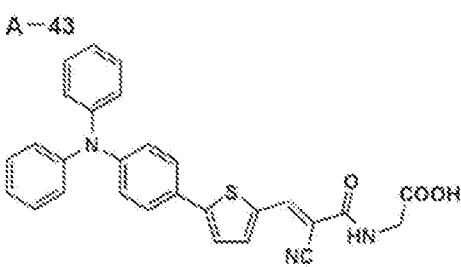
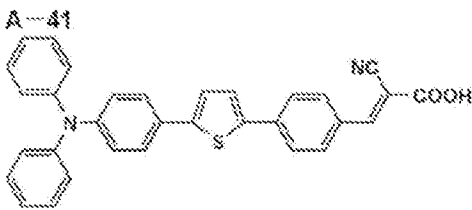
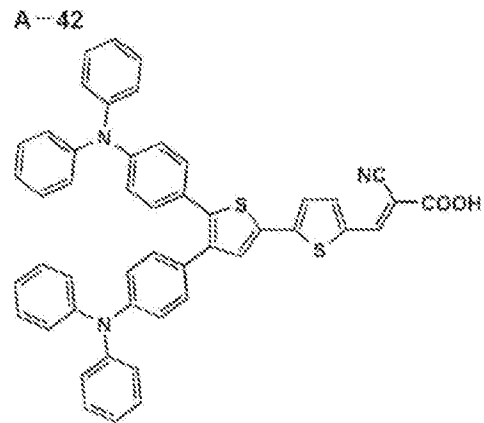
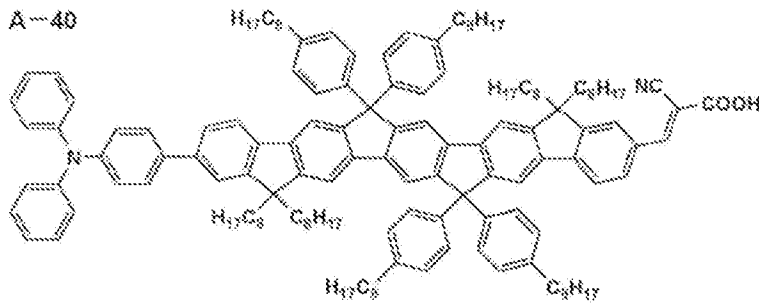
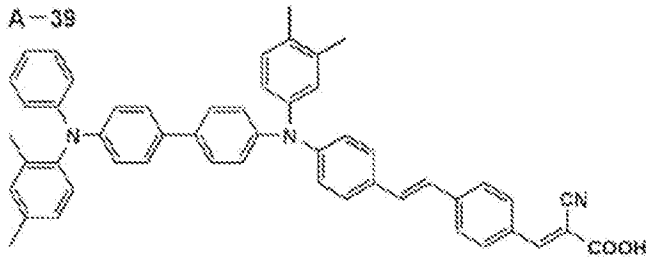
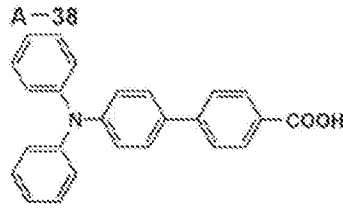
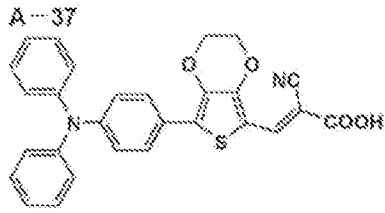


A-36



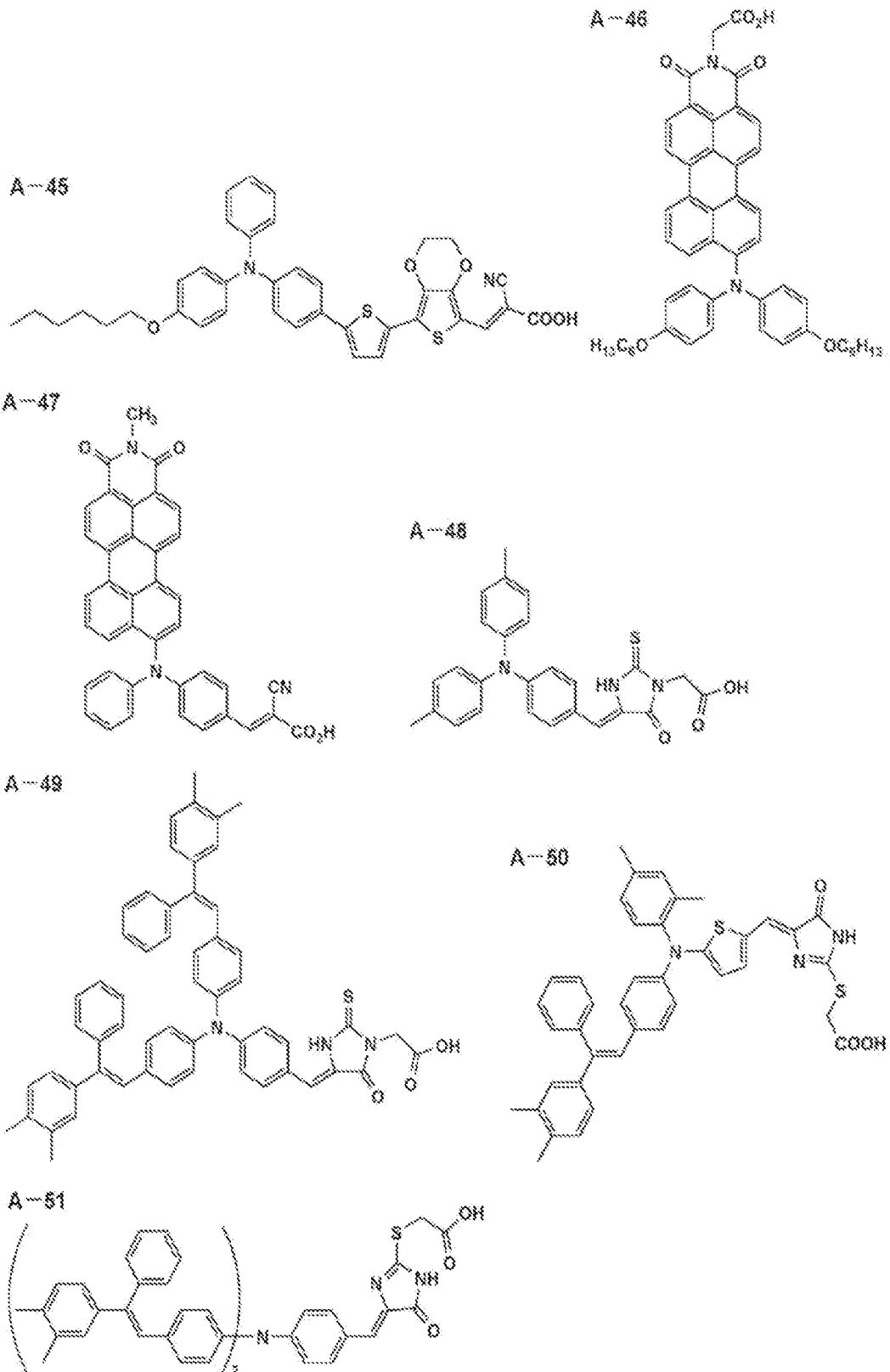
[0090]

[化11]



[0091]

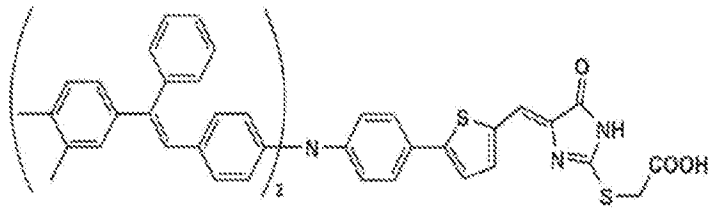
[化12]



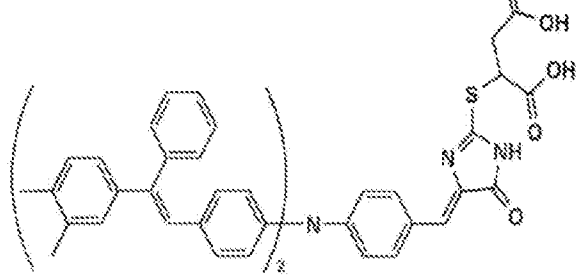
[0092]

[化13]

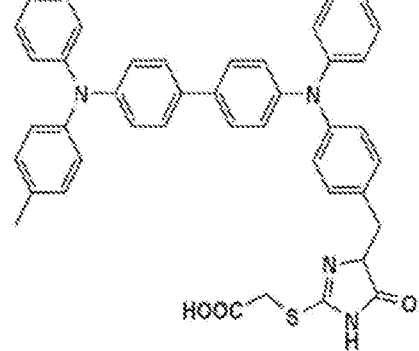
A-52



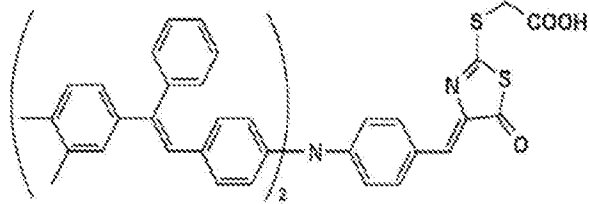
A-53



A-54

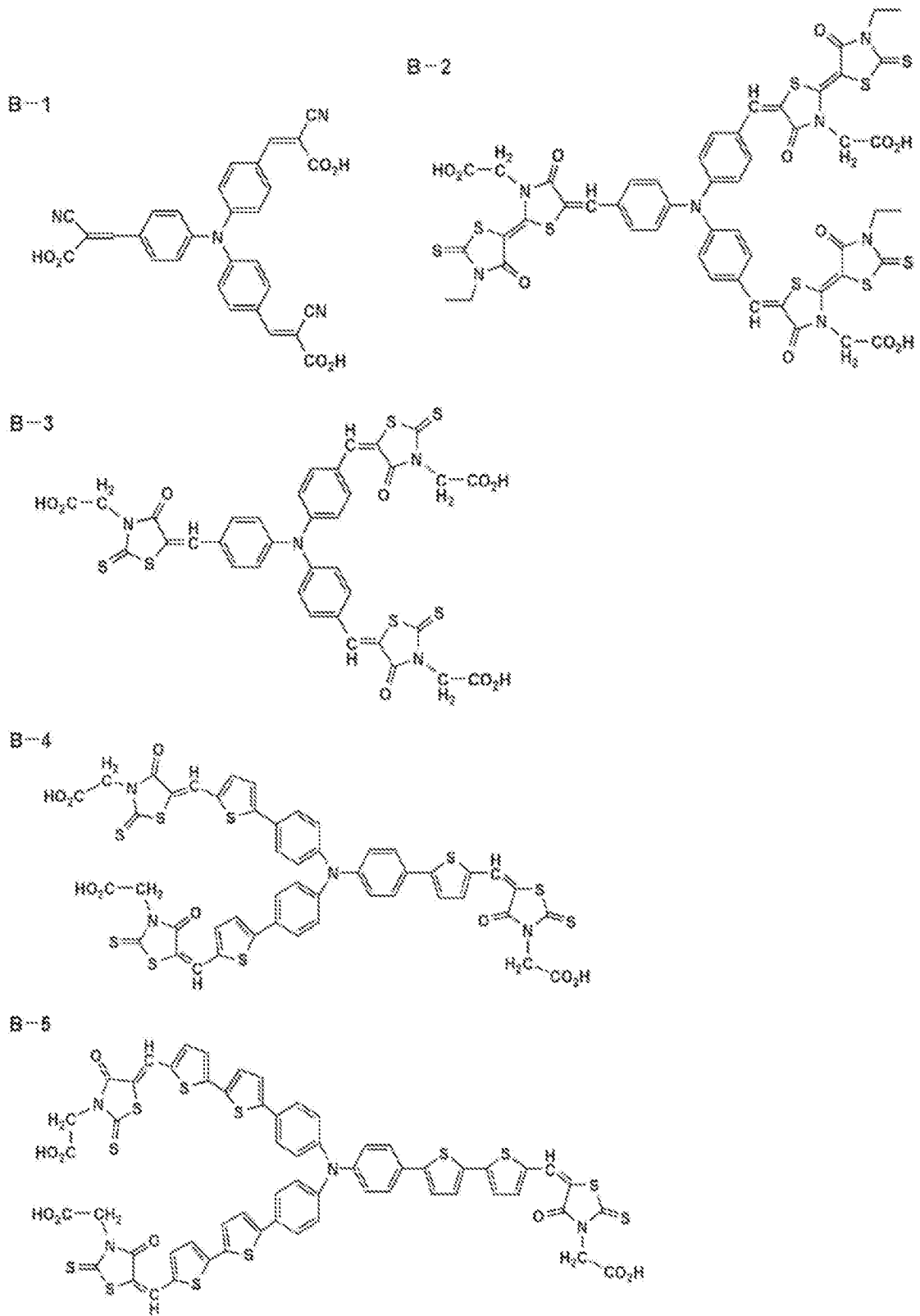


A-55



[0093]

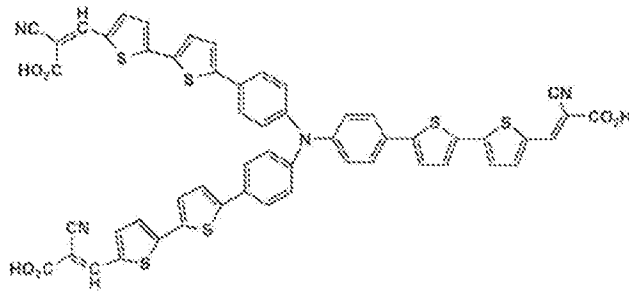
[化14]



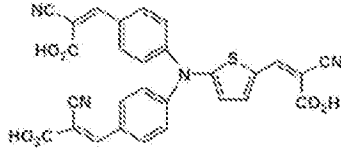
[0094]

[化15]

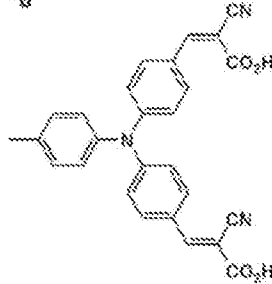
B-6



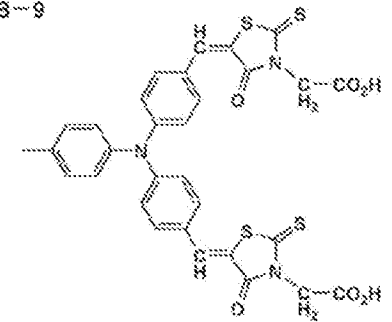
B-7



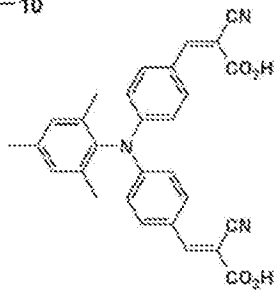
B-8



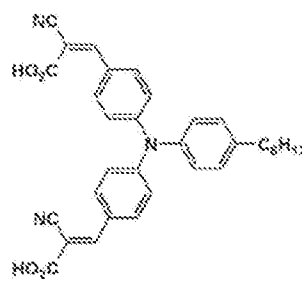
B-9



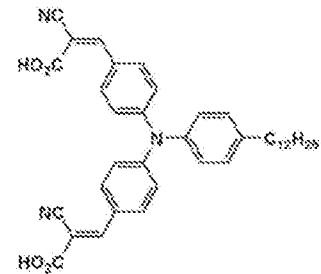
B-10



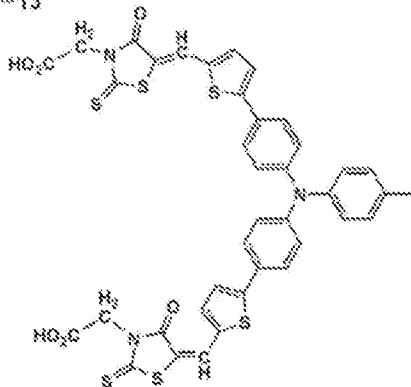
B-11



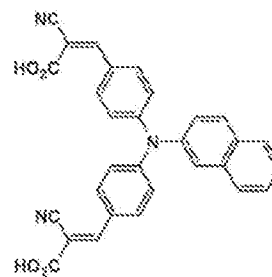
B-12



B-13



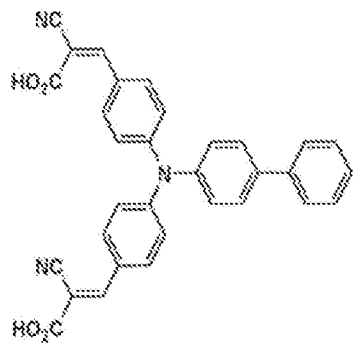
B-14



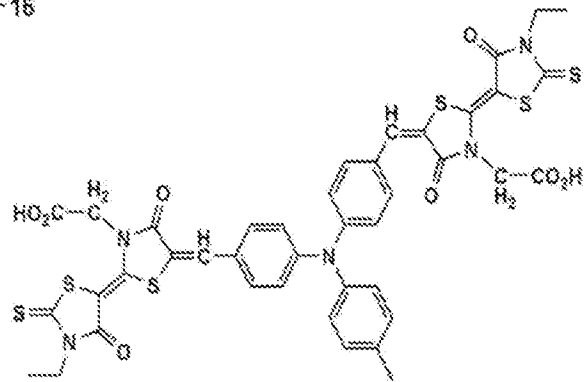
[0095]

[化16]

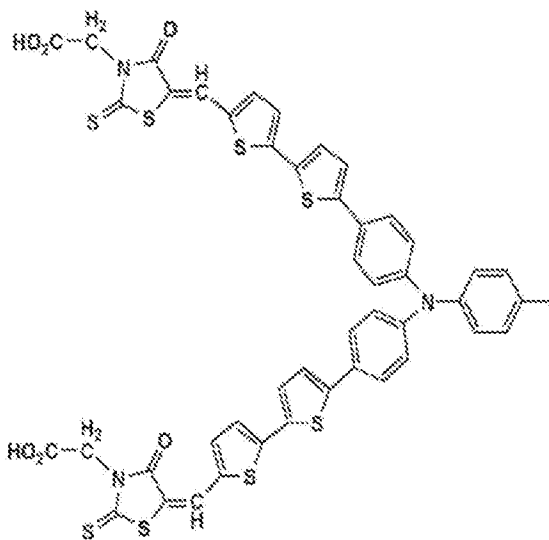
B-15



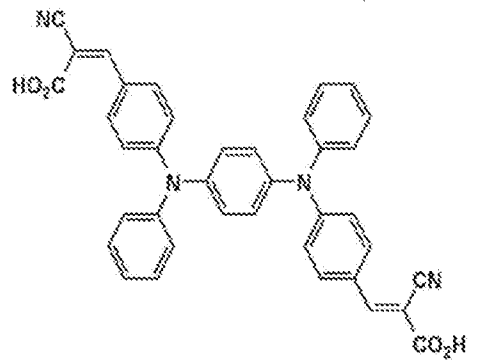
B-16



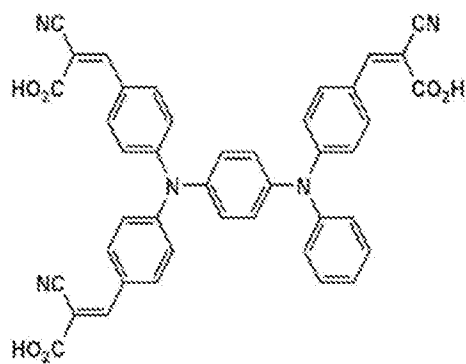
B-17



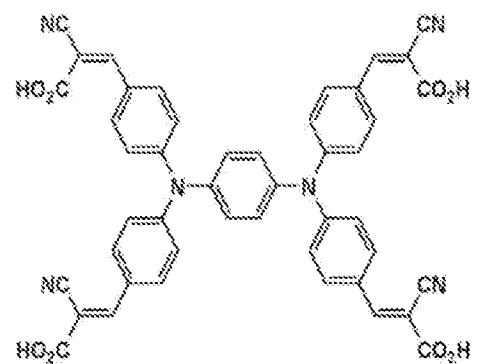
B-18



B-19



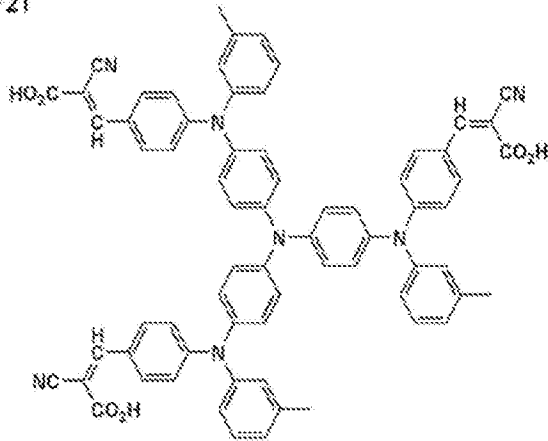
B-20



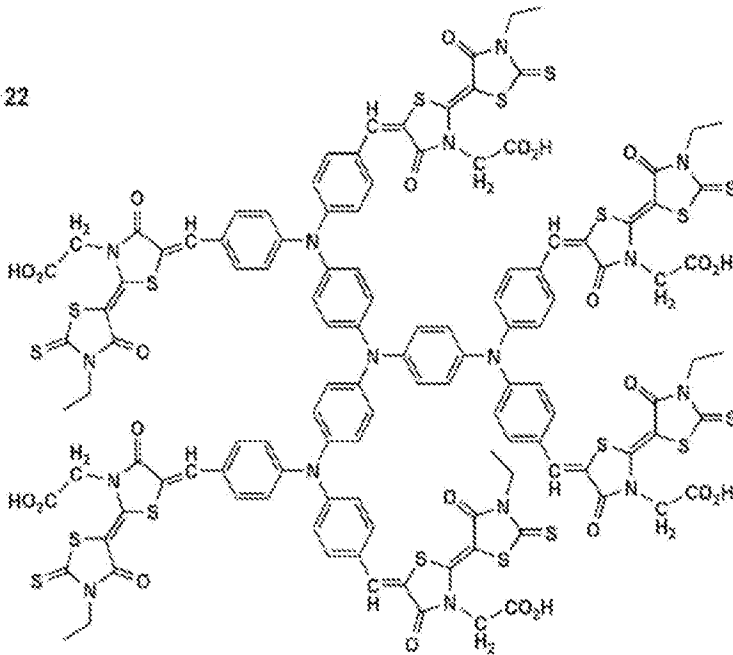
[0096]

[化17]

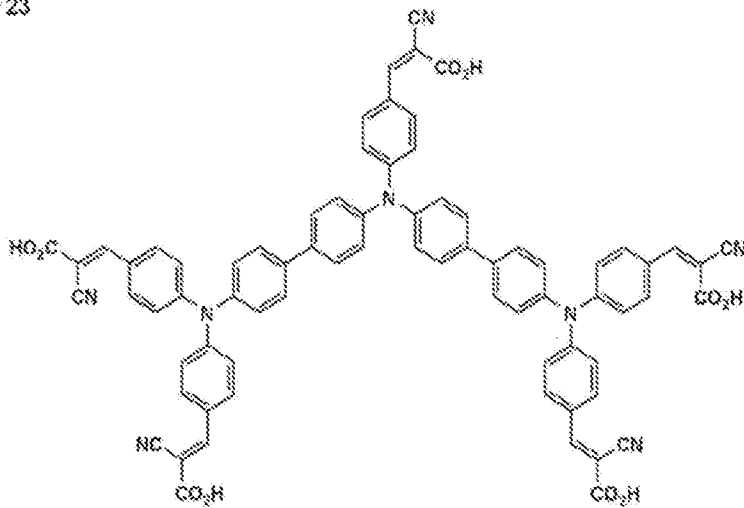
B-21



B-22



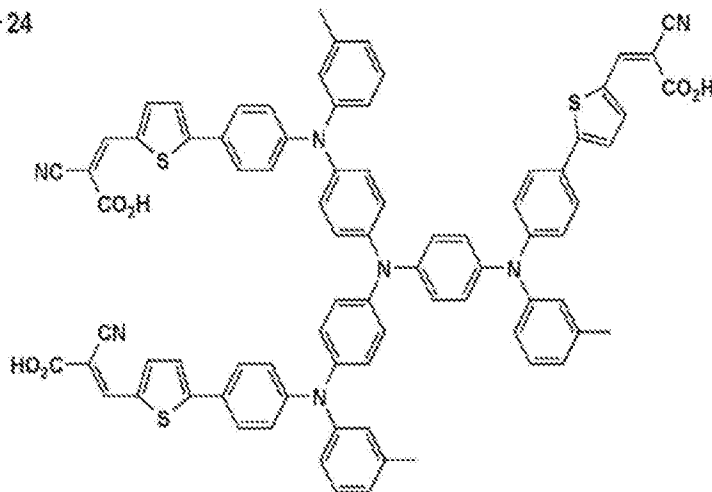
B-23



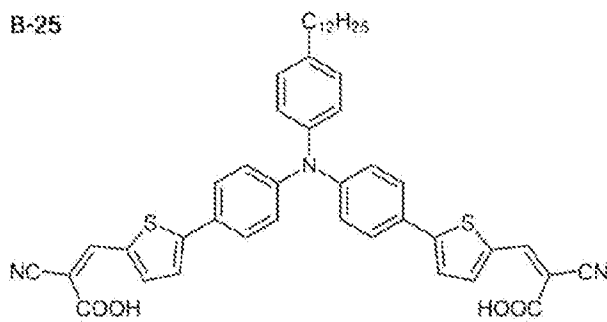
[0097]

[化18]

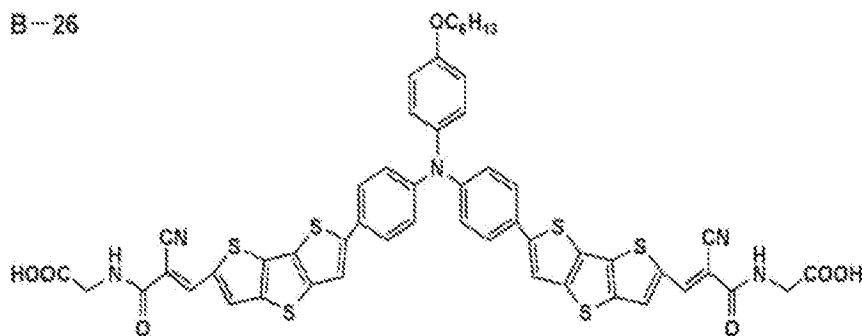
B-24



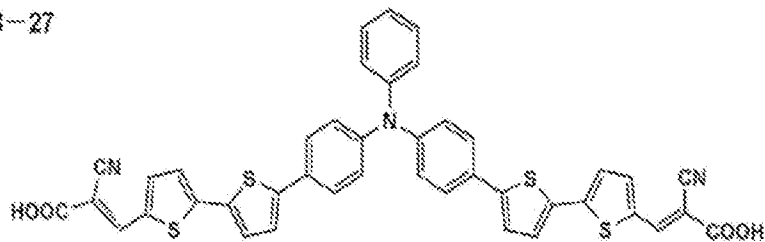
B-25



B-26



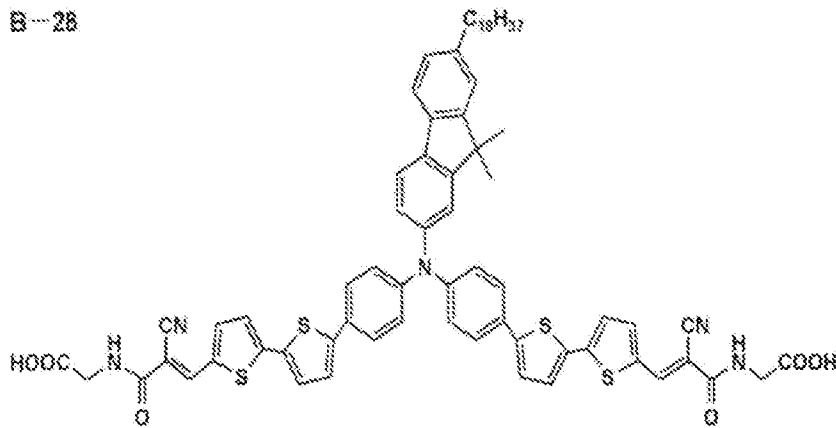
B-27



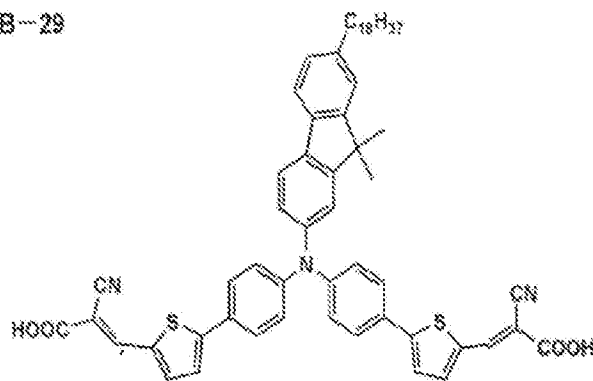
[0098]

[化19]

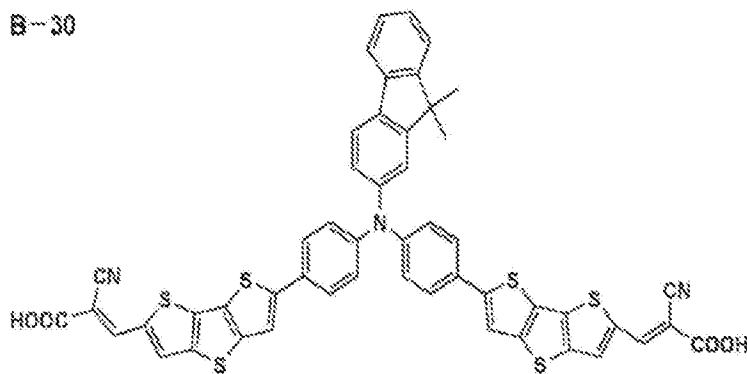
B-28



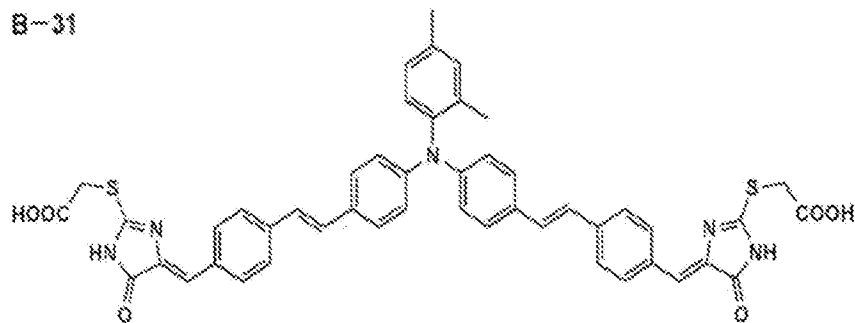
B-29



B-30



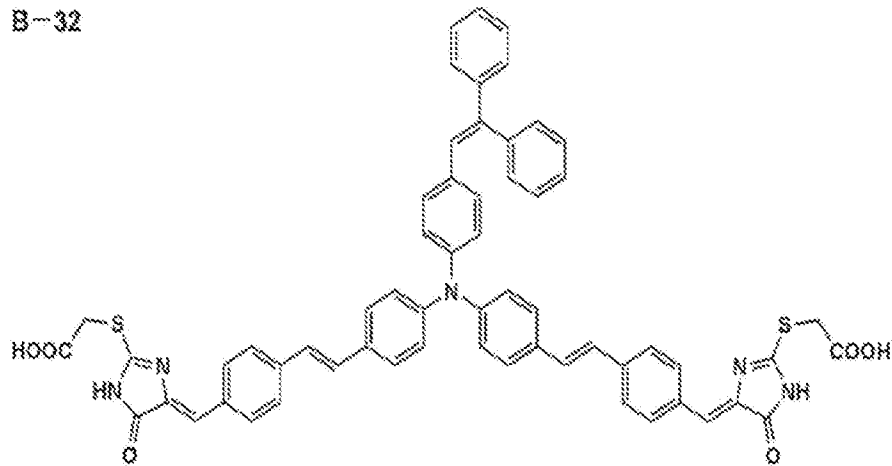
B-31



[0099]

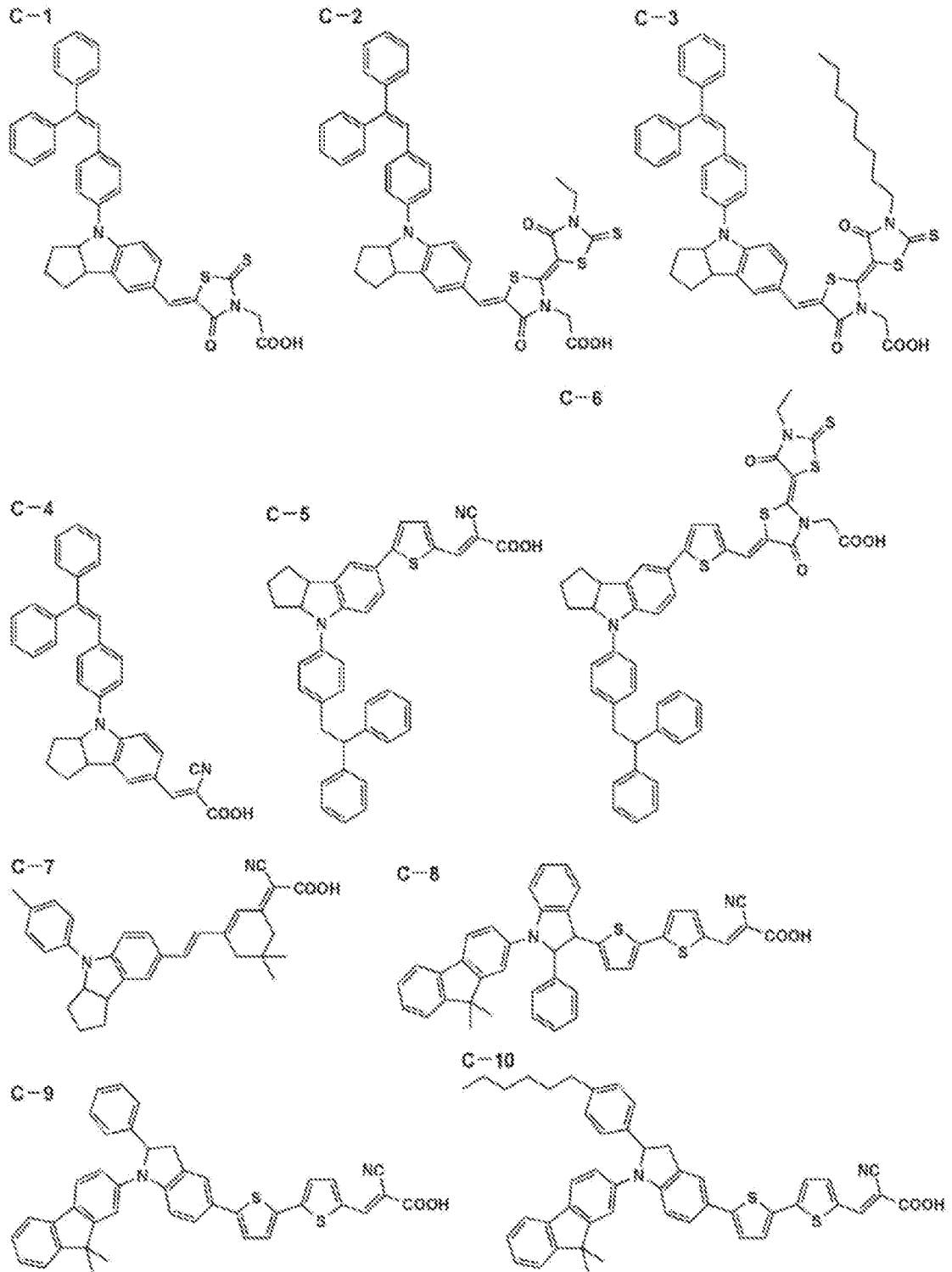
[化20]

B-32



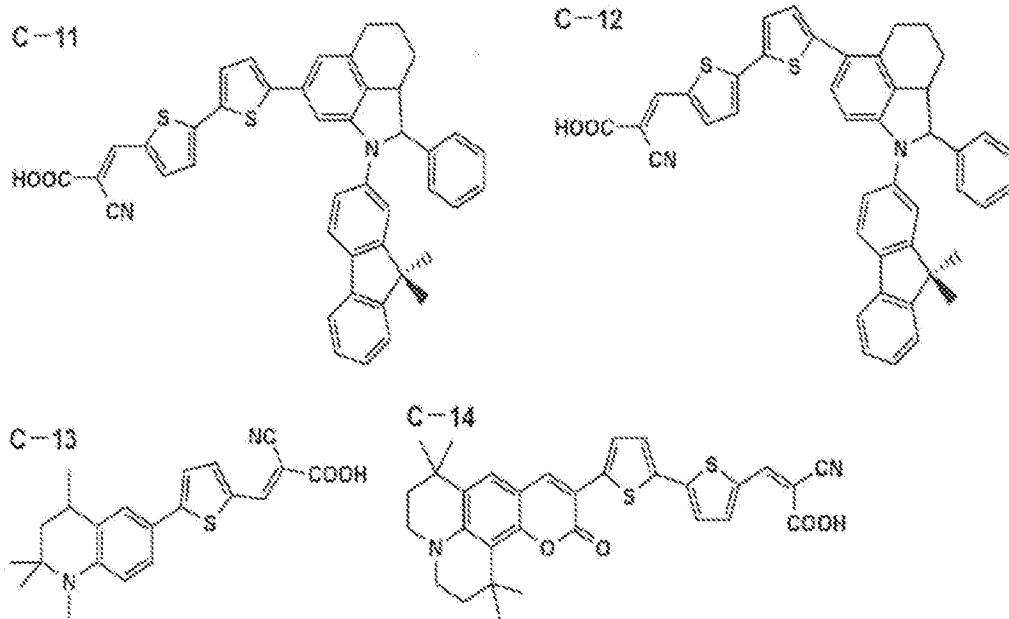
[0100]

[化21]

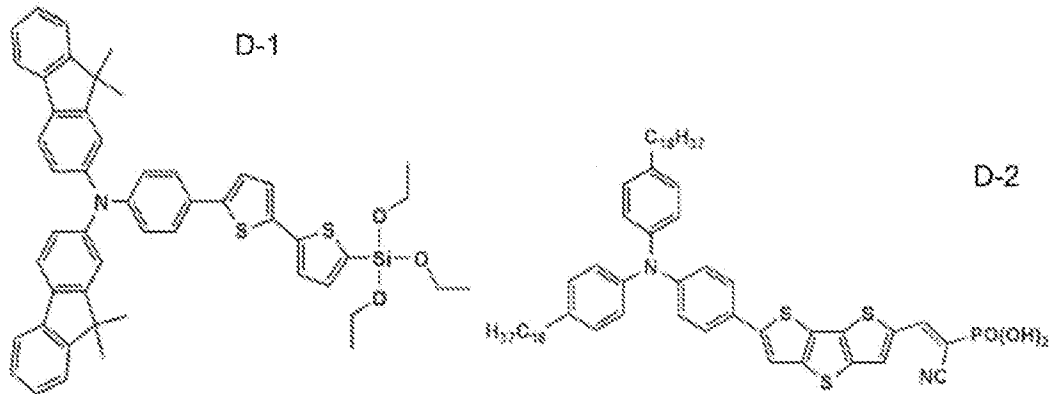


[0101]

[化22]



[0102] [化23]



[0103] 上記好ましい増感色素のうち、Arが化学式(1-B)を有する、および/またはR₃が化学式(2-A)、化学式(2-G)、化学式(2-J)、化学式(2-K)のいずれかを有する、および/またはA₁およびA₂が化学式(3-D)、化学式(3-I)、化学式(3-P)、化学式(3-Q)、化学式(3-R)を有するものが特に好ましい。

[0104] 「正孔輸送層」

本発明に係る正孔輸送層は、光励起によって酸化された増感色素に電子を供給して還元し、増感色素との界面で生じた正孔を第二電極へ輸送する機能を有する。正孔輸送層は、多孔質の半導体層上に形成された層状部分だけで

なく、多孔質の半導体層の空隙内部に充填されることが好ましい。

[0105] 本発明に係る正孔輸送層は、酸化剤存在下において光電変換層に導電性高分子前駆体を接触した後、増感色素に光を照射することによって前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成したものである。

[0106] ここで、溶液中の導電性高分子前駆体と酸化剤との混合比を下記数式（１）となるように調整することが好ましい。すなわち、本発明に係る正孔輸送層は、前記光電変換層を、導電性高分子前駆体と酸化剤とを下記数式（１）：

[0107] [数3]

$$0.1 < [Ox] / [M] \quad (1)$$

[0108] 上記数式（１）中、 $[Ox]$ は、酸化剤のモル濃度であり； $[M]$ は、導電性高分子前駆体のモル濃度である、

の割合で含有する溶液に接触させた後、光を照射することによって形成されることが好ましい。このような導電性高分子前駆体に比して酸化剤を多く存在させると、光照射（導電性高分子前駆体の光化学重合）を行うことによって、光電解重合に比べて、均一な正孔輸送層を形成できるため、得られる光電変換素子は優れた耐久性を発揮できる。なお、 $[Ox]/[M]$ 比が0.1以下であると、酸化剤が不足し、均一な正孔輸送層を形成することができない場合がある。 $[Ox]/[M]$ 比は、好ましくは0.15～300であり、より好ましくは0.2～100である。

[0109] すなわち、光電変換層中の増感色素に光を照射すると、当該増感色素において励起された電子が酸化剤（例えば、過酸化水素水など）により消費される。そのため増感色素はカチオン状態となり、カチオン状態の色素は導電性高分子前駆体から電子を抜き取り、導電性高分子前駆体がカチオン状態となる。このカチオン状態となった導電性高分子前駆体は、それがトリガーとなる事で重合が開始される。ここで、本発明によるように、酸化剤が導電性高分子前駆体に対して高濃度で存在するような割合で酸化剤と導電性高分子前駆体とを混合することによって、カチオン状態の増感色素が効率よく導電性

高分子前駆体から電子を抜き取るため、カチオン状態となった導電性高分子前駆体をトリガーとして重合をより速やかに開始することができる。

[0110] また、導電性高分子前駆体が比較的low分子の単量体であると、多孔質体の光電変換層内部にまで侵入しやすく、かつ光電変換層の増感色素が開始剤となり重合反応の起点としての役割も担うため、重合化した導電性高分子が増感色素を覆う量は、電解重合で重合した導電性高分子が増感色素を覆う量より多いと考えられる。

[0111] また、以上のプロセスは電解重合のプロセスに比べ非常に早く進行するため重合時間を短くすることが可能であり、製造プロセスの簡略に非常に有利である。また、以上のプロセスは、大面積の正孔輸送層をも容易に形成することが可能である。

[0112] したがって、本発明に係る正孔輸送層は、酸化剤により酸化された増感色素を重合開始剤として導電性高分子前駆体を光重合反応により形成された導電性高分子を有する。より詳細には、本発明に係る正孔輸送層は、増感色素を照射して励起する電子と酸化剤とが反応し、当該増感色素を酸化することにより生成された増感色素カチオンを重合開始剤として導電性高分子前駆体を重合した導電性高分子を含む。

[0113] 上記したように、正孔輸送層の導電性高分子前駆体の溶液に、増感色素と増感色素を励起するための光源と励起された電子を奪う酸化剤とが存在することにより、導電性高分子前駆体の重合が可能となる。さらに、酸化剤の準位が励起した増感色素の順位よりも高ければ電子を奪うことが可能である。一方、酸化剤の準位が高すぎると、導電性高分子前駆体（例えば、bis-EDOT）を直接酸化重合してしまい、増感色素近傍に均一な膜を形成することが困難になる可能性がある。このため、適度な標準電極電位を有する酸化剤で重合することが好ましい。

[0114] 上記点を考慮すると、本発明に係る酸化剤は、 $-1.5 \sim +2.5$ Vの標準電極電位 ($E^0_{(OX)}$) (V) を有することが好ましく、 $-0.5 \sim +2.0$ Vの標準電極電位 ($E^0_{(OX)}$) (V) を有することがより好ましい。ここで、酸化

剤の標準電極電位が上限以上であれば、重合をより効率的に進行させることができる。また、酸化剤の標準電極電位が下限以下であれば、反応（反応速度）の制御が容易であり、生産性に優れ、産業上好ましい。すなわち、このような標準電極電位（ $E^0_{(OX)}$ ）（V）を有する酸化剤は、光照射時に増感色素で励起された電子をより効率よく消費できるため、導電性高分子前駆体の重合をより促進でき、また、増感色素近傍により均一な膜を形成することができる。本明細書において、「標準電極電位（ $E^0_{(OX)}$ ）（V）」は、水溶液中における標準電極電位（25℃）を意味する。

[0115] 上記したような酸化剤としては、過酸化水素、酸素、メタノール、金属塩及び過酸化物が、過酸化水素、金属塩及び有機過酸化物〔ヒドロパーオキシド（ $R-O-O-H$ ）、ジアルキルパーオキシド（ $R-O-O-R'$ ）、パーオキシエステル（ $R-C(=O)-O-O-R'$ ）、ジアシルパーオキシド（ $R-C(=O)-O-O-C(=O)-R'$ ）、パーオキシカーボネート（ $R-O-C(=O)-O-O-C(=O)-O-R'$ ）、パーオキシケタール（ $R-O-O-C(X)(X')-O-O-R'$ ）、ケトンパーオキシド（ $H-O-O-C(X)(X')-O-O-H$ ）〕であることが好ましい。すなわち、本発明に使用される酸化剤は、過酸化水素、酸素、メタノール、金属塩または有機過酸化物であることが好ましい。

[0116] また、本発明に係る酸化剤は、光照射（自身が還元されること）により気体化合物または液体化合物となるような化合物であることが好ましい。このように酸化剤が重合反応後に気体または液体になることによって、重合膜である正孔輸送層中に酸化剤が残らないため、得られる光電変換素子の耐久性をさらに向上できる。なお、本明細書において、「気体化合物」とは、20℃、1 atmの条件下で気体状である化合物を意味する。また、「液体化合物」とは、20℃、1 atmの条件下で液体状である化合物を意味する。

[0117] 酸化剤存在下で増感色素に光を照射すると、当該色素において励起された電子が酸化剤（例えば、過酸化水素／過酸化水素水など）により消費され、カチオン状態の増感色素がモノマーである導電性高分子前駆体の電子を引き

抜き重合が開始されると考えられる。

[0118] 上記過酸化物としては、過マンガン酸又はその塩、クロム酸又はその塩、ペルオキシ酸又はその塩、酸素酸又はその塩、硝酸類、硫酸類等が挙げられ、具体的には、過酸化水素、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸ナトリウム、クロム酸金属塩、重クロム酸金属塩、ペルオキシ二硫酸、ペルオキシ二硫酸アンモニウム、ペルオキシ二硫酸金属塩、ペルオキシリン酸、ペルオキシ硫酸、ペルオキシホウ酸ナトリウム、次亜塩素酸、次亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等の無機過酸化物；クメンヒドロペルオキシド、ギ酸、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ(2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、*n*-ブチル-4, 4-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、2, 2-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、2, 5-ジ-メチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルモノカルボネート、*t*-ブチルペルオキシ イソプロピルモノカルボネート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5, -トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカルボネート、2, 2-ジ(4, 4-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、ジイソブチリルペルオキシド、クミルペルオキシネオデカノエート、ジ-*n*-プロピルペルオキシジカルボネート、ジイソプロピ

ルペルオキシジカルボネート、ジ-sec-ブチルペルオキシジカルボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、ジ(4-tert-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、t-ヘキシルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシネオヘプタノエート、t-ヘキシルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシピバレート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ニコハク酸ペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(3-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ベンゾイル(3-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、1, 1-ジ(t-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(t-ヘキシルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等の有機過酸化物等が挙げられる。上記過酸化物は、合成してもあるいは市販品を使用してもよい。なお、上記において、括弧内は、標準電極電位 ($E^0_{(ox)}$) (V) を示す。

[0119] 上記金属塩としては、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、硫酸鉄(II)、硝酸鉄(III)、硝酸銀($AgNO_3$)、クエン酸鉄(III)、硫酸アンモニウム鉄(III)等が挙げられる。

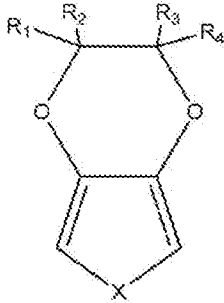
[0120] 上記以外にも、 $-0.5 \sim +2.0$ (V) の標準電極電位 ($E^0_{(ox)}$) を有する酸化剤を使用してもよく、このような例としては、メタノール(+0.588V)、酸素(+1.229V)などが使用できる。

[0121] 上記酸化剤のうち、過酸化水素(+1.763V)、クメンヒドロペルオキシド、ギ酸(+0.034V)、塩化鉄(II)(-0.440V)、硝酸銀($AgNO_3$)(+0.799V)、メタノール、酸素(+1.229V)が好ましく、過酸化水素、メタノール、酸素(+1.229V)がより好ましい。

[0122] 本発明に係る導電性高分子前駆体は、以下の単量体式1で示される繰り返し単位を有する単量体成分であることが好ましい。

[0123] [化24]

(単量体式1)



[0124] 上記単量体式1中、Xは、S、NR、Oを表し、当該Rは水素原子、アルキル基のいずれかであり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、炭素原子数1～30のアルコキシ基、炭素原子数2～30のポリエチレンオキシド基、または置換もしくは無置換の炭素原子数4～30の環式化合物含有基である。

[0125] 上記炭素原子数1～30の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、および炭素原子数1～30のアルコキシ基は、上記一般式(1)と同様であるのでここでは省略する。

[0126] また、ハロゲン原子は、特に制限されないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子がある。

[0127] 当該炭素原子数2～30のポリエチレンオキシド基は、式： $-(CH_2CH_2O)_xH$ または式： $-(OCH_2CH_2)_xH$ [この際、 x は、1～9の整数である] で表わされる基である。これらのうち、 x が3～9であるものが好ましく、 $-(OCH_2CH_2)_9H$ がより好ましい。

[0128] 当該炭素原子数4～30の環式化合物基は、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、チオフェン基、フェニルチオフェン基、ジフェニルチオフェン基、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロール環、フラン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ローダニン環、ピ

ラズロン環、イミダズロン環、ピラン環、ピリジン環、フルオレン環等のうち水素元素を一つ除いた基から導かれるものである。

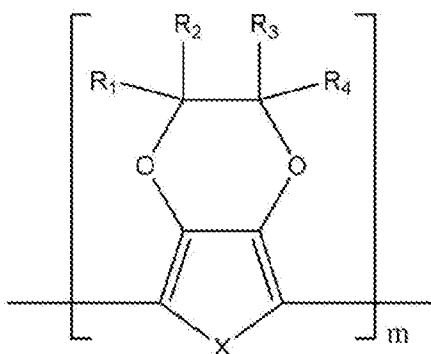
[0129] 本発明に係る一般式(2)中におけるより好ましい $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素数6~24のアルキル基、炭素数1~18のアルコキシ基、フェニル基、ビフェニル基、炭素数1~8のアルキル基に置換されたフェニル基、炭素数1~8のアルキル基に置換されたビフェニル基、チオフェン基、ビチオフェン基、炭素数1~8のアルキル基に置換されたチオフェン基、炭素数1~8のアルキル基に置換されたビチオフェン基、炭素数1~8のアルコキシ基に置換されたチオフェン基、炭素数1~8のアルコキシ基に置換されたビチオフェン基である。

[0130] また、本発明に係る導電性高分子前駆体は、上記式(1)を有してポリマー化する役割を担うものであればよい。そのため、上記式(1)を単独または複数種類の繰り返し単位が結合した多量体を用いてもよい。さらに、予め上記繰り返し単位を有するモノマーを必要に応じて、単独あるいは複数種類のモノマーと共に重合したプレポリマー(二量体以上の多量体やいわゆるオリゴマーを含む)であってもよい。この場合は、導電性高分子前駆体がプレポリマーであり、後述の合成方法でも記載するが、光電変換層に導電性高分子前駆体をプレポリマーの形態で塗布して、光電変換層上で化学重合して導電性高分子を形成する方法が簡便でありうる。

[0131] 導電性高分子前駆体が多量体の場合の繰り返し単位は、以下の式：

[0132] [化25]

(繰り返し単位式2)

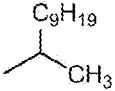
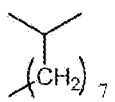

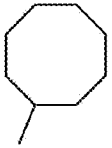
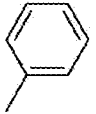
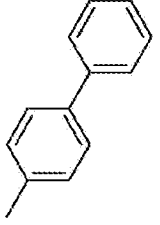


[0133] ここで繰り返し単位式 2 中、X および $R_1 \sim R_4$ は上記単量体式 1 と同一であり、m が単量体の結合数を表し、例えば $m = 2$ の場合は二量体、 $m = 3$ の場合は三量体を示す。ここでは m は 1 以上 10 以下の整数が好ましい。

[0134] さらに、以下、本発明に係る導電性高分子前駆体の特に好ましい形態を表 1 に示す。

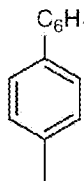
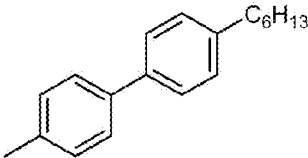
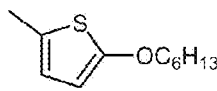
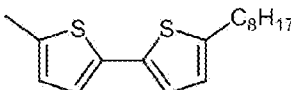
[0135]

[表1-1]

繰返し単位	m	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
M1-1	2	S	-H	-H	-H	-H
M1-2	2	S	-H	-H	-C ₆ H ₁₃	-H
M1-3	2	S	-H	-H	-C ₁₀ H ₂₁	-H
M1-4	2	S	-H	-H	-C ₁₄ H ₂₉	-H
M1-5	2	S	-H	-H	-C ₁₈ H ₃₇	-H
M1-6	2	S	-H	-H	-C ₂₄ H ₄₉	-H
M1-7	2	S	-H	-H		-H
M1-8	3	S	-H	-H		-H
M1-9	2	S	-H	-H		-H
M1-10	2	S	-H	-H		-H
M1-11	2	S	-H	-H	-OCH ₃	-H
M1-12	1	S	-H	-H	-OC ₁₀ H ₂₁	-H
M1-13	2	S	-H	-H	-OC ₁₈ H ₃₇	-H
M1-14	1	S	-H	-H	-(OC ₂ H ₄) ₈ -OC ₂ H ₅	-H
M1-15	2	S	-H	-H		-H
M1-16	2	S	-H	-H		-H

[0136]

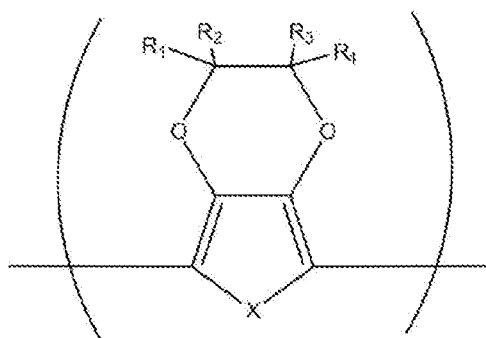
[表1-2]

繰り返し単位	m	X	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
M1-17	2	S	-H	-H		-H
M1-18	2	S	-H	-H		-H
M1-19	2	S	-H	-H		-H
M1-20	2	S	-H	-H		-H
M1-21	3	S	-H	-H	-Cl	-H
M1-22	2	S	-H	-CH ₃	-C ₁₄ H ₂₉	-H
M1-23	2	S	-H	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉
M1-24	2	S	-H	-C ₁₀ H ₂₁	-C ₁₀ H ₂₁	-H
M1-25	2	S	-H	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₁₃
M1-26	2	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

[0137] 本発明に係る導電性高分子は、下記一般式（2）：

[0138] [化26]

一般式（2）



[0139] 上記一般式（2）中、Xは、S、NR、Oを表し、当該Rは水素原子、ア

ルキル基のいずれかであり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、炭素原子数1～30のアルコキシ基、炭素原子数2～30のポリエチレンオキシド基、または置換もしくは無置換の炭素原子数4～30の環式化合物含有基である、

に示される繰り返し単位を有することが好ましい。

[0140] 上記一般式(2)における好ましい置換基($R_1 \sim R_4$)およびXは、上記繰り返し単位と同様である。

[0141] 本発明に係る導電性高分子の重合度は、その合成方法により得られた重合体から把握することは困難である。しかしながら、重合後に形成された正孔輸送層の溶媒溶解性は大きく低下するため、重合体かどうかの確認については、当該重合体の溶解が可能なテトラヒドロフラン(THF)に正孔輸送層を浸漬させることで、その溶解度により判断できる。具体的には、25 mLのサンプル瓶に化合物(導電性高分子)60 mgをとり、THF 10 mLを添加して、超音波(25 kHz、150 W 超音波工業(株)COLLECTOR CURRENT 1.5 A超音波工業製150)を5分間照射したときに、溶解している化合物が5 mg以下の場合には重合していると判断する。

[0142] 本発明に係る正孔輸送層は、一般式(2)で示される導電性高分子を含むものであり、必要により当該正孔輸送層は、電解質、および添加剤からなる群から選択される少なくとも一つを成分として含んでもよい。

[0143] 前記電解質としては、酸化還元電解質の分散物や支持電解質が挙げられる。当該酸化還元電解質としては、 I^-/I^3^- 系、 Br^-/Br^3^- 系、およびキノン/ヒドロキノン系等が用いられうる。上記酸化還元電解質の分散物は、公知の方法によって得ることができる。例えば、 I^-/I^3^- 系の電解質は、ヨウ化物イオンとヨウ素とを混合することによって得ることができる。上記酸化還元電解質の分散物は、液状の形態で用いられる場合には液体電解質、室温(25℃)で固体の高分子に分散させた場合には固体高分子電解質、そしてゲ

ル状物質に分散された場合にはゲル電解質と呼ばれる。正孔輸送層として液体電解質が用いられる場合には、その溶媒として電気化学的に不活性なものが用いられる。当該溶媒としては、例えば、アセトニトリル、炭酸プロピレン、およびエチレンカーボネート等が用いられる。固体高分子電解質が用いられる場合としては特開2001-160427号公報記載の電解質が、ゲル電解質が用いられる場合としては「表面科学」21巻、第5号第288～293頁に記載の電解質が、それぞれ参照されうる。

- [0144] 前記支持電解質としては、イオン電離可能なものが用いられ、特定のものに限定されないが、酸化、還元を受けにくいものが好適に用いられる。具体的には、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド)、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_4$ 、p-トルエンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などの塩類が好ましく挙げられる。また、特開2000-106223号公報に記載されるポリマー電解質 (例えば、同公報中のPA-1～PA-10) を支持電解質として使用してもよい。上記支持電解質は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。
- [0145] また、一方、上述したように、導電性高分子前駆体としてプレポリマーを用いて光電変換層上で重合によりポリマーを形成する場合には、プレポリマーとともに溶媒、および必要に応じて重合触媒や重合速度調整剤等の添加剤を含む混合物を用いて重合を行ってもよい。
- [0146] 前記重合触媒としては、特に制限されないが、塩化鉄 (III)、トリス-p-トルエンスルホン酸鉄 (III)、p-ドデシルベンゼンスルホン酸鉄 (III)、メタンスルホン酸鉄 (III)、p-エチルベンゼンスルホン酸鉄 (III)、ナフタレンスルホン酸鉄 (III)、およびこれらの水和物等が挙げられる。なお、本発明では、上述したように、増感色素が重合開始剤として作用するため、重合触媒は添加する必要はないが、より重合を促進して進行させることが望ましい場合には、必要に応じて、重合触媒を添

加してもよい。

[0147] また、前記重合速度調整剤は、重合触媒における三価鉄イオンに対する弱い錯化剤があり、膜が形成できるように重合速度を低減するものであれば特に制限はない。例えば、重合触媒が塩化鉄(III)およびその水和物である場合には、5-スルホサリチル酸のような芳香族オキシスルホン酸等が用いられうる。また、重合触媒がトリス-p-トルエンスルホン酸鉄(III)、p-ドデシルベンゼンスルホン酸鉄(III)、メタンスルホン酸鉄(III)、p-エチルベンゼンスルホン酸鉄(III)、ナフタレンスルホン酸鉄(III)、およびこれらの水和物である場合には、イミダゾール等が用いられうる。

[0148] 上記化学重合の反応条件は、用いるプレポリマー、および必要に応じて添加される重合触媒、重合速度調整剤の種類、割合、濃度、塗布した段階での液膜の厚み、所望の重合速度によって異なるが、好適な重合条件としては、空气中で加熱する場合には、加熱温度は25~120℃、加熱時間は1分~24時間であることが好ましい。好ましくは、下記に詳述するように、光照射により、化学重合を行う。

[0149] 本発明に係る正孔輸送層は、固体正孔輸送層が好ましい。そのため、当該固体正孔輸送層の材料としては、上述した固体高分子電解質が好適に使用される。

[0150] 本発明に係る正孔輸送層には、必要に応じて、例えば、 $N(PhBr)_3SbCl_6$ 、 $NOPF_6$ 、 $SbCl_5$ 、 I_2 、 Br_2 、 $HClO_4$ 、 $(n-C_4H_9)_4ClO_4$ 、トリフルオロ酢酸、4-ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、 $FeCl_3$ 、 $AuCl_3$ 、 $NOSbF_6$ 、 AsF_5 、 $NOBF_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ 、7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)などのアクセプタードーピング剤、ホールをトラップしにくいバインダー樹脂、レベリング剤等の塗布性改良剤等の各種添加剤を添加するようにしてもよい。上記添加剤は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0151] 正孔輸送層に含まれる材料は、増感色素による光吸収を妨げないように、大きいバンドギャップを持つことが好ましい。具体的には2 eV以上のバンドギャップを有することが好ましく、2.5 eV以上のバンドギャップを有することがさらに好ましい。また、正孔輸送層は、増感色素ホールを還元させるために低いイオン化ポテンシャルを有することが好ましい。適用する増感色素に応じてイオン化ポテンシャルの値は異なるが、通常、4.5～5.5 eVであることが好ましく、4.7～5.3 eVであることがより好ましい。

[0152] 本発明に係る正孔輸送層の平均厚みは、半導体層が多孔質体である場合は、当該多孔質体の内部や隙間にも浸透してため測定が容易ではない。

[0153] {光電変換素子の製造方法}

本発明の第二は、基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層ならびに第二電極を有する光電変換素子の製造方法であって、前記第一電極を表面に備えた基板上に前記光電変換層を形成する工程(1)と、酸化剤存在下において光電変換層に導電性高分子前駆体を接触する工程(2)と、前記酸化剤存在下において前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合して正孔輸送層を形成する工程(3)と、前記正孔輸送層上に第二電極を形成する工程(4)と、を有する光電変換素子の製造方法である。ここで、前記工程(2)において、前記導電性高分子前駆体および酸化剤は、下記数式(1)：

[0154] [数4]

$$0.1 < [Ox] / [M] \quad (1)$$

[0155] 上記数式(1)中、[Ox]は、酸化剤のモル濃度であり；[M]は、導電性高分子前駆体のモル濃度である、
の割合で接触させることが好ましい。

[0156] 上述したように、本発明に係る正孔輸送層は電解重合ではなく、化学重合で形成している。そのため、上述したように、増感色素を劣化させないために低い電圧下での重合による十分量の導電性高分子を形成できない問題、低

い電圧下での重合による長い重合時間による生産性の低下の問題、または大面積化の光電変換素子を製造する際に従来の電解重合では均一に電圧をかけることが困難になるため、素子全体に均一の導電性高分子を形成することが困難である問題を本発明では解決できる。

[0157] 電解重合により正孔輸送層を形成する場合、増感色素には $-COOH$ 基が存在すると、印加電圧により CO_2 が脱離（コルベ電解）して色素が分解するという問題が報告されている（例えば、特開2011-065751号公報）。しかし、本発明では化学重合で正孔輸送層を形成するため、増感色素の分解の問題を解決することができ、カルボン酸（カルボキシル基）を有する色素を好適に使用することができる。

[0158] 以下、本発明に係る光電変換素子の製造方法を各工程について詳説する。

[0159] 「工程（1）」

本発明に係る光電変換素子の製造方法において、第一電極を表面に備えた基板上に前記光電変換層を形成する工程（1）は、基板上に第一電極を形成する第一電極の製造方法と、光電変換層を形成する方法とに分けられ、必要により基板上に第一電極を形成した後、バッファ層を形成する方法を設けてもよい。以下、各方法について詳説する。

[0160] （第一電極の製造方法）

本発明に係る第一電極の製造方法、すなわち基材の上に第一電極（または透明導電層とも称する。）を形成する方法としては、透明導電層の材料に応じて適当な方法を選択できる。このような方法としては、例えば、スパッタ法やCVD法（気相成長法）、SPD法（スプレー熱分解堆積法）、蒸着法などが挙げられる。これらの方法により、ITO、FTO、 SnO_2 などの酸化物半導体からなる薄膜を形成する。当該透明導電層は、厚過ぎると光透過性が劣り、一方、薄過ぎると導電性が劣ってしまうことになる。このため、光透過性と導電性の機能を両立させることを考慮すると、透明導電層は、 $0.3 \sim 3 \mu m$ 程度の膜厚範囲であることが好ましい。

[0161] また、透明導電層をスリット状に形成する場合は、透明導電層の材料に応

じて適当な方法を選択できる。具体例としては、エキシマレーザー、YAGレーザー、CO₂レーザー、エアジェット、ウォータジェットによる加工、エッチング加工、機械的加工などが挙げられる。これにより、透明導電層は、複数の領域に分離することができる。スリットのピッチは、光電変換素子のセルのサイズに応じて、適宜設定することができる。

[0162] (バッファ層を形成する方法)

本発明に係るバッファ層を形成する方法は、バッファ層形成成分であるバッファ層前駆体を第一電極上に被覆させて必要により熱処理を行う方法が挙げられる。具体的には、本発明に係る第一電極が基板表面に形成された透明導電性基板の(第一電極)上にバッファ層形成成分の(塗布)層を形成した後、CVD法または焼成法により反応が進行してバッファ層が形成される方法や、バッファ層形成用の塗布液を用いたインクジェット法やスピコート法による塗布、原子層堆積(ALD)法が好ましい。なかでも、後述する本発明に係る第一電極が基板表面に形成された透明導電性基板の(第一電極)上に、バッファ層形成成分の(塗布)層を形成した後、CVD法または焼成法により反応が進行してバッファ層が形成される方法がより好ましい。ここでバッファ層形成成分とは化学反応によりバッファ層となる化合物のことをいうものである。

[0163] また、本発明に係る焼成法に使用されるバッファ層形成成分としては酸化チタン前駆体が好ましく、当該酸化チタン前駆体としては、加水分解により酸化チタンを生ずるものであることがより好ましい。具体的には、ハロゲン化チタン(三塩化チタン、四塩化チタンなど)、オルトチタン酸エステル(オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸イソプロピル、オルトチタン酸ブチルなど)、チタンブトキシドダイマー、チタニウムステアレート、ジイソプロポキシチタンジステアレート、トリ-*n*-ブトキシチタンモノステアレート、ポリヒドロキシチタンステアレートタンアシレート;チタンジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンジオクチロキシビス(オクチレングリコレ

ート)、チタンジイソプロポキシビス(エチルアセトアセテート)、チタンジイソプロポキシビス(トリエタノールアミネート)、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、プロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)などの有機チタン化合物等が挙げられる。このうちオルトチタン酸エステルが好ましい。これらの酸化チタン前駆体は、加水分解に先だって各種の配位子(例えばアセチルアセトン、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、その他のアミン、ピリジンカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、乳酸、グリコール酸、その他のヒドロキシカルボン酸など)と混合し、酸化チタン前駆体の錯体を形成し、該錯体を加水分解に用いてもよい。また、これら焼成法に使用される酸化チタン前駆体は、溶媒に溶解させて溶液として使用することが好ましい。

[0164] 酸化チタン前駆体を溶解させる溶媒としては、水、アルコール(メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール)、THFなどが好ましい。

[0165] また、本発明に係るバッファ層形成成分が溶液である場合は、前記溶媒100質量部に対して、0.5~13質量部のバッファ層形成成分を含有させることが好ましい。

[0166] なお、CVD法は化学気相蒸着法(Chemical Vapor Deposition)と呼ばれるもので、ガス状にした原料物質(気体、液体、固体)を装置内の反応室へ供給し、基板表面において化学反応(気相反応)を起こすことで、所望の酸化チタン層を基板上に堆積させて形成する方法である。CVD法では原料物質を化学的に活性させる(励起状態)にする必要があるために熱やプラズマ、光(レーザ光や紫外線等)が用いられ、各々熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法と呼ばれている。

[0167] また、本発明に係るバッファ層の形成する他の方法としては、上記バッファ層形成用の塗布液を、インクジェット法により塗布する場合は、インクジェットヘッドは圧電素子方式であるのが好ましく、吐出量や吐出回数は適宜選択される。または、上記バッファ層形成用の塗布液を、ドクターブレード

法、スキージ法、スピコート法、スクリーン印刷法など公知の方法によって塗布してもよい。

[0168] 本発明に係るバッファ層は、上記のように、バッファ層形成用の塗布液を、透明導電性基板上に塗布した後、乾燥または／および焼結することで得られる。また、一般的には、バッファ層形成用の塗布液を透明導電性基板上に塗布した後、直ちに、乾燥または／および焼結を行うのが、導電性向上の点から好ましい。なお、バッファ層は酸化チタンを含むとは、バッファ層が、 $-Ti-O-$ 結合を有していればよく、本発明の光電変換素子のバッファ層は、結合未反応のバッファ層前駆体を含んでいてもよく、たとえば、未反応の酸化チタン前駆体等の有機物を含んでいてもよい。

[0169] 本発明に係るバッファ層形成成分を焼成してバッファ層を形成する焼成方法の条件は、使用する化合物の種類によって適宜選択するものであり、例えば焼成処理温度は $200\sim 700^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $300\sim 600^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。また、焼成処理時間は好ましくは $0.5\sim 120$ 分であり、より好ましくは $5\sim 30$ 分焼成する方法である。

[0170] (光電変換層を形成する方法)

[半導体層の作製方法]

以下、本発明に係る光電変換層形成工程(1)における半導体層の作製方法について以下説明する。上述したように、本発明に係る好適の光電変換層は、表面に増感色素が担持された半導体を凝集したものである。

[0171] 当該半導体層の半導体が粒子状の場合には、(1)半導体の分散液またはコロイド溶液(半導体含有塗布液)を導電性基板上に塗布あるいは吹き付けて、半導体層を作製する方法；(2)半導体微粒子の前駆体を導電性基板上に塗布し、水分(例えば、空気中の水分)によって加水分解後、縮合を行う方法(ゾルーゲル法)などが使用できる。上記(1)の方法が好ましい。また、本発明に係る半導体が膜状であって、導電性基板上に保持されていない場合には、半導体を導電性基板上に貼合して半導体層を作製することが好ましい。

[0172] 本発明に係る半導体層の作製方法の好ましい形態としては、上記導電性基板上に半導体の微粒子を用いて焼成により形成する方法が挙げられる。

[0173] 本発明に係る半導体層が焼成により作製される場合には、色素を用いての該半導体の増感（吸着、多孔質層への充填等）処理は、焼成後に実施することが好ましい。焼成後、半導体に水が吸着する前に素早く化合物の吸着処理を実施することが特に好ましい。

[0174] 以下、本願発明に好ましく用いられる半導体層を、半導体微粉末を用いて焼成により形成する方法について詳細に説明する。

[0175] 〈半導体含有塗布液の調製〉

まず、半導体、好ましくは半導体の微粉末を含む塗布液（半導体含有塗布液）を調製する。この半導体微粉末はその1次粒子径が微細な程好ましく、その1次粒子径は1～5000nmが好ましく、さらに好ましくは2～1000nmである。半導体微粉末を含む塗布液は、半導体微粉末を溶媒中に分散させることによって調製することができる。

[0176] 溶媒中に分散された半導体微粉末は、その1次粒子状で分散する。溶媒としては半導体微粉末を分散し得るものであればよく、特に制約されない。前記溶媒としては、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が包含される。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素等、アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体などが用いられる。塗布液中には、必要に応じ、界面活性剤、酸（酢酸、硝酸など）、粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）、キレート剤（アセチルアセトンなど）を加えることができる。溶媒中の半導体微粉末濃度の範囲は0.1～70質量%が好ましく、さらに好ましくは0.1～30質量%である。

[0177] 〈半導体含有塗布液の塗布と形成された半導体層の焼成処理〉

上記のようにして得られた半導体含有塗布液を、導電性基板上に塗布また

は吹き付け、乾燥等を行った後、空気中または不活性ガス中で焼成して、導電性基板上に半導体層（半導体膜とも言う）が形成される。ここで、塗布方法としては、特に制限されないが、ドクターブレード法、スキージ法、スピコート法、スクリーン印刷法など公知の方法が挙げられる。

[0178] 導電性基板上に半導体含有塗布液を塗布、乾燥して得られる皮膜は、半導体微粒子の集合体からなるもので、その微粒子の粒径は使用した半導体微粉末の1次粒子径に対応するものである。

[0179] このようにして導電性基板等の導電層上に形成された半導体層（半導体微粒子層）は、一般的に、導電性基板との結合力や微粒子相互の結合力が弱く、機械的強度が弱い。このため、機械的強度を高め、基板に強く固着した半導体層とするために、半導体層（半導体微粒子層）の焼成処理が行われる。

[0180] 半導体層はどのような構造を有していてもよいが、多孔質構造膜（空隙を有する、ポーラスな層ともいう）であることが好ましい。半導体層が多孔質構造膜である場合には、正孔輸送層の正孔輸送物質などの成分がこの空隙にも存在することが好ましい。ここで、半導体層の空孔率は、特に制限されないが、1～90体積%が好ましく、さらに好ましくは10～80体積%であり、特に好ましくは20～70体積%である。なお、半導体層の空孔率（空隙率）は誘電体の厚み方向に貫通性のある空孔率を意味し、水銀ポロシメーター（島津ポアサイザー9220型）等の市販の装置を用いて測定することができる。また、多孔質構造を有する焼成物膜になった半導体層の膜厚は、特に制限されないが、少なくとも1 μ m以上が好ましく、さらに好ましくは2～30 μ mである。このような範囲であれば、透過性、変換効率などの特性に優れた半導体層となりうる。なお、半導体層は、平均粒径がほぼ同じ半導体微粒子により形成された単層であっても、あるいは平均粒径や種類の異なる半導体微粒子を含む半導体層からなる多層膜（層状構造）であってもよい。

[0181] また、焼成条件は、特に制限されない。焼成処理時、焼成膜の実表面積を適切に調製し、上記の空孔率を有する焼成膜を得る観点から、焼成温度は、

900℃より低いことが好ましく、さらに好ましくは200℃～850℃の範囲であり、特に好ましくは450℃～800℃の範囲である。また、基板がプラスチック等で耐熱性に劣る場合には、250℃以上の焼成処理を行わずに、加圧により微粒子どうしおよび微粒子-基板間を固着させることもでき、あるいはマイクロ波により、基板は加熱せずに、半導体層のみを加熱処理することもできる。また、上記観点から、焼成時間は、10秒～12時間であることが好ましく、1～240分であることがより好ましく、特に好ましくは10～120分の範囲である。また、焼成雰囲気もまた、特に制限されないが、通常、焼成工程は、大気中または不活性ガス（例えば、アルゴン、ヘリウム、窒素など）雰囲気中で行われる。なお、上記焼成は、単一の温度で1回のみ行われても、または温度や時間を変化させて2回以上繰り返してもよい。

[0182] また、見かけ表面積に対する実表面積の比は、半導体微粒子の粒径および比表面積や焼成温度等によりコントロールすることができる。また、加熱処理後、半導体粒子の表面積を増大させたり、半導体粒子近傍の純度を高めたりして、色素から半導体粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば、四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行ってもよい。

[0183] [半導体層の増感処理方法]

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

[0184] 特に、本願発明の光電変換素子の用途が後述する太陽電池である場合には、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光を有効に利用できるように

吸収波長の異なる二種類以上の色素を混合して用いることが好ましい。

[0185] 上述した半導体層への増感色素の担持方法は、特に制限されず、公知の方法が同様にしてあるいは適宜修飾されて適用できる。例えば、半導体に増感色素を担持させるには、増感色素を適切な溶媒に溶解し、その溶液中によく乾燥した半導体層を長時間浸漬する方法が一般的である。ここで、増感色素を複数種併用したり、その他の色素を併用したりして増感処理する際には、各々の色素の混合溶液を調製して用いてもよいし、それぞれの色素について別々の溶液を用意して、各溶液に順に浸漬して作製することもできる。また、各増感色素について別々の溶液を用意し、各溶液に順に浸漬して作製する場合は、半導体に増感色素等を含ませる順序がどのようであってもよい。あるいは、前記色素を単独で吸着させた半導体の微粒子を混合する等することにより作製してもよい。

[0186] また、空孔率の高い半導体の場合には、空隙に水分、水蒸気等により水が半導体層上や半導体層内部の空隙に吸着する前に、増感色素等の吸着処理を完了することが好ましい。

[0187] 半導体の増感処理は、前述のように増感色素を適切な溶媒に溶解し、その溶液に前記半導体を焼成した基板を浸漬することによって行われる。その際には半導体層（半導体膜ともいう）を焼成により形成させた基板を、予め減圧処理したり加熱処理したりして膜中の気泡を除去しておくことが好ましい。このような処理により、増感色素が半導体層（半導体薄膜）内部深くに進入できるようになり、半導体層（半導体薄膜）が多孔質構造膜である場合には特に好ましい。

[0188] 増感色素を溶解するのに用いる溶媒は、増感色素を溶解することができ、かつ半導体を溶解したり半導体と反応したりすることのないものであれば格別の制限はない。しかしながら、溶媒に溶解している水分および気体が半導体膜に進入して、増感色素の吸着等の増感処理を妨げることを防ぐために、予め脱気および蒸留精製しておくことが好ましい。増感色素の溶解において好ましく用いられる溶媒としては、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、メ

タノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*t*-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等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒、塩化メチレン、1,1,2-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒などが上げられる。これらの溶媒は、単独で使用されてもあるいは2種以上を混合して使用してもよい。これらのうち、アセトニトリル、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン及び塩化メチレン、ならびにこれらの混合溶媒、例えば、アセトニトリル／メタノール混合溶媒、アセトニトリル／エタノール混合溶媒、アセトニトリル／*t*-ブチルアルコール混合溶媒が好ましい。

[0189] 〈増感処理の条件〉

本発明に係る増感処理の条件は、特に制限されない。例えば、半導体を焼成した基板を増感色素含有溶液に浸漬する時間は、半導体層（半導体膜）に深く進入して吸着等を十分に進行させ、半導体を十分に増感させることが好ましい。また、溶液中での色素の分解等により生成して分解物が色素の吸着を妨害することを抑制する観点から、増感処理温度は、0～80℃が好ましく、20～50℃がより好ましい。また、同様の観点から、増感処理時間は、1～24時間が好ましく、2～6時間がより好ましい。特に、室温（25℃）条件下で2～48時間、特に3～24時間、増感処理を行うことが好ましい。この効果は、特に半導体層が多孔質構造膜である場合において顕著である。ただし、浸漬時間については25℃条件での値であり、温度条件を変化させた場合には、上記の限りではない。

[0190] 浸漬しておくに当たり本願発明の色素を含む溶液は、前記色素が分解しない限りにおいて、沸騰しない温度にまで加熱して用いてもよい。好ましい温度範囲は5～100℃であり、さらに好ましくは25～80℃であるが、前記の通り溶媒が前記温度範囲で沸騰する場合はこの限りでない。

[0191] 「工程（2）」

本発明に係る光電変換素子の製造方法における工程（２）は、上記工程（１）で作製した光電変換層と、正孔輸送層を構成する導電性高分子の前駆体として導電性高分子前駆体と、を酸化剤存在下で接触させる。すなわち、光電変換層の構成要素である半導体層が多孔質体でない場合は、酸化剤および導電性高分子前駆体と、必要により上記説明した電解質とを当該光電変換層上に形成する方法、または酸化剤および正孔輸送層の前駆体であるモノマーもしくはプレポリマーの形態で必要により溶媒や電解質などを添加した溶液を光電変換層上に塗布した後、重合してポリマーを形成する方法が好ましい。また、光電変換層の構成要素である半導体層が多孔質体である場合は、当該多孔質体の表面を正孔輸送層が被覆するよう、より詳細には半導体層の表面に吸着した増感色素と正孔輸送層とが酸化剤存在下で接触することが好ましく、具体的には、当該多孔質体の内部や隙間まで、前記正孔輸送層の前駆体および酸化剤と、必要より添加される電解質とを含有する溶液が浸透し、かつ当該多孔質体の表面のほぼ全面を被覆するように含浸および／または塗布により導電性高分子を重合することが好ましい。

[0192] ここで、本工程（２）は、上記工程（１）で作製した光電変換層を、導電性高分子前駆体と酸化剤とを下記数式（１）：

[0193] [数5]

$$0.1 < [Ox] / [M] \quad (1)$$

[0194] 上記数式（１）中、 $[Ox]$ は、酸化剤のモル濃度（ mol/L ）であり； $[M]$ は、導電性高分子前駆体のモル濃度（ mol/L ）である、の割合で含有する溶液に接触させることが好ましい。このように導電性高分子前駆体に比して酸化剤を多く存在させると、光照射（導電性高分子前駆体の光化学重合）を行うことによって、光電解重合に比べて、均一な正孔輸送層を形成できるため、得られる光電変換素子は優れた耐久性を発揮できる。なお、 $[Ox]/[M]$ 比が0.1以下であると、酸化剤が不足し、均一な正孔輸送層を形成することができない場合がある。 $[Ox]/[M]$ 比は、好ましくは0.15～300であり、より好ましくは0.2～100ある。

- [0195] これらのうち、酸化剤および正孔輸送層の前駆体であるモノマーもしくはプレポリマーの形態で必要により溶媒や電解質などを添加した溶液を光電変換層上に塗布した後、重合してポリマーを形成する方法、または前記正孔輸送層の前駆体および酸化剤と、必要より添加される電解質とを含有する溶液が浸透し、かつ当該多孔質体の表面のほぼ全面を被覆するように含浸および／または塗布して導電性高分子前駆体を重合する方法がより好ましい。特に、光電変換層の構成要素である半導体層が多孔質体であることが好ましいため、導電性高分子前駆体および酸化剤を含有する溶液に光電変換層を含浸させる含浸法が特に好ましい。
- [0196] 当該光電変換層に塗布するまたは含浸させる溶液の組成は、導電性高分子前駆体100質量部に対して、酸化剤が10～10000質量部、支持電解質が100～100000質量部、溶媒が5000～200000質量部であることが好ましく、酸化剤が10～1000質量部、支持電解質が500～10000質量部、溶媒が10000～1000000質量部であることがより好ましい。
- [0197] また、前記溶媒としては、支持電解質および前記単量体或いはその多量体を溶解できるものであれば特に限定されないが、ブチレンオキシド、クロロホルム、シクロヘキサノン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネイト、ジクロロメタン、*o*-ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメトキシエタン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、塩化メチレン等が挙げられる。また、上記溶媒に、必要に応じて水やその他の有機溶剤を加えて混合溶媒として使用してもよい。上記溶媒は、単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用してもよい。
- [0198] また、上記溶液を光電変換層に塗布して正孔輸送層を形成する場合の塗布方法としては、具体的には、ディッピング、滴下、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター、エアナイフコート

、カーテンコート、ワイヤーバーコート、グラビアコート、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート、および米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の各種塗布法を用いることができる。また、このような塗布の操作を繰り返し行って積層するようにしてもよい。この場合の塗布回数は、特に制限されず、所望の正孔輸送層の厚みに応じて適宜選択できる。

[0199] 「工程（3）」

本発明に係る光電変換素子の製造方法における工程（3）は、上記工程（2）の後、酸化剤存在下で増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合して正孔輸送層を形成する。すなわち、酸化剤および正孔輸送層の前駆体であるモノマーもしくはプレポリマー（多量体）の形態で必要により溶媒や電解質などを添加した溶液に光電変換層を含浸した状態で外部から増感色素に対して光を照射することが好ましい。また、当該溶液を光電変換層上に塗布した状態で外部から増感色素に対して光を照射してもよい。

[0200] 本発明に係る製造方法において、光電変換層（特に光電変換層中の増感色素）に光を照射する条件は、特に制限されないが、照射する光の波長が増感色素の吸収波長を含むことが好ましい。具体的には、波長400nm以上、好ましくは400～1100nm、より好ましくは波長430nm超1100nm以下の光源を用いることが好ましい。また、光の強度は、10～150mW/cm²であることが好ましく、20～80mW/cm²であることがより好ましい。増感色素に光を照射する時間は、0.1～30分間が好ましく、0.5～15分間がより好ましい。400nm以上の波長の光を選択的に照射すると、それ以下の波長の光で生じるチタニア光触媒作用が抑制され、色素を分解の懸念が無くなり、厚い正孔輸送層を形成する為長時間の光照射する場合にも安定した特性の光電変換素子ができる。さらに、1100nmよりも長波の赤外光の照射を抑制する事は、過剰照射による加熱抑制を図れ、層間剥離を抑制でき、高い光電変換応率を得られると共に、単量体式1を

有する高分子を有する正孔輸送層を用いる場合には、1100nmを超える波長の光がこの高分子の吸収領域にかかることから生じる、高分子の分解などの副反応が抑制され、安定した特性が得られる事から好ましい。

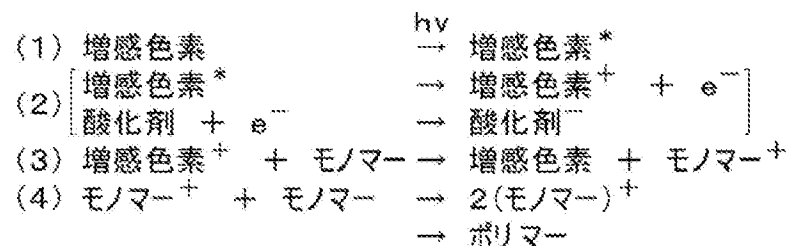
[0201] 増感色素に光を照射する波長を、430nm以下、好ましくは420nm以下、より好ましくは400nm以下の波長を用いるとチタニアを励起してしまうため光触媒作用が働き色素を分解する。さらに、色素によって若干の差があるが長波長の光の方がよりチタニア細孔の奥まで光を透過するため、より均一に重合が進む。一方、光源の波長が長波長すぎてしまうと逆に色素の吸収が無くなり重合が進行しない。よって波長を上記範囲に設定している。また、光量については、上記と同様に光をチタニア細孔の奥まで透過させるために必要と思われる光の量として上記範囲に設定している。さらに照射時間については、この範囲内であれば十分に重合が進む時間を示している。

[0202] なお、本発明に係る光源としてはキセノンランプ、ハロゲンランプ、LED、などが挙げられる。

[0203] 以下の反応式で示すように、光電変換層に吸着している増感色素に光照射を行うと、光により増感色素が励起され、当該励起された電子は酸化剤により消費されるため増感色素がカチオン状態となる。このカチオン状態となった増感色素が導電性高分子前駆体から電子を抜き取ることで導電性高分子前駆体がカチオン化して重合開始剤としての役割を担うと考えられる。

[0204] [化27]

(反応式)



[0205] これにより、光重合で導電性高分子を形成することができるため、電解重合に比べ重合時間を短縮することができ、容易に光電変換層（半導体層）の表面に十分量でかつ緻密に重合体の層を形成できる。また、上記方法による

と、増感色素の分解の問題を解決することができ、カルボン酸を有する色素を好適に使用することができる。

[0206] 当該光電変換層に塗布するまたは含浸させる溶液の塗布および／または含浸させる温度範囲は、その溶媒が固化・突沸しない範囲に設定することが好ましく、一般的には、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ である。

[0207] また、工程（3）で、光電変換層上に正孔輸送層を形成させた後、必要により上記溶媒を用いて公知の方法で洗浄する工程、および／または $25\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、 $0.2\sim 12$ 時間の条件で乾燥する工程を行ってもよい。

[0208] さらに、必要により工程（3）において、導電性高分子前駆体を光重合した導電性高分子を形成して正孔輸送層を光電変換層表面に設けた後、上記光電変換層を含浸および／または塗布するために使用する溶媒と、上記支持電解質および上記有機塩からなる群から選択される少なくとも一つと、を混合させた溶液に、正孔輸送層が形成された半導体電極を導電性高分子のドーパ率向上とチタニアから成功輸送層への逆電子移動防止の目的で $-10\sim 70^{\circ}\text{C}$ 、 $0.1\sim 2$ 時間浸漬させてもよい。その場合、浸漬させた後、自然乾燥で $0.01\sim 24$ 時間静置させて、後述の工程（4）を行うことが好ましい。

[0209] 「工程（4）」

本発明に係る光電変換素子の製造方法における工程（4）は、上記工程（3）の後、前記正孔輸送層上に第二電極を形成する工程である。

[0210] 本発明に係る第二電極形成方法は、特に制限されず、公知の方法が適用できる。例えば、上記第二電極の材料を蒸着（真空蒸着を含む）、スパッタリング、塗布、スクリーン印刷等の方法が好ましく使用される。

[0211] 上記したようにして得られる、本発明の光電変換素子は、効率よく光を吸収することができる。具体的には、光電変換素子の 1000nm における吸光度（ A_{1000} ）が、下記数式（2）：

[0212] [数6]

$$A_{1000} \geq FT_{sc} / 8 \quad (2)$$

[0213] を満たす。上記数式(2)中、 A_{1000} は、1000nmにおける光電変換素子の吸光度であり； $F T_{sc}$ は、半導体層の膜厚(μm)である。

[0214] (太陽電池)

本願発明の光電変換素子は、太陽電池に特に好適に使用できる。したがって、本願発明は、本願発明の光電変換素子または本願発明の方法によって製造される光電変換素子を有することを特徴とする太陽電池をも提供する。

[0215] 本願発明の太陽電池は、上記本願発明の光電変換素子を有する。本願発明の太陽電池は、本願発明の光電変換素子を具備し、太陽光に最適の設計並びに回路設計が行われ、太陽光を光源として用いたときに最適な光電変換が行われるような構造を有する。即ち、色素増感された半導体に太陽光が照射されうる構造となっている。本願発明の太陽電池を構成する際には、前記光電変換層、正孔輸送層および第二電極をケース内に収納して封止するか、あるいはそれら全体を樹脂封止することが好ましい。

[0216] 本願発明の太陽電池に太陽光または太陽光と同等の電磁波を照射すると、半導体に担持された増感色素は照射された光もしくは電磁波を吸収して励起する。励起によって発生した電子は半導体に移動し、次いで導電性支持体および外部負荷を経由して第二電極に移動して、正孔輸送層の電荷輸送性材料に供給される。一方、半導体に電子を移動させた増感色素は酸化体となっているが、第二電極から正孔輸送層の重合体を経由して電子が供給されることにより、還元されて元の状態に戻り、同時に正孔輸送層の重合体は酸化されて、再び第二電極から供給される電子により還元されうる状態に戻る。このようにして電子が流れ、本願発明の光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

実施例

[0217] 以下、実施例により本願発明を詳細に説明するが、本願発明の範囲はこれらに限定されない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温(25℃)で行われた。

[0218] 「色素増感光電変換素子の製造」

(実施例1)

ガラス基板上に第一電極としてシート抵抗 $20\Omega/\square$ (square) のフッ素ドーパ酸化スズ (FTO) をスパッタリングして透明導電層 (FTO) (FTOの塗布量： $7\text{g}/\text{m}^2$ 基板) を形成し、導電性ガラス基板 (第一電極基板) を得た。当該ガラス基板の厚みは 1.0mm 、第一電極の厚みは $1\mu\text{m}$ であった。得られた導電性ガラス基板の透明電極層 (FTO) 上に、TC100 (マツモト交商製) : チタンジイソプロポキシビス (アセチルアセトネート) を滴下して、スピコート法により塗布した後、 450°C で8分間加熱した。それより、透明導電膜 (FTO) 上に厚み 50nm の酸化チタンの薄層 (空孔率C： 1.0 体積%) からなるバッファ層を形成した。

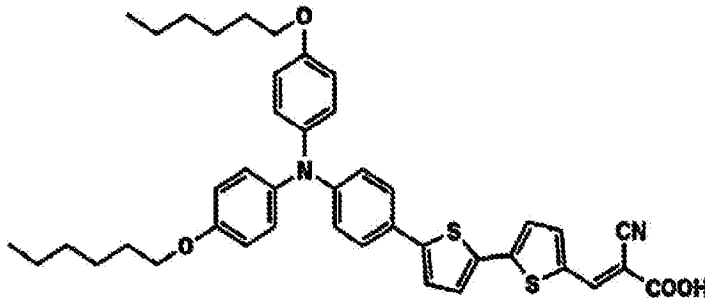
[0219] 上記バッファ層上に、酸化チタンペースト (アナターゼ型、1次平均粒径 (顕微鏡観察平均) 18nm 、エチルセルロースを 10% アセチルアセトン水に分散) を、スクリーン印刷法 (塗布面積： 25mm^2) により塗布した。得られた塗膜を 200°C で10分間、および 500°C で15分間焼成して厚さ $2.5\mu\text{m}$ の空孔率が 60 体積%の酸化チタンの多孔質層 (多孔質の半導体層；空孔率D： 60 体積%) を形成した。

[0220] 増感色素としてA-4 (コニカミノルタ社製) をアセトニトリル：t-ブチルアルコール=1：1 (体積比) の混合溶媒に溶解し、 $5\times 10^{-4}\text{mol}/\text{l}$ の溶液を調製した。この溶液に、上記酸化チタンの多孔質膜を形成したFTOガラス基板を室温 (25°C) で3時間浸漬して色素を吸着させた。これより、色素を担持する多孔質の半導体層 (光電変換層) を有する半導体電極を得た。なお、この際の半導体層 1m^2 当たりの増感色素の総担持量は、 1mol であった。また用いた増感色素は $350\sim 650\text{nm}$ に吸収帯を持つ以下の構造式のものを使用した。

[0221]

[化28]

A-4



[0222] 一方、上記導電性高分子前駆体M1-1(2, 2'-ビス[3, 4-(エチレンビスオキシ)チオフェン])を 1×10^{-2} (mol/l)、Li[(CF₃SO₂)₂N]を0.1 (mol/l)の割合でアセトニトリルに溶解して溶液を調製した後、35wt%の過酸化水素水を1v/v%となるように当該溶液に加え、上記作製した半導体電極を浸漬させた。そして、半導体電極の外側から、キセノンランプから420nm以下の波長をカットするシャープカットフィルター(HOYA製:S-L42)を通した光を2分間照射し、光重合を行った。当該光照射の条件は、光強度22mW/cm²とした。この条件で、光を照射したところ、600~1100nmに新たな吸収が現れ、導電性高分子前駆体が重合して導電性高分子を形成していることを確認した。その後、重合により正孔輸送層が形成された半導体電極をアセトニトリルで洗浄した後、乾燥させた。得られた正孔輸送層は、溶媒には不溶の重合膜であった。

[0223] 次いで、正孔輸送層が形成された半導体電極(半導体電極/正孔輸送層)を、Li[(CF₃SO₂)₂N]を 15×10^{-3} (mol/l)、tert-ブチルピリジンを 50×10^{-3} (mol/l)の割合で含有するアセトニトリル溶液に10分間浸漬させた。得られた半導体電極/正孔輸送層を自然乾燥させた後、さらに真空蒸着法で金を60nm蒸着して、第二電極を形成した。これにより、光電変換素子SC-1を得た。

(実施例2~18)

表2で示すように、実施例1で使用した酸化剤の種類、導電性高分子前駆

体の種類、照射光、または色素の種類以外は上記実施例1で作製した方法と同様に光電変換素子SC-2~SC-18を製造した。

[0224] (実施例19~21)

SC-1で使用した過酸化水素水添加量をそれぞれ0.02、0.1、10v/v%にした以外はSC-1と同様にしてSC-19~21を製造した。

(比較例1)

光電変換素子1の作製において、前記半導体電極を、上記導電性高分子前駆体M1-1を 1×10^{-2} (mol/l)の割合で含有し、Li[(CF₃SO₂)₂N]を0.1 (mol/l)の割合で含有するアセトニトリル溶液(電解重合溶液)に浸漬した。作用極を前記半導体電極、対極を白金線、参照電極をAg/Ag⁺(AgNO₃ 0.01M)、保持電圧を-0.16Vとした。半導体層方向から、キセノンランプから420nm以下の波長をカットするシャープカットフィルター(HOYA製:S-L42)を通した光を照射しながら(キセノンランプ使用、光強度22mW/cm²)30分間電圧を保持して、正孔輸送層を前記半導体電極表面に形成した。得られた半導体電極/正孔輸送層をアセトニトリルで洗浄、乾燥し、電荷輸送層を得た以外は同様にして、光電変換素子SC-22を作製した。

[0225] (比較例2)

光電変換素子1の作製において、前記半導体電極を、上記導電性高分子前駆体M1-1(2,2'-ビ[3,4-(エチレンビスオキシ)チオフェン])を 1×10^{-2} (mol/l)、Li[(CF₃SO₂)₂N]を0.1 (mol/l)の割合でアセトニトリルに溶解して溶液を調製した後、コバルトクロロペンタンアミン錯体を 1×10^{-3} (mol/l)となるように当該溶液に加えた以外は、本発明の実施例1と同様にして、光電変換素子SC-23を作製した。

[0226] 上記光電変換素子SC-1~SC-23の組成を下記表2に示す。

[0227] 「色素増感光電変換素子の評価」

上記光電変換素子 SC-1～SC-22 について、下記評価を行い、結果を下記表 3 に示す。

[0228] (初期光電変換効率の測定)

上記実施例および比較例で作製した光電変換素子を、ソーラーシミュレータ（英弘精機製）を用いて、得られた光電変換素子に、キセノンランプから AM フィルター（AM-1.5）を通して強度 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を照射した。そして、I-V テスターを用いて、光電変換素子の室温での電流-電圧特性を測定し、短絡電流密度（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、および形状因子（F.F.）を測定した。これらの値を、下記式に当てはめて光電変換効率 η （%）を求めた。

[0229] [数7]

式 (A) :

$$\eta = 100 \times (V_{oc} \times J_{sc} \times F.F.) / P$$

[0230] ここで、P は入射光強度 [mW/cm^2]、 V_{oc} は開放電圧 [V]、 J_{sc} は短絡電流密度 [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]、F.F. は曲線因子を示す。

[0231] (光劣化試験後の光電変換効率の測定)

開回路状態で、キセノンランプから AM フィルター（AM-1.5）を通して強度 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を 6 時間照射した後、前述と同様にして光電変換素子の光電変換効率 η_1 （%）を求めた。そして、初期の光電変換効率 η に対する光劣化後の光電変換効率 η_1 の比率 η_1 / η を求めた。それぞれ、ソーラーシミュレータ（英弘精機製）を用い、相対湿度 60% RH の条件で 20℃、45℃、0℃ の条件下において、AM フィルター（AM-1.5）を通したキセノンランプから 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を照射することにより行った。即ち、光電変換素子について、I-V テスターを用いて室温にて電流-電圧特性を測定し、短絡電流（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、および曲線因子（F.F.）を求め、これらから光電変換効率（ η （%））を求めた。なお、光電変換素子の変換効率（ η （%））は上記式 (A) に基づいて算出した。

[0232] [表2]

光電変換素子	酸化剤	重合後の酸化剤の状態	導電性高分子前駆体	照射光の波長	色素種
SC-1	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-2	AgNO ₃	固体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-3	クメンヒドロペルオキシド	固体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-4	FeCl ₂	固体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-5	HCOOH	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-6	MeOH	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-7	H ₂ O ₂	液体	M1-4	430nm 以下カット	A-4
SC-8	H ₂ O ₂	液体	M1-21	430nm 以下カット	A-4
SC-9	H ₂ O ₂	液体	M1-26	430nm 以下カット	A-4
SC-10	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以上カット	A-4
SC-11	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-44
SC-12	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	B-11
SC-13	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	B-27
SC-14	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	C-1
SC-15	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	C-3
SC-16	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	C-14
SC-17	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	D-1
SC-18	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	D-2
SC-19	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-20	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-21	H ₂ O ₂	液体	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-22	なし	-	M1-1	430nm 以下カット	A-4
SC-23	コハルトクロロ ヘンタンアミン錯体	固体	M1-1	430nm 以下カット	A-4

[0233]

[表3]

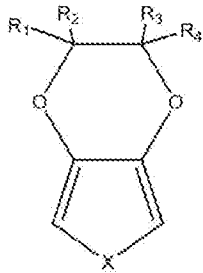
光電変換素子の 光電変換効率 (η (%))	光電変換素子の 光電変換効率 (η (%))		形状因子	開放電圧 (mV)	短絡電流 (mA \cdot cm $^{-2}$)	[Ox1]/[M]	A $_{1000}$:1000nmに おける素子の吸光度	多孔質膜厚 (FT $_{sc}$)/ μ m	光電変換素子の 光電変換効率 (η (%))
	光劣化前 (%)	光劣化後 (%)							
SC-1	4.82	3.98	0.61	821	9.62	10	0.59	3.0	82.61
SC-2	4.45	3.53	0.60	814	9.11	10	0.50	3.1	79.34
SC-3	4.35	3.35	0.61	811	8.80	10	0.41	3.0	76.95
SC-4	4.19	3.09	0.58	854	8.45	10	0.41	3.0	73.83
SC-5	4.33	3.26	0.60	839	8.61	10	0.47	3.1	75.21
SC-6	4.48	3.30	0.62	822	8.79	10	0.51	3.1	73.67
SC-7	4.49	3.37	0.60	834	8.98	10	0.60	3.0	75.00
SC-8	4.35	3.22	0.55	932	8.49	10	0.57	3.1	73.99
SC-9	4.26	2.97	0.62	871	7.88	10	0.55	3.2	69.79
SC-10	4.12	2.81	0.60	845	8.12	10	0.40	2.9	68.26
SC-11	4.08	2.65	0.59	871	7.93	10	0.63	3.0	65.03
SC-12	3.93	2.56	0.63	854	7.31	10	0.61	3.1	65.09
SC-13	4.14	2.98	0.59	810	8.67	10	0.62	3.1	71.92
SC-14	3.93	2.54	0.59	955	6.98	10	0.61	3.0	64.58
SC-15	3.79	2.39	0.62	791	7.73	10	0.57	3.1	63.04
SC-16	3.63	2.37	0.63	809	7.12	10	0.59	2.9	65.31
SC-17	3.95	2.41	0.63	810	7.75	10	0.52	2.9	60.94
SC-18	3.56	2.18	0.62	794	7.23	10	0.54	3.1	61.25
SC-19	4.12	2.77	0.61	842	8.03	0.2	0.41	2.9	67.16
SC-20	4.45	3.71	0.64	785	8.85	1	0.68	3.0	83.44
SC-21	4.09	3.00	0.63	798	8.14	100	1.03	3.1	73.31
SC-22	3.92	1.02	0.58	821	8.24	-	0.35	2.9	26.00
SC-23	1.25	0.31	0.51	764	3.22	0.1	0.22	3.0	24.71

請求の範囲

- [請求項1] 基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層、ならびに第二電極を有する光電変換素子において、
- 前記正孔輸送層は、酸化剤存在下で前記光電変換層と導電性高分子前駆体とを接触した後、前記増感色素に光を照射することによって前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成したことを特徴とする光電変換素子。
- [請求項2] 前記導電性高分子前駆体および前記酸化剤は、下記数式(1)：
- [数1]
- $$0.1 < [Ox] / [M] \quad (1)$$
- 上記数式(1)中、[Ox]は、前記酸化剤のモル濃度であり；[M]は、前記導電性高分子前駆体のモル濃度である、
- の割合で接触させることを特徴とする請求項1記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記酸化剤は、過酸化水素、酸素、メタノール、金属塩または有機過酸化物である、請求項1または2のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記酸化剤は、 $-0.5 \sim +2.0$ (V) の標準電極電位 ($E^0_{(Ox)}$) を有する、
- 請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記酸化剤が前記光照射により気体化合物または液体化合物となる、請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記導電性高分子前駆体は、下記単量体式1：

[化1]

(単量体式1)



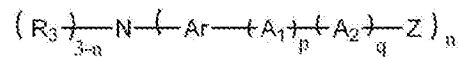
上記単量体式1中、Xは、S、NR、Oを表し、Rは水素、アルキル基のいずれかであり、R₁~R₄は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~30の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素原子数3~10のシクロアルキル基、炭素原子数1~30のアルコキシ基、炭素原子数2~30のポリエチレンオキシド基、または置換もしくは無置換の炭素原子数4~30の環式化合物含有基である、に示される繰り返し単位を有する、請求項1~5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項7] 前記増感色素は、カルボキシル基を有する、請求項1~6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項8] 前記増感色素は、一般式(1)：

[化2]

一般式(1)：



上記一般式(1)中、R₃は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のアルキニル基、置換もしくは未置換のアリール基、アミノ基、シアノ基、または置換もしくは未置換の複素環基を表し、

Arは、二価の環式化合物基を表し、

A₁およびA₂は、それぞれ独立して、単結合、2価の飽和もしくは不

飽和の炭化水素基、置換もしくは未置換のアルキレン基、アリーレン基、または2価の複素環基を表し、

Zは、酸性基、アルコキシシランまたはハロゲン化シランを有する有機基であり、

p、qは、それぞれ独立して、0以上6以下の整数であり、

nは、1以上3以下の整数であり、

nが1のとき、2つのR₃は互いに異なるものであってもよく、また、R₃は他の置換基と連結して環構造を形成したものであってもよく、nが2以上のとき、複数のA_r、A₁、A₂、Zは互いに異なるものであってもよい、

で示される、請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記増感色素は、前記一般式(1)中、n=2である、請求項8に記載の光電変換素子。

[請求項10] 前記半導体が酸化チタンである、請求項1～9のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項11] 前記光電変換素子の1000nmにおける吸光度(A₁₀₀₀)が、下記数式(2)：

[数2]

$$A_{1000} \geq FT_{sc} / 8 \quad (2)$$

上記数式(2)中、A₁₀₀₀は、1000nmにおける光電変換素子の吸光度であり；

FT_{sc}は、半導体層の膜厚(μm)である、

を満たす、請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項12] 基板、第一電極、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を有する正孔輸送層ならびに第二電極を有する光電変換素子の製造方法において、

前記第一電極を表面に備えた基板上に前記光電変換層を形成する工程(1)と、

前記酸化剤存在下で光電変換層に前記導電性高分子前駆体を接触する工程（２）と、

前記酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合して正孔輸送層を形成する工程（３）と、

第二電極を形成する工程（４）と、
を有する光電変換素子の製造方法。

[請求項13] 前記工程（２）において、前記導電性高分子前駆体および前記酸化剤は、下記数式（１）：

[数3]

$$0.1 < [Ox] / [M] \quad (1)$$

上記数式（１）中、[Ox]は、前記酸化剤のモル濃度であり；[M]は、前記導電性高分子前駆体のモル濃度である、
の割合で接触させることを特徴とする請求項１２記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項14] 前記酸化剤は、過酸化水素、金属塩または有機過酸化物である、請求項１２または１３に記載の方法。

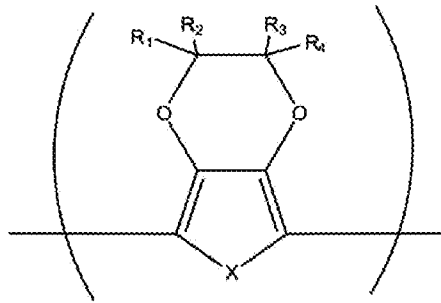
[請求項15] 前記酸化剤は、 $-0.5 \sim +2.0$ （V）の標準電極電位（ $E^0_{(Ox)}$ ）を有する、
請求項１２～１４のいずれか１項に記載の方法。

[請求項16] 前記酸化剤が前記光照射により気体化合物または液体化合物となる、請求項１２～１５のいずれか１項に記載の方法。

[請求項17] 前記導電性高分子は下記一般式（２）

[化3]

一般式(2)

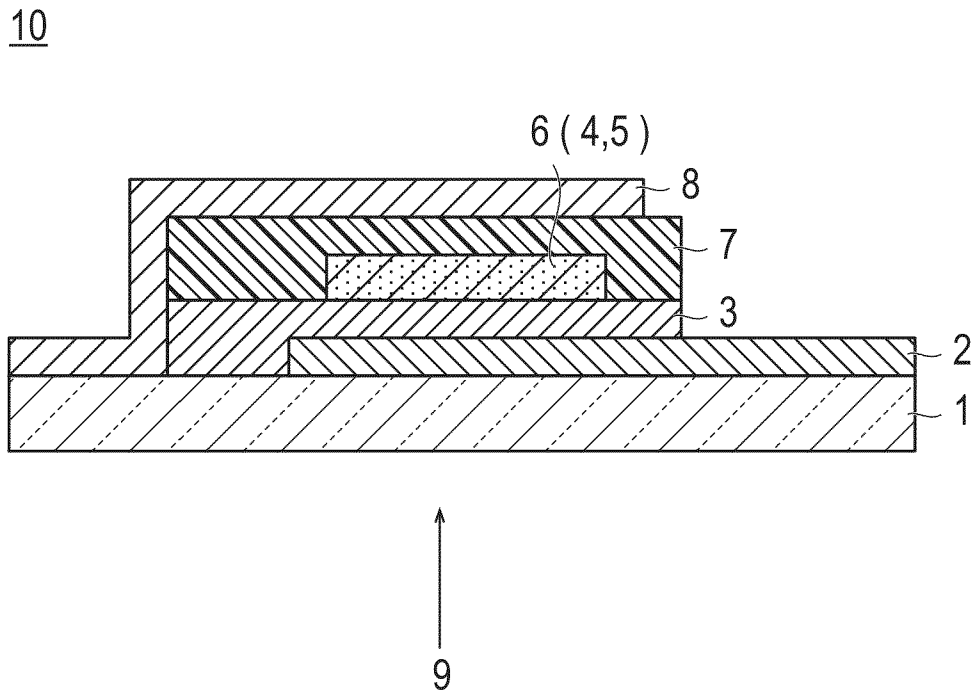


上記一般式(2)中、Xは、S、NR、Oを表し、Rは水素、アルキル基のいずれかであり、 $R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～30の直鎖または分岐状のアルキル基、炭素原子数3～10のシクロアルキル基、炭素原子数1～30のアルコキシ基、炭素原子数2～30のポリエチレンオキシド基、または置換もしくは無置換の炭素原子数4～30の環式化合物含有基である、

、

に示される繰り返し単位を有する、請求項12～16のいずれか1項に記載の方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/075194

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M14/00(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)n, C09B57/00(2006.01)n

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)
H01M14/00, C07D495/04, C08G61/12, H01L31/04, C09B23/00, C09B57/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-64332 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 29 March 2012 (29.03.2012), entire text & US 2012/0060927 A1	1-17
A	JP 2012-144688 A (Fujifilm Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text & WO 2011/152284 A1 & CN 102906935 A	1-17
A	WO 2007/007735 A1 (Osaka University), 18 January 2007 (18.01.2007), entire text (Family: none)	1-17

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 18 October, 2013 (18.10.13)	Date of mailing of the international search report 29 October, 2013 (29.10.13)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075194

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-63758 A (FDK Corp.), 26 February 2004 (26.02.2004), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 3-134018 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 07 June 1991 (07.06.1991), entire text (Family: none)	1-17
P,A	JP 2013-145677 A (Konica Minolta, Inc.), 25 July 2013 (25.07.2013), entire text (Family: none)	1-17
E,A	JP 2013-186996 A (Konica Minolta, Inc.), 19 September 2013 (19.09.2013), entire text (Family: none)	1-17

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)n, C09B57/00(2006.01)n</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01M14/00, C07D495/04, C08G61/12, H01L31/04, C09B23/00, C09B57/00</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2013年													
日本国実用新案登録公報	1996-2013年													
日本国登録実用新案公報	1994-2013年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-64332 A（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社） 2012.03.29, 全文 & US 2012/0060927 A1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-144688 A（富士フイルム株式会社）2012.08.02, 全文 & WO 2011/152284 A1 & CN 102906935 A</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2007/007735 A1（国立大学法人大阪大学）2007.01.18, 全文（フ ァミリーなし）</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	JP 2012-64332 A（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社） 2012.03.29, 全文 & US 2012/0060927 A1	1-17	A	JP 2012-144688 A（富士フイルム株式会社）2012.08.02, 全文 & WO 2011/152284 A1 & CN 102906935 A	1-17	A	WO 2007/007735 A1（国立大学法人大阪大学）2007.01.18, 全文（フ ァミリーなし）	1-17
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												
A	JP 2012-64332 A（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社） 2012.03.29, 全文 & US 2012/0060927 A1	1-17												
A	JP 2012-144688 A（富士フイルム株式会社）2012.08.02, 全文 & WO 2011/152284 A1 & CN 102906935 A	1-17												
A	WO 2007/007735 A1（国立大学法人大阪大学）2007.01.18, 全文（フ ァミリーなし）	1-17												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>18.10.2013</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>29.10.2013</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>大久保 智之</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>	<table border="1"> <tr> <td>4 X</td> <td>3 4 4 6</td> </tr> </table>	4 X	3 4 4 6										
4 X	3 4 4 6													

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
A	JP 2004-63758 A (FDK 株式会社) 2004.02.26, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 3-134018 A (三井石油化学工業株式会社) 1991.06.07, 全文 (ファミリーなし)	1-17
P, A	JP 2013-145677 A (コニカミノルタ株式会社) 2013.07.25, 全文 (ファミリーなし)	1-17
E, A	JP 2013-186996 A (コニカミノルタ株式会社) 2013.09.19, 全文 (ファミリーなし)	1-17