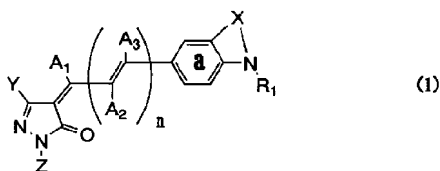


 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)	(45) 공고일자 2013년04월03일 (11) 등록번호 10-1249727 (24) 등록일자 2013년03월27일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01L 31/04</i> (2006.01) <i>H01M 14/00</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2007-7025067 (22) 출원일자(국제) 2006년05월23일 심사청구일자 2010년12월09일 (85) 번역문제출일자 2007년10월30일 (65) 공개번호 10-2008-0017301 (43) 공개일자 2008년02월26일 (86) 국제출원번호 PCT/JP2006/310246 (87) 국제공개번호 WO 2006/126538 국제공개일자 2006년11월30일 (30) 우선권주장 JP-P-2005-00151422 2005년05월24일 일본(JP) (56) 선행기술조사문헌 JP2004207224 A JP2005129329 A JP2005129429 A JP2005129430 A 전체 청구항 수 : 총 22 항	(73) 특허권자 니폰 가야꾸 가부시끼가이샤 일본국, 도쿄도 지요다쿠 후지미 1쵸메 11반 2고 (우: 102-8172) (72) 발명자 시가키 고이치로 일본 115-8588 도쿄 기타구 시모 3-31-12 니폰 가 야꾸가부시끼가이샤 기노카가쿠형 켄큐쇼나이 가네코 마사요시 일본 115-8588 도쿄 기타구 시모 3-31-12 니폰 가 야꾸가부시끼가이샤 기노카가쿠형 켄큐쇼나이 (뒷면에 계속) (74) 대리인 최규팔
심사관 : 여덕호	
발명의 국문명칭 색소증감 광전변환소자	

(57) 요약

본 발명은 하기 식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자를 사용한 광전변환소자 및 그것을 사용한 태양전지에 관한 하는 것으로, 변환효율이 좋은 태양전지를 저렴하게 얻을 수 있다.



상기 식(1)에서, n은 0~7의 정수, R₁은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 또는 지방족 탄화수소 잔기, 아실기, X는 탄소 수 2~4로 이루어지는 치환기를 가질 수 있는 탄화수소 잔기, Y는 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 또는 지방족 탄화수소 잔기, 카르복실기를 나타내고, 카르복실기가 바람직하다, Z는 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 또는 지방족 탄화수소 잔기, 아실기, A₁, A₂ 및 A₃은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 또는 지방족 탄화수소 잔기 등을 나타내며, 수소원자가 바람직하다. 벤젠환 a는 상기 식에 기재 이외의 치환기를 가질 수 있다.

(72) 발명자

마에노소노 아키라

일본 115-8588 도쿄 기타구 시모 3-31-12 니폰 가
야꾸가부시끼가이샤 기노카가쿠형 켄큐쇼나이

호시 다카유키

일본 115-8588 도쿄 기타구 시모 3-31-12 니폰 가
야꾸가부시끼가이샤 기노카가쿠형 켄큐쇼나이

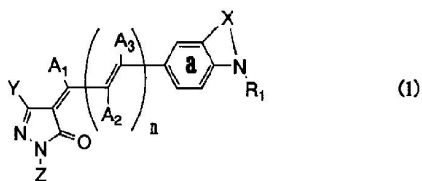
이노우에 데루히사

일본 115-8588 도쿄 기타구 시모 3-31-12 니폰 가
야꾸가부시끼가이샤 기노카가쿠형 켄큐쇼나이

특허청구의 범위

청구항 1

식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자를 사용하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자:



상기 식(1)에서,

n 은 0~7의 정수를 나타내고,

R_1 은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내며,

X 는 벤젠환 a 에 결합하는 질소원자와 함께 헤테로사이클을 형성하는 연결기이고, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$ 을 나타내고,

Y 는 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 카르복실기, 인산기, 설폰산기, 시아노기, 아미드기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내며,

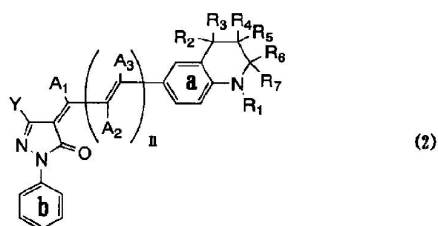
Z 는 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기를 나타내고,

A_1 , A_2 및 A_3 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로젠원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 아실기를 나타내며, n 이 2 이상에서 A_2 및 A_3 의 각각이 복수 존재하는 경우에는, 각각의 A_2 및 각각의 A_3 은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있고, n 이 0 이외인 경우에는, A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 것이 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있으며,

벤젠환 a 는 식(1)에 기재되어 있는 X 및 질소원자 이외의 치환기로서 할로젠원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기가 복수 존재하는 경우, 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 메틴계 색소가 하기 식(2)로 나타내는 메틴계 색소인 광전변환소자:



상기 식(2)에서,

n 은 0~7의 정수를 나타내고,

R_1 은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내며,

Y 는 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 카르복실기, 인산기, 설펜산기, 시아노기, 아미드기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고,

A_1 , A_2 및 A_3 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로겐원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 아실기를 나타내며, n 이 2 이상에서 A_2 및 A_3 의 각각이 복수 존재하는 경우에는, 각각의 A_2 및 각각의 A_3 은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있고, n 이 0 이외인 경우에는, A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 것이 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있으며,

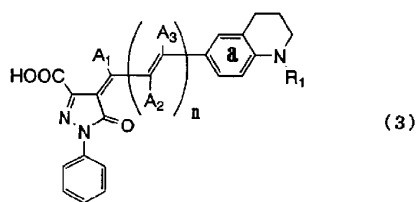
벤젠환 a 는 식(1)에 기재되어 있는 X 및 질소원자 이외의 치환기로서 할로겐원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기가 복수 존재하는 경우, 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있고,

$R_2 \sim R_7$ 은 각각 독립적으로 수소원자를 나타내며,

벤젠환 b 는 할로겐원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 설펜산기, 카르복실기, 인산기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~5개의 치환기를 가질 수 있고, 복수의 치환기가 존재하는 경우 그것들의 치환기는 서로 결합해서 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 메틴계 색소가 하기 식(3)으로 나타내는 메틴계 색소인 광전변환소자:



상기 식(3)에서,

n 은 0~7의 정수를 나타내고,

R_1 은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내며,

A_1 , A_2 및 A_3 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로겐원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 아실기를 나타내고, n 이 2 이상에서 A_2 및 A_3 의 각각이 복수 존재하는 경우에는, 각각의 A_2 및 각각의 A_3 은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있으며, n 이 0 이외인 경우에는, A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 것이 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있고,

벤젠환 a 는 식(1)에 기재되어 있는 X 및 질소원자 이외의 치환기로서 할로겐원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기가 복수 존재하는 경우, 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, n 이 0~6인 광전변환소자.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 은 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기인 광전변환소자.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기가 치환기를 가질 수 있는 탄소 수 5~36의 지방족 탄화수소 잔기인 광전변환소자.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, R_1 은 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기인 광전변환소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기가 탄소 수 1~36의 지방족 탄화수소 잔기를 치환기로서 가지는 방향족 탄화수소 잔기인 광전변환소자.

청구항 9

제 1 항에 기재된 식(1)로 나타내는 메틴계 색소의 일종 이상과, 금속착체 또는 제 1 항에 기재된 식(1) 이외의 구조를 가지는 유기색소 중 적어도 하나에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자를 사용하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자.

청구항 10

제 1 항 내지 제 3 항 및 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 산화물 반도체 미립자가 2산화 티탄, 산화 아연 또는 산화 주석을 함유하는 것인 광전변환소자.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자가, 산화물 반도체 미립자에, 포섭 화합물의 존재 하에 메틴계 색소를 담지시킨 것인 광전변환소자.

청구항 12

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자가, 산화물 반도체 미립자의 박막에, 메틴계 색소를 담지시켜서 수득된 것인 광전변환소자.

청구항 13

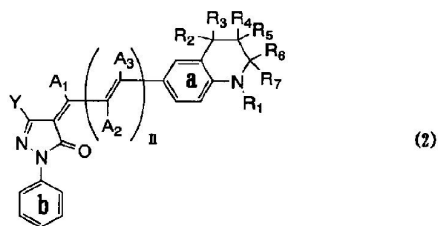
제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 광전변환소자를 포함하는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 14

제 1 항에 기재된 식(1)로 나타내는 메틴계 색소.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 메틴계 색소가 하기 식(2)로 나타내는 메틴계 색소:



상기 식(2)에서,

n은 0~7의 정수를 나타내고,

R₁은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내며,

Y는 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 카르복실기, 인산기, 설펜산기, 시아노기, 아미드기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고,

A₁, A₂ 및 A₃는 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로젠원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 아실기를 나타내며, n이 2 이상에서 A₂ 및 A₃의 각각이 복수 존재하는 경우에는, 각각의 A₂ 및 각각의 A₃은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있고, n이 0 이외인 경우에는, A₁, A₂ 및 A₃ 중 어느 것이 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있으며,

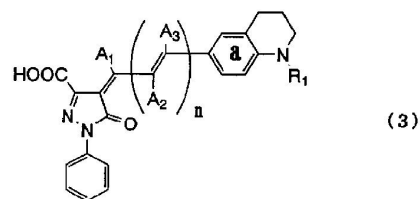
벤젠환 a는 식(1)에 기재되어 있는 X 및 질소원자 이외의 치환기로서 할로젠원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기가 복수 존재하는 경우, 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있고,

R₂~R₇은 각각 독립적으로 수소원자를 나타내며,

벤젠환 b는 할로젠원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 설펜산기, 카르복실기, 인산기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~5개의 치환기를 가질 수 있고, 복수의 치환기가 존재하는 경우 그것들의 치환기는 서로 결합해서 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 메틴계 색소가 하기 식(3)으로 나타내는 메틴계 색소:



상기 식(3)에서,

n은 0~7의 정수를 나타내고,

R_1 은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내며,

A_1 , A_2 및 A_3 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로겐원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 아실기를 나타내고, n 이 2 이상에서 A_2 및 A_3 의 각각이 복수 존재하는 경우에는, 각각의 A_2 및 각각의 A_3 은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있으며, n 이 0 이외인 경우에는, A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 것이 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있고,

벤젠환 a 는 식(1)에 기재되어 있는 X 및 질소원자 이외의 치환기로서 할로겐원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기가 복수 존재하는 경우, 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

청구항 17

산화물 반도체 박막전극의 반도체 박막면 상에, 제 1 항에 기재된 식(1)로 나타내는 메틴계 색소를 담지시킨 광전변환소자.

청구항 18

제 1 항에 있어서, 식(1)에 있어서, n 이 0~6, R_1 이 탄소 수 5~36의 지방족 탄화수소 잔기, 치환기로서 탄소 수 1에서 36의 탄화수소 잔기를 가지는 페닐기, 또는, 방향환을 포함하는 2~3개의 5원 혹은 6원환으로 이루어지는 탄소 수 9~14의 방향족 탄화수소 잔기(환 중에 질소원자를 1개 포함할 수 있으며, 치환기로서 탄소 수 1~8의 알킬기로 치환될 수 있다), X 가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$, Y 가 카르복실기, Z 가 페닐기, A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_1 과 A_3 로 또는 이웃하는 A_2 끼리 또는 A_3 끼리로 결합해서 탄소 수 2~3의 연결기 혹은 탄소 수 2의 지방족쇄와 산소원자로 이루어지는 연결기가 되고, 하나의 5~6원환(그 환은 치환기로서 메틸기를 가질 수 있다)을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_2 와 1개 사이를 건너 뛴 A_3 로 결합하여, 황원자, 질소원자 및 산소원자로 이루어지는 그룹에서 선택되는 하나의 이종원자로 이루어지는 연결기가 되고, 5원환을 형성하고, 그 5원환이 1~3개 형성되고 있으며, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자, 그리고 벤젠환 a 는 식(1)에 기재된 X 및 질소원자 이외의 치환기를 가지지 않는 것인 광전변환소자.

청구항 19

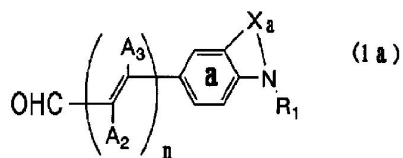
제 18 항에 있어서, n 이 0~4, R_1 이 탄소 수 6~18의 알킬기, 치환기로서 탄소 수 1에서 8의 탄화수소 잔기를 가지는 페닐기, 질소원자 상에 치환기로서 탄소 수 1에서 8의 탄화수소 잔기를 가지는 카르바졸-2-일(2번 위치에서 질소원자와 결합), 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일, A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_2 와 1개 사이를 건너 뛴 A_3 로 결합하여, 황원자로 이루어지는 연결기가 되고, 1개 티오펜환을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자인 광전변환소자.

청구항 20

제 18 항에 있어서, n 이 0~2, R_1 이 탄소 수 6~18의 알킬기, 치환기로서 탄소 수 1에서 8의 알킬기를 가지는 페닐기 또는 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일(2번 위치에서 질소원자와 결합), X 가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$, A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_2 와 1개 사이를 건너 뛴 A_3 로 결합하여 황원자로 이루어지는 연결기가 되고, 1 개 티오펜환을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자인 광전변환소자.

청구항 21

하기 식 (1a)로 나타내는 신규 알데히드:



상기 식(1a)에서, n은 0~2의 정수, X_a는 -CH₂CH₂- 또는 -(CH₂)₃-, R₁은 탄소 수 6~18의 알킬기 또는 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일기, A₂ 및 A₃은 모두가 수소원자 또는 n이 2에서 최초의 A₂와 최후의 A₃이 결합해서 황원자로 이루어지는 연결기가 되고, 티오펜환을 형성하는 경우, 나머지의 A₂ 및 A₃은 수소원자를 나타내고, 벤젠환 a는 식(1a)에 나타내는 X_a 및 질소원자 이외의 치환기를 가지지 않는다.

청구항 22

제 18 항에 있어서, R₁이 탄소 수 5~36의 지방족 탄화수소 잔기, 치환기로서 탄소 수 1에서 36의 탄화수소 잔기를 가지는 페닐기, 또는, 벤젠환을 포함하는 2~3개의 5원 혹은 6원환으로 이루어지는 탄소 수 9~14의 방향족 탄화수소 잔기(환 중에 질소원자를 1개 포함할 수 있으며, 치환기로서 탄소 수 1~8의 알킬기로 치환될 수 있다)인 광전변환소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기색소로 증감된 광전변환소자 및 태양전지에 관한 것으로, 상세하게는 특정한 골격을 가지는 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자를 사용하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자 및 그것을 이용한 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 석유, 석탄 등의 화석연료를 대신하는 에너지자원으로서 태양광을 이용하는 태양전지가 주목받고 있다. 현재, 결정 또는 비결정의 실리콘을 사용한 실리콘 태양전지, 혹은 갈륨, 비소 등을 사용한 화합물 반도체를 사용한 태양전지 등에 대해서 고효율화 등의 개발검토가 왕성하게 수행되고 있다. 그러나, 그것들은 제조에 필요로 하는 에너지 및 코스트가 높기 때문에, 범용적으로 사용하는 것이 곤란하다는 문제점이 있다. 또 색소로 증감시킨 반도체 미립자를 사용한 광전변환소자, 또는 이것을 사용한 태양전지도 알려져 있고, 이것을 작성하는 재료, 제조기술이 개시되어 있다 (특허문헌 1, 비특허문헌 1, 비특허문헌 2를 참조). 이 광전변환소자는 산화티탄 등의 비교적 저렴한 산화물 반도체를 사용하여 제조되어, 종래의 실리콘 등을 사용한 태양전지에 비해서 코스트가 저렴한 광전변환소자를 얻을 수 있을 가능성이 있고, 또, 컬러풀한 태양전지를 얻을 수 있는 것 등의 이유에 의해 주목을 모으고 있다. 그러나, 변환효율이 높은 소자를 얻기 위해서 증감색소로서 루테튬계의 착체가 사용되고 있는데, 색소 자체의 코스트가 높고, 또한 그 공급에도 문제가 남아있다. 또 증감색소로서 유기색소를 사용하는 시도도 이미 이루어지고 있지만, 변환효율, 안정성, 내구성이 낮다는 등의 이유로 아직 실용화에는 이르지 않았다는 것이 현상이고, 한층 더 변환효율의 향상이 요망되고 있다(특허문헌 2를 참조). 또, 지금까지 메틴계의 색소를 사용해서 광전변환소자를 작성한 예도 들 수 있고, 특히 쿠마린계의 색소(특허문헌 3을 참조)나 메로시아닌계의 색소에 대해서는 비교적 검토 예가 많이 있지만(특허문헌 4, 5, 6, 7을 참조), 가일층의 저코스트화, 안정성 및 변환효율의 향상이 요망되고 있다.

[0003] 특허문헌1: 특허 제2664194호 공보

[0004] 특허문헌2: W02002011213호 공보

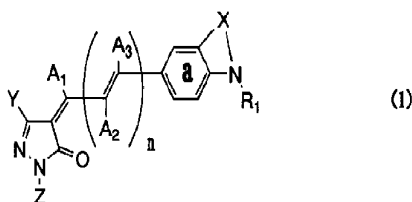
[0005] 특허문헌3: 일본 공개특허공보 2002-164089호

[0006] 특허문헌4: 일본 공개특허공보 H08-81222호

- [0007] 특허문헌5: 일본 공개특허공보 H11-214731호
- [0008] 특허문헌6: 일본 공개특허공보 2001-52766호
- [0009] 특허문헌7: 일본 공개특허공보 2003-59547호
- [0010] 비특허문헌1: B.O'Regan and M.Graetzel Nature, 제353권, 737쪽(1991년)
- [0011] 비특허문헌2: M.K.Nazeeruddin, A.Kay, I.Rodicio, R.Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M.Graetzel, J.Am.Chem.Soc., 제115권, 6382쪽(1993년)
- [0012] 비특허문헌3: W.Kubo, K.Murakoshi, T.Kitamura, K.Hanabusa, H.Shirai, and S.Yanagida, Chem.Lett., 1241쪽 (1998년)

발명의 상세한 설명

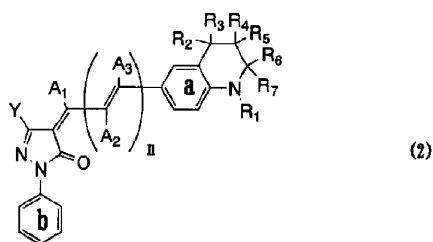
- [0013] 발명이 해결하려고 하는 과제
- [0014] 유기색소로 증감된 반도체를 이용하는 광전변환소자에 있어서, 저렴한 유기색소를 사용하고, 안정, 또한 변환효율이 높아 실용성이 높은 광전변환소자의 개발이 요구되고 있다.
- [0015] 과제를 해결하기 위한 수단
- [0016] 본 발명자 등은 상기의 과제를 해결하기 위해서 예의 노력한 결과, 특정한 구조를 가지는 메틴계 색소를 사용해서 반도체 미립자를 증감시키고, 광전변환소자를 작성하는 것에 의해 안정 또한 변환효율이 높은 광전변환소자를 얻을 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0017] 즉, 본 발명은,
- [0018] (1) 식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자를 이용하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자,



- [0019]
- [0020] 상기 식(1)에서, n은 0~7의 정수를 나타낸다. R₁ 은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타낸다. X는 벤젠환 a에 결합하는 질소원자와 함께 헤테로사이클을 형성하는 연결기이고, 치환기를 가질 수 있는 탄소 수 2~4로 이루어지는 포화 또는 불포화의 탄화수소 잔기를 나타낸다. Y는 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 카르복실기, 인산기, 설폰산기, 시아노기, 아미드기 또는 알콕시카르보닐기를 나타낸다. Z는 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타낸다. A₁, A₂ 및 A₃은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로젠원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴 카르보닐기 또는 아실기를 나타낸다. 또, n이 2 이상에서 A₂ 및 A₃의 각각이 복수 존재하는 경우에는, 각각의 A₂ 및 각각의 A₃은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있다. 또, n이 0 이외인 경우에는 A₁ 및/또는 A₂ 및/또는 A₃가 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다. 벤젠환 a는 A₃이 결합하는 탄소원자에 결합하고 있으며, 식(1)에 기재되어 있는 X 및 질소원자 이외의 치환기로서 할로젠원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있다. 또, 그 치환기가 복수 존재하는 경우, 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.
- [0021] (2) 상기 (1)에 있어서, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 있어서의 Z가 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기인

광전변환소자,

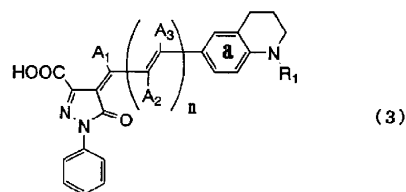
[0022] (3) 상기 (2)에 있어서, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소가 식(2)로 나타내는 메틴계 색소인 광전변환소자,



[0023]

[0024] 상기 식(2)에서, n, R₁, Y, A₁, A₂, A₃ 및 벤젠환 a는 각각 식(1)에 있어서의 것과 동일하다. 또, R₂~R₇은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 할로겐원자를 나타낸다. 또, R₂~R₇은 서로 결합해서 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다. 벤젠환 b는 할로겐원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 설폰산기, 카르복실기, 인산기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~5개의 치환기를 가질 수 있고, 복수의 치환기가 존재하는 경우 그것들의 치환기는 서로 결합해서 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

[0025] 상기 (3)에 있어서, 식(2)로 나타내는 메틴계 색소가 식(3)으로 나타내는 메틴계 색소인 광전변환소자,



[0026]

[0027] 상기 식(3)에서, n, R₁, A₁, A₂, A₃ 및 벤젠환 a는 각각 식(1)에 있어서의 것과 동일하다.

[0028] (5) 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 식(1)~식(3)에 있어서의 n이 0~6인 광전변환소자,

[0029] (6) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 식(1)~식(3)에 있어서의 R₁이 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기인 광전변환소자,

[0030] (7) 상기 (6)에 있어서, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기가 치환기를 가질 수 있는 탄소 수 5~36의 지방족 탄화수소 잔기인 광전변환소자,

[0031] (8) 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 식(1)~식(3)에 있어서의 R₁가 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기인 광전변환소자,

[0032] (9) 상기 (8)에 있어서, 치환기를 가질 수 있는 방향족 탄화수소 잔기가 탄소 수 1~36의 지방족 탄화수소 잔기를 치환기로서 가지는 방향족 탄화수소 잔기인 광전변환소자,

[0033] (10) 식(1)로 나타내는 메틴계 색소의 일종 이상과 금속착체 및/또는 식(1) 이외의 구조를 가지는 유기색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자를 포함하는 것을 특징으로 하는 광전변환소자,

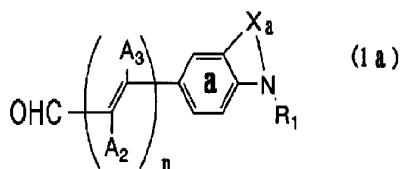
[0034] (11) 상기 (1) 내지 (10) 중 어느 하나에 있어서, 산화물 반도체 미립자가 2산화 티탄, 산화 아연 또는 산화 주석을 함유하는 것인 광전변환소자,

[0035] (12) 상기 (1) 내지 (11) 중 어느 하나에 있어서, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자가, 산화물 반도체 미립자에, 포섭 화합물의 존재 하, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소를 담지시킨 것인 광전변환소자,

[0036] (13) 상기 (1) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체 미립자가, 산화물

반도체 미립자의 박막에, 색소를 담지시켜서 얻을 수 있는 것인 광전변환소자,

- [0037] (14) 상기 (1) 내지 (13) 중 어느 하나에 기재된 광전변환소자를 함유하는 것을 특징으로 하는 태양전지,
- [0038] (15) 상기 식(1)로 나타내는 메틴계 색소,
- [0039] (16) 상기 (15)에 있어서, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소가 상기 식(2)로 나타내는 메틴계 색소인 메틴계 색소,
- [0040] (17) 상기 (16)에 있어서, 식(2)로 나타내는 메틴계 색소가 상기 식(3)으로 나타내는 메틴계 색소인 메틴계 색소,
- [0041] (18) 산화물 반도체 박막전극의 반도체 박막면 상에 상기 식(1)로 나타내는 메틴계 색소를 담지시킨 광전변환소자,
- [0042] (19) 상기 (1)에 있어서, 식(1)에 있어서, n 이 0~6, R_1 가 탄소 수 5~36의 지방족 탄화수소 잔기, 치환기로서 탄소 수 1에서 36의 탄화수소 잔기를 가지는 페닐기, 또는, 방향환(바람직하게는 벤젠환)을 포함하는 2~3개의 5원 혹은 6원환으로 이루어지는 탄소 수 9~14의 방향족 탄화수소 잔기(환 중에 질소원자를 1개 포함할 수 있으며, 치환기로서 탄소 수 1~8의 알킬기로 치환될 수 있다), X 가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$, 사이클로펜탄-1,2-디일 또는 벤젠-1,2-디-일, Y 가 카르복실기, Z 가 페닐기, A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_1 과 A_3 로 또는 이웃하는 A_2 끼리 또는 A_3 끼리로 결합하여 탄소 수 2~3의 연결기 혹은 탄소 수 2의 지방족쇄와 산소원자로 이루어지는 연결기가 되고, 1 개의 5~6원환(그 환은 치환기로서 메틸기를 가질 수 있다)을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_2 와 1개 사이를 건너 뛴 A_3 로 결합하여, 황원자, 질소원자 및 산소원자로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개의 이종원자로 이루어지는 연결기가 되고, 5원환을 형성하고, 그 5원환이 1~3개 형성되고 있으며, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자, 그리고 벤젠환 a 는 식(1)에 기재된 X 및 질소원자 이외의 치환기를 가지지 않는 것인 광전변환소자.
- [0043] (20) 상기 (19)에 있어서, n 이 0~4, R_1 이 탄소 수 6~18의 알킬기, 치환기로서 탄소 수 1에서 8의 탄화수소 잔기를 가지는 페닐기, 질소원자 상에 치환기로서 탄소 수 1에서 8의 탄화수소 잔기를 가지는 카르바졸-2-일(2번 위치에서 질소원자와 결합), 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일, A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_2 와 1개 사이를 건너 뛴 A_3 로 결합하여, 황원자로 이루어지는 연결기가 되고, 티오펜환을 형성하고, 그 티오펜환이 1개이며, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자인 광전변환소자,
- [0044] (21) 상기 (19)에 있어서, n 이 0~2, R_1 이 탄소 수 6~18의 알킬기, 치환기로서 탄소 수 1에서 8의 알킬기를 가지는 페닐기 또는 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일(2번 위치에서 질소원자와 결합), X 가 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$, A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 A_2 와 1개 사이를 건너 뛴 A_3 로 결합하여, 황원자로 이루어지는 연결기가 되고, 티오펜환을 형성하고, 그 티오펜환이 하나이며, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자인 광전변환소자,
- [0045] (22) 하기 식으로 나타내는 신규 알데히드에 관한 것이다.



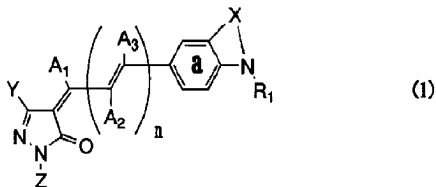
- [0046]
- [0047] 상기 식(1a)에서, n 은 0~2의 정수, X_a 는 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$, R_1 은 탄소 수 6~18의 알킬기 또는 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일기, A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자 또는 n 이 2에서 최초의 A_2 와 최후의 A_3 이 결합하여 황원자로 이루어지는 연결기가 되고, 티오펜환을 형성하는 경우, 나머지의 A_2 및 A_3 은 수소원자를 나타내고, 벤젠환 a 는 식(1a)에 나타나는 X_a 및 질소원자 이외의 치환기를 가지지 않는다.

[0048] 발명의 효과

[0049] 본 발명의 식(1)의 메틴계 색소를 담지시켜서 증감시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 광전변환소자를 사용하는 것에 의해, 광전변환효율이 높고 안정성이 높은 태양전지를 얻을 수 있다. 또, 본 발명에서 필수적인 메틴계 색소와 이것 이외의 색소를 병용해서 산화물 반도체 미립자를 증감 하는 것에 의해, 광전변환효율을 한층 더 향상시킬 수 있다. 본 발명에서 사용하는 식(1)의 메틴계 색소는 신규화합물이며, 색소 증감 광전변환소자의 조제 등에 유용한 화합물이다.

[0050] 발명을 실시하기 위한 최선의 형태

[0051] 이하에 본 발명을 상세하게 설명한다. 본 발명의 광전변환소자는 하기 식(1)로 나타내는 신규한 메틴계 색소에 의해 증감된 산화물 반도체를 사용한다.



[0052]

[0053] 상기 식(1)에서의 n은 0~7의 정수를 나타낸다. 0~6인 것이 바람직하고, 0~4인 것이 더 바람직하다. 또, 경우에 따라서 0~2이 가장 바람직하다.

[0054] 식(1)에 있어서의 R₁은 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내고, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기인 것이 바람직하다. 더 바람직한 R₁로서는 탄소 수 1~36의 탄화수소 잔기를 치환기로서 가질 수 있는 페닐기, 방향환(바람직하게는 벤젠환)을 포함하는 2~3개의 5원 혹은 6원환으로 이루어지는 탄소 수 9~14의 방향족 탄화수소 잔기(환 중에 질소원자를 1개 포함할 수 있으며, 치환기로서 탄소 수 1~8의 알킬기로 치환될 수 있다), 및 탄소 수 5~36지방족 탄화수소 잔기 로 이루어지는 그룹에서 선택되는 기가 바람직하다.

[0055] 상기에 있어서, 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」에 있어서의 방향족 잔기는, 방향환으로부터 수소원자 1개를 제외한 기를 의미하고, 방향환으로서는 예를 들면 벤젠, 나프탈렌, 안트라센, 페난트렌, 피렌, 페틸렌, 테틸렌 등의 방향족 탄화 수소환, 인덴, 아줄렌, 피리딘, 피라진, 피리미딘, 피라졸, 피라졸리딘, 티아졸리딘, 옥사졸리딘, 피란, 크로몬, 피롤, 피롤리딘, 벤조 이미다졸, 이미다졸린, 이미다졸리딘, 이미다졸, 피라졸, 트리아졸, 트리아진, 디아졸, 인돌린, 티오펜, 티에노티오펜, 푸란, 옥사졸, 옥사디아졸, 티아딘, 티아졸, 인돌, 벤조티아졸, 벤조티아디아졸, 나프토티아졸, 벤조옥사졸, 나프토티아졸, 인돌레닌, 벤조 인돌레닌, 피라진, 퀴놀린, 퀴나졸린 등의 헤테로사이클형 방향환, 플루오렌, 카르바졸 등의 축합형 방향환 등을 들 수 있고, 탄소 수 5~6의 방향환(방향환 및 방향환을 포함하는 축합환)을 가지는 방향족 잔기인 것이 바람직하다. 구체적으로는 벤젠환 및 상기 예시한 방향환 중, 2 내지 3개의 환으로 이루어지는 헤테로사이클형 혹은 축합형 방향환 등이 바람직하다. 벤젠환의 경우, 비치환일 수 있지만, 벤젠환 상에 탄소 수 1~36의 탄화수소 잔기, 바람직하게는 지방족 탄화수소 잔기를 치환기로서 가지는 것이 바람직하다. 바람직한 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로서는 상기 바람직한 방향환에 대응하는 방향족기를 들 수 있다. 예를 들면 탄소 수 1~36의 탄화수소 잔기를 치환기로서 가질 수 있는 페닐기, 또는, 방향환(바람직하게는 벤젠환)을 포함하는 2~3개의 5원 혹은 6원환으로 이루어지는 탄소 수 9~14의 방향족 탄화수소 잔기(환 중에 질소원자를 1개 포함할 수 있으며, 치환기로서 탄소 수 1~8의 알킬기로 치환될 수도 있는)를 들 수 있다.

[0056] 상기 페닐기의 바람직한 것으로서는, 치환기의 탄화수소 잔기가 탄소 수 1~36의 지방족 탄화수소 잔기, 더 바람직하게는 탄소 수가 1에서 18의 포화 및 불포화의 직쇄, 분기쇄의 지방족 탄화수소 잔기인 것을 들 수 있다. 경우에 따라서, 예를 들면 제조의 용이성, 안정성 등의 점에서 탄소 수 1~8 혹은 1~4의 알킬 치환 페닐기는 바람직하다.

[0057] 바람직한 상기탄소 수 9~14의 방향족 탄화수소 잔기로서는 9,9-디메틸 치환을 가질 수 있는 플루오렌-2-일, 질소원자 상에 탄소 수 1~8의 알킬 치환을 가지는 카르바졸 등을 들 수 있다.

[0058] 상기에 있어서, 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 지방족 탄화수소 잔기로서는 포화 및 불포화의 직쇄, 분기쇄의 알킬기, 사이클릭의 알킬기를 들 수 있고, 바람직한 것으로서 탄소 수 1에서 36의 포화 및 불포화의 직쇄, 분기쇄의 알킬기가, 더욱 바람직하게는 탄소 수가 6에서 18의 포화 및 불포화의 직쇄,

분기쇄의 알킬기가 있다. 또, 사이클릭의 알킬기로서 예를 들면 탄소 수 3~8의 사이클로알킬 등을 들 수 있다. 그것들의 구체적인 예로서는 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소-프로필기, n-부틸기, 이소-부틸기, t-부틸기, 옥틸기, 옥타데실기, 사이클로프로필기, 사이클로헥실기, 비닐기, 프로페닐기, 펜테닐기, 부테닐기, 헥세닐기, 헥사디에닐기, 이소프로페닐기, 이소헥세닐기, 사이클로헥세닐기, 사이클로펜타디에닐기, 에티닐기, 프로피닐기, 펜티닐기, 헥시닐기, 이소 헥시닐기, 사이클로헥시닐기 등을 들 수 있다.

[0059] R₁로서는 탄소 수 5~36 지방족 탄화수소 잔기가 바람직하고, 탄소 수가 6에서 18의 포화 및 불포화의 직쇄, 분기쇄의 지방족 탄화수소 잔기가 더 바람직하다. R₁로서는 이것들의 지방족 탄화수소 잔기에, 후기하는 치환기를 가질 수 있지만, 보통 비치환의 것이 바람직하고, 비치환의 알킬기가 더 바람직하다.

[0060] 상기에 있어서 아실기로서는 예를 들면 탄소 수 1~10의 알킬카르보닐기, 페닐카르보닐기, 나프틸카르보닐기 등의 아릴카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직한 것으로서는 탄소 수 1~4의 알킬카르보닐기를 들 수 있다. 그 구체적인 예로서는 아세틸기, 트리플루오로메틸카르보닐기, 펜타플루오로에틸카르보닐기, 프로피오닐기 등을 들 수 있다.

[0061] 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」에 있어서의 치환기 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기로서는 특별한 제한은 없지만, 설펜산기, 설펜아미드기, 시아노기, 이소시아노기, 티오시아네이트기, 이소티오시아네이트기, 니트로기, 니트로실기, 할로젠원자, 하이드록실기, 인산기, 인산에스테르기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환될 수 있는 머캡토기, 치환될 수 있는 아미드기, 치환기를 가질 수 있는 알콕시기, 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기, 카르복실기, 카바모일기, 아실기, 알데히드기, 메톡시카르보닐기, 에톡시카르보닐기, 부톡시카르보닐기 등으로 나타내는 알콕시카르보닐기 등의 치환 카르보닐기, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 등을 들 수 있다.

[0062] 여기에서 할로젠원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 원자가, 인산에스테르기로서는 인산(탄소 수 1 내지 4)알킬에스테르기 등이, 치환 혹은 비치환 아미노기로서는 아미노기, 모노 또는 디메틸아미노기, 모노 또는 디에틸아미노기, 모노 또는 디프로필아미노기 등의 알킬 치환 아미노기, 모노 또는 디페닐아미노기, 모노 또는 디나프틸아미노기 등의 방향족 치환 아미노기, 모노알킬모노페닐아미노기 등의 알킬기와 방향족 탄화수소 잔기가 하나씩 치환된 아미노기 또는 벤질 아미노기, 또 아세틸아미노기, 페닐아세틸아미노기 등이, 치환될 수 있는 머캡토기로서는 머캡토기, 알킬머캡토기, 페닐머캡토기 등이, 치환될 수 있는 아미드기로서는 아미드기, 알킬아미드기, 아릴아미드기 등을 각각 들 수 있다. 여기에서 알콕시기는 상기 지방족 탄화수소 잔기와 산소원자와의 결합으로 이루어지는 기를 의미하며, 예를 들면 메톡시기, 에톡시기, 부톡시기, t-부톡시기 등을 들 수 있고, 또, 치환기를 가질 수 있는 아릴옥시기로서는 페녹시기, 나프톡시기 등을 들 수 있고, 이것들은 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」의 항에서 말한 것과 같은 치환기를 가질 수 있다. 또, 아실기로서는 예를 들면 탄소 수 1~10의 알킬카르보닐기, 아릴카르보닐기 등을 들 수 있고, 바람직하게는 탄소 수 1~4의 알킬카르보닐기이고, 구체적으로는 아세틸기, 트리플루오로메틸카르보닐기, 펜타플루오로에틸카르보닐기, 프로피오닐기 등을 들 수 있다. 또한, 알콕시카르보닐기로서는 예를 들면 탄소 수 1~10의 알콕시카르보닐기 등을 들 수 있다.

[0063] X는 탄소 수 2~4로 이루어지는 연결기를 나타내고, 그 연결기는 치환기를 가질 수 있고, 벤젠환 a 및, 그 벤젠환 a에 결합하는 질소원자와 함께 헤테로사이클을 형성한다. 연결기는 치환기를 가질 수 있는 탄소 수 2~4로 이루어지는 포화 또는 불포화의 탄화수소 잔기가 바람직하고, 더 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 탄소 수 2~3, 더 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 탄소 수 3의 포화 또는 불포화의 탄화수소 잔기이다.

[0064] 바람직한 X를 구체적으로 들면, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$, 사이클로펜탄-1,2-디-일(화합물번호 192등으로 나타내는 경우) 또는 벤젠-1,2-디-일(화합물번호 205-207등으로 나타내는 경우) 등이며, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-(\text{CH}_2)_3-$ 가 더 바람직하다.

[0065] Y는 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 카르복실기, 인산기, 설펜산기, 시아노기, 치환기를 가질 수 있는 아미드기 또는 알콕시카르보닐기를 나타내고, 카르복실기 또는 인산기인 것이 더 바람직하고, 카르복실기인 것이 특히 바람직하다. 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 치환기를 가질 수 있는 아미드기 및 알콕시카르보닐기는 각각 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기와 동일한 것을 나타낸다.

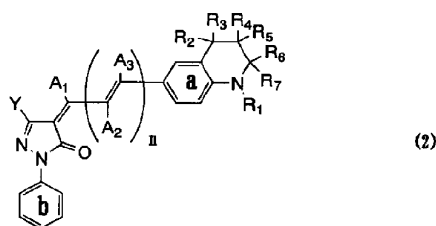
- [0066] Z는 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 아실기를 나타내고, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 치환기를 가질 수 있는 페닐기이며, 가장 바람직하게는 비치환된 페닐기이다.
- [0067] A_1 , A_2 및 A_3 은 각각 독립적으로 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 하이드록실기, 인산기, 시아노기, 수소원자, 할로겐원자, 카르복실기, 카르보아미드기, 알콕시카르보닐기, 아릴카르보닐기 또는 아실기를 나타내고, 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 시아노기 또는 할로겐원자인 것이 바람직하고, 수소원자인 것이 더 바람직하다. 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기, 할로겐원자, 알콕시카르보닐기, 아릴 카르보닐기 및 아실기로서는 각각 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기와 같은 것을 나타낸다. 또, n 이 2 이상에서 A_2 및 A_3 이 복수 존재하는 경우, 각각의 A_2 및 각각의 A_3 은 서로 동일하거나, 또는 서로 다를 수 있다.
- [0068] 또, n 이 0 이외인 경우에는, A_1 및/또는 A_2 및/또는 A_3 가 복수 개로 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있고, 추가로 그것들은 벤젠환 a 를 동반하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다. 형성할 수 있는 환의 예로서는 불포화 탄화수소환 또는 헤테로사이클을 들 수 있다. A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 하나의 복수 개로 형성하는 환으로서, A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 하나의 복수 개로 결합하여 형성한 탄소 수 2 내지 3개의 지방족 탄화수소쇄로 이루어지는 연결기, 탄소 수 2의 지방족 탄화수소쇄와 산소원자로 이루어지는 연결기, 혹은 황원자, 질소원자, 산소원자 등의 이종원자 하나로 이루어지는 연결기에 의해 형성되는 5원환을 들 수 있다. 구체적으로는 화합물번호 150~158에 포함되는 탄소원자만으로 이루어지는 5원~6원의 지방족 탄화수소환, 산소원자 1개를 포함하는 6원환 등의 헤테로사이클, 화합물번호 171~183에 포함되는 이종원자 하나로 이루어지는 연결기에 의해 형성되는 5원환 등을 들 수 있다. 또, A_1 , A_2 및 A_3 중 어느 하나가 벤젠환 a 를 동반하여 형성되는 치환기를 가질 수 있는 환으로서 예를 들면 화합물번호 184~190에 포함되는 A_3 과 벤젠환 a 으로 형성되는 산소원자를 치환기로서 포함하며, 산소원자를 포함하는 6원환 등을 들 수 있다.
- [0069] 여기에서 불포화 탄화수소환의 예로서는 벤젠환, 나프탈렌환, 안트라센환, 페나트렌환, 피렌환, 인덴환, 아줄렌환, 플루오렌환, 사이클로부텐환, 사이클로헥센환, 사이클로펜텐환, 사이클로헥시디엔환, 사이클로펜타디엔환 등을 들 수 있고, 헤테로사이클의 예로서는, 피리딘환, 피라진환, 피페리딘환, 인돌린환, 푸란환, 티오펜환, 피란환, 옥사졸환, 티아졸환, 티아디아졸환, 옥사디아졸환, 인돌환, 벤조티아졸환, 벤조옥사졸환, 퀴놀린환, 카르바졸환, 벤조피란환 등을 들 수 있다. 또 이들 중의 바람직한 것으로서는 벤젠환, 사이클로부텐환, 사이클로펜텐환, 사이클로헥센환, 피란환, 푸란환, 티오펜환 등을 들 수 있다. 이것들은 상기하는 바와 같이 치환기를 가질 수 있고, 그 치환기로서는 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기의 항에서 말한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 형성할 수 있는 환이 헤테로사이클이며, 그것들이 카르보닐기, 티오키르보닐기 등을 가지는 경우에는, 환상 케톤 또는 환상 티오키톤 등을 형성할 수 있고, 이것들의 환은 추가로 치환기를 가질 수 있다. 그 경우의 치환기로서는 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기의 항에서 말한 것과 동일한 것을 들 수 있다.
- [0070] 바람직한 A_1 , A_2 및 A_3 의 조합으로서, (1) A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 (2) A_1 과 A_3 로 또는 이웃하는 A_2 끼리 또는 A_3 끼리로 탄소 수 2~3의 연결기 혹은 탄소 수 2의 지방족쇄와 산소원자로 이루어지는 연결기를 통해서 결합하여 1개의 5~6원환(그 환은 치환기로서 메틸기를 가질 수 있다)을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자이거나, 또는 (3) 1개 사이를 건너 뛴 A_2 과 A_3 로, 황원자, 질소원자 및 산소원자로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개의 이종원자를 통해서 결합하여, 1~3개의 5원환을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자인 경우 등을 들 수 있고, 더 바람직한 조합으로서는 상기 (1)의 경우, 즉 A_1 , A_2 및 A_3 모두가 수소원자인 경우, 또는 상기 (3)의 경우, 즉 1개 사이를 건너 뛴 A_2 와 A_3 로, 황원자를 통해서 결합하여, 1개 혹은 2개의 5원환을 형성하고, 나머지의 A_1 , A_2 및 A_3 은 모두가 수소원자인 경우(구체적으로는 화합물번호 171, 179, 312등의 경우)이다. 형성된 환은 치환기를 가지지 않은 경우가 바람직하다.
- [0071] 벤젠환 a 는, 식(1)에 나타나는 X 및 N 이외의 치환기로서 할로겐원자, 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 알콕시기, 아실기, 치환 또는 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기

를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~3개의 치환기를 가질 수 있다. 할로겐원자, 아미드기, 알콕시기, 아실기, 치환 또는 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로서는 각각 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기와 동일한 것을 나타낸다. 또, 복수의 치환기가 존재하는 경우 그것들의 치환기는 서로, 상기 A₁ 및/또는 A₂ 및/또는 A₃과 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환과 동일한 환을 형성할 수 있다. 여기에서 치환기를 가질 수 있는 환에 있어서의 치환기로서는 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기와 동일한 것을 나타낸다.

[0072] 통상, 벤젠환 a는 식(1)에 나타나는 X 및 질소원자 이외의 치환기를 가지지 않는 것이 바람직하다.

[0073] 식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 있어서, 상기 각 기호의 설명에 있어서, 바람직한 것의 어느 하나를 선택하거나, 바람직하다고 하는 것끼리의 조합은 바람직한 화합물이고, 더 바람직하다고 하는 것과 바람직하다고 하는 것의 조합은 더 바람직한 화합물이고, 더 바람직한 것끼리의 조합은 더욱 바람직한 화합물이다.

[0074] 예를 들면, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소 중, 하기 식(2)으로 나타내는 메틴계 색소는 바람직하다.



[0075]

[0076] 상기 식(2)에서의 n, R₁, Y, A₁, A₂, A₃ 및 벤젠환 a는, 각각 식(1)과 같은 것을 나타내고, 바람직할 경우, 더 바람직할 경우 등도 동일하다. 또, R₂~R₇은 각각 독립적으로 수소원자, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 또는 할로겐원자를 나타내고, 수소원자 또는 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기인 경우가 바람직하다. R₂~R₇의 모두가 수소원자이거나, 또는 R₂ 및 R₃이 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기이고, R₄~R₇이 수소원자인 경우, 더 바람직하다. 보통 R₂~R₇의 모두가 수소원자의 경우가 가장 바람직하다. 여기에서 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기에 대해서는 각각 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」와 동일한 것을 나타낸다. 또, 할로겐원자로서는 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 원자를 들 수 있다. 또한 R₂~R₇은 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다. 치환기를 가질 수 있는 환에 있어서의 치환기로서는 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기의 항에서 말한 것과 동일한 것을 나타낸다.

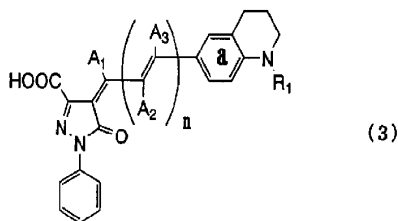
[0077] 벤젠환 b는 할로겐원자, 치환기를 가질 수 있는 아미드기, 하이드록실기, 시아노기, 니트로기, 설폰산기, 카르복실기, 인산기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기, 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기로 이루어지는 그룹에서 선택되는 1개~5개의 치환기를 가질 수 있다. 여기에서 할로겐원자, 치환기를 가질 수 있는 아미드기, 알콕시기, 아실기, 치환 혹은 비치환 아미노기로서는 각각 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기와 동일한 것을 나타낸다. 또, 치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기 및 치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기로서는 각각 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」과 동일한 것을 나타낸다. 또한 복수의 치환기가 존재하는 경우 그것들의 치환기는 서로 결합하여 치환기를 가질 수 있는 환을 형성할 수 있다.

[0078] 치환기를 가질 수 있는 환에 있어서의 치환기로서는 상기 「치환기를 가질 수 있는 방향족 잔기」 및 「치환기를 가질 수 있는 지방족 탄화수소 잔기」에 있어서의 치환기와 동일한 것을 나타낸다. 보통 벤젠환 b는 비치환의 것이 더 바람직하다.

[0079] 식(2)로 나타내는 메틴계 색소에 있어서, 상기 각 기호의 설명에 있어서, 바람직한 것의 어느 하나를 선택하거나, 바람직하다고 하는 것끼리의 조합은 바람직한 화합물이고, 더 바람직하다고 하는 것과 바람직하다고 하는

것과의 조합은 더 바람직한 화합물이고, 더 바람직한 것끼리의 조합은 더욱 바람직한 화합물이다.

[0080] 예를 들면, 식(2)로 나타내는 메틴계 색소가 하기 식(3)으로 나타내는 메틴계 색소일 경우 더 바람직하다.



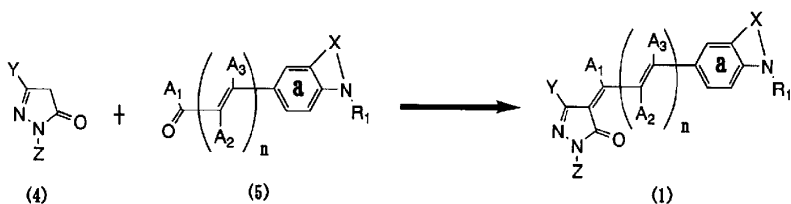
[0081]

[0082] 상기 식(3)에서의 n , R_1 , A_1 , A_2 , A_3 및 벤젠환 a 는 각각 식(1)과 동일한 것을 나타내고, 바람직한 경우, 더 바람직한 경우 등도 동일하다.

[0083] 상기 식(1)~식(3)으로 나타내는 메틴계 색소가 카르복실기, 인산기, 하이드록실기, 설펜산기 등의 산성기를 치환기로서 가지는 경우에는, 각각 염을 형성할 수 있고, 염의 예로서는 예를 들면, 리튬, 나트륨, 칼륨, 마그네슘, 칼슘 등의 알칼리금속 또는 알칼리 토금속 등과의 염, 또는, 예를 들면 테트라메틸암모늄, 테트라부틸암모늄, 피리디늄, 이미다졸리움, 피페라지늄, 피페리디늄 등의 4급 암모늄 등과의 염을 들 수 있다.

[0084] 식(1)~식(3)으로 나타내는 메틴계 색소는 시스체, 트랜스체, 라세미체 등의 구조이성체를 취할 수 있지만, 특별하게 한정되지 않고, 어떤 이성체도 본 발명에 있어서의 광증감용 색소로서 양호하게 사용할 수 있는 것이다.

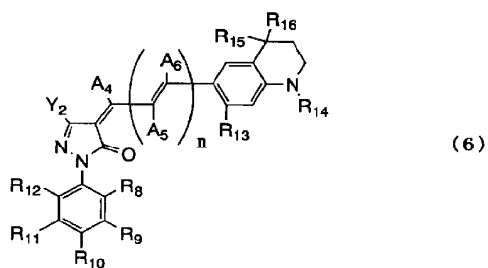
[0085] 식(1)로 나타내는 메틴계 색소는 예를 들면 하기 반응식에 의해 나타내는 방법으로 제조할 수 있다. 즉, 식(4)로 나타내는 활성 메틸렌을 가지는 화합물과, 식(5)로 나타내는 카르보닐화합물을 필요하다면 가성소다, 소듐 메틸레이트, 아세트산나트륨, 디에틸아민, 트리에틸아민, 피페리딘, 피페라진, 디아자비사이클로운데센 등의 염기성 촉매의 존재 하, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 등의 알코올류나 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 비프로톤성 극성용매나 톨루엔, 무수아세트산, 아세트니트릴 등의 용매 중, 20℃~180℃, 바람직하게는 50℃~150℃에서 축합하는 것에 의해 식(1)의 메틴계 색소를 얻을 수 있다. 또, 식(4)로 나타내는 활성 메틸렌을 가지는 화합물은 시장으로부터 용이하게 입수할 수 있다. 또, 식(5)로 나타내는 카르보닐화합물은 시장에서 입수할 수 없는 경우에는, 다음과 같이 해서 얻을 수 있다. 예를 들면, X가 트리메틸렌의 경우의 화합물은 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린을 N-알킬화하여 R_1 에 알킬기를 도입한 후에 포르밀화를 실시하는 등의 공지의 방법에 의해 얻을 수 있고, 기타 경우에 있어서도 이 경우에 준해서 얻을 수 있다.



[0086]

[0087] 상기 식 (4)로 나타내는 화합물로서는 예를 들면, 1-페닐-2-카르복실-5-피라졸론, 1-페닐-2-메톡시카르보닐-5-피라졸론, 1-페닐-3-카르복시-5-피라졸론, 1-(4-설포페닐)-3-메틸-5-피라졸론, 1-(4-설포페닐)-3-카르복시-5-피라졸론, 1-페닐-3-카르보 에톡시-5-피라졸론 등을 들 수 있다. 또 식(5)로 나타내는 대표적인 화합물로서는 예를 들면, 1-옥틸-6-테트라하이드로퀴놀린알데히드, 3-(1-옥타데실 테트라하이드로퀴놀린-6-일)비닐알데히드, 1,2,3,4-테트라 하이드로-1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)퀴놀린-6-아크릴알데히드, 5-{1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)인돌린-5-일}티오펜-2-카르보알데히드, 3-(1,2,3,4-테트라하이드로-1-p-톨릴 퀴놀린-6-일)아크릴알데히드, 1,2,3,4-테트라하이드로-1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)퀴놀린-6-카르보알데히드 등을 들 수 있다.

[0088] 이하에 식(1)로 나타내는 메틴계 색소 중, 하기 식(6)으로 나타내는 색소의 n 의 수 및 각 치환기의 구체적인 예를, 표 1 및 표 2에 나타낸다. 표 1 및 표 2에 있어서, Ph는 페닐기를 의미한다.



[0089]

[0090]

상기 식(6)에서, n 은 0~7의 정수, Y_2 는 수소원자, 저급(C_1 - C_4)알킬기, 카르복실기, 인산기, 설펜산기, 또는 저급(C_1 - C_4)알콕시카르보닐기를 나타내고(산의 기의 경우, 그 염, 예를 들면 알칼리금속염일 수 있다), 카르복실기가 바람직하다, A_4 는 수소원자, 저급(C_1 - C_4)알킬기, 바람직하게는 메틸기, 또는 페닐기를 나타내고, 수소원자가 바람직하다, A_5 및 A_6 은 각각 독립적으로 수소원자, (C_1 - C_8)알킬기, 페닐기, 할로겐원자, 바람직하게는 클로르원자 또는 브롬원자, 또는 시아노기를 나타내고, 수소원자가 바람직하다. $R_8 \sim R_{12}$ 은 각각 독립적으로 수소원자, (C_1 - C_8)알킬기, 페닐기, 할로겐원자, 바람직하게는 클로르원자 또는 브롬원자, 시아노기, 카르복실기, 인산기, 설펜산기, 또는 저급(C_1 - C_4)알콕시기, 바람직하게는 메톡시기, 저급(C_1 - C_4)아실기, 바람직하게는 아세틸기, 아미드기, 아미노기, 모노 또는 디(C_1 - C_4)알킬아미노기, 또는 니트로기를 나타내고, 모두가 수소원자가 바람직하다, R_{13} 은 수소원자, 저급(C_1 - C_4)알킬기, 할로겐원자, (C_1 - C_8)알콕시기, 하이드록실기를 나타내고, 수소원자가 바람직하다. R_{14} 는 수소원자, (C_1 - C_{18})알킬기 또는 페닐기, 바람직하게는 (C_6 - C_{18})알킬기, R_{15} 및 R_{16} 은 각각 독립적으로 수소원자 또는(C_1 - C_8)알킬기를 나타내고, 수소원자가 바람직하다.

[0091] (표 1)

화합물	n	Y ₂	A ₄	A ₅	A ₆	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
1	0	H	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H
2	0	H	H	—	—	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
3	0	CH ₃	H	—	—	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
4	0	CH ₃	H	—	—	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃
5	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
6	0	PO(OH) ₂	H	—	—	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
7	0	SO ₃ H	H	—	—	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
8	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H
9	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H
10	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H
11	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₃	H	H
12	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
13	0	COOH	H	—	—	H	H	OCH ₃	H	H	H	C ₁₂ H ₂₅	H	H
14	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₁₈ H ₃₇	H	H
15	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃
16	0	COOLi	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
17	0	COONa	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
18	0	COOK	H	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
19	0	COOH	H	—	—	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
20	0	COOH	CH ₃	—	—	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
21	0	COOH	H	—	—	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	H	C ₈ H ₁₇	H	H
22	0	COOH	H	—	—	H	H	CONH ₂	H	H	OH	C ₈ H ₁₇	H	H
23	0	COOH	H	—	—	H	H	OH	H	H	OCH ₃	C ₈ H ₁₇	H	H
24	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
25	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃
26	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H
27	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₆ H ₁₇	H	H
28	1	COOH	H	H	H	H	H	NH ₂	H	H	H	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃
29	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
30	1	COONa	H	H	H	H	H	CN	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
31	1	COONa	CH ₃	H	H	H	H	NO ₂	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
32	1	COOH	H	H	CN	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
33	1	COOH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
34	1	COOH	H	H	H	H	H	SO ₃ H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
35	1	COOH	H	H	H	H	H	SO ₃ Na	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
36	1	COOH	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
37	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇
38	1	COOH	H	H	H	H	H	COCH ₃	H	H	CH ₃	C ₈ H ₁₇	H	H
39	1	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	OC ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	H	H
40	1	COOH	H	H	H	H	H	COOH	H	H	Cl	C ₈ H ₁₇	H	H
41	1	COOH	H	H	H	H	H	PO(OH) ₂	H	H	Br	C ₈ H ₁₇	H	H
42	1	COOH	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
43	1	COOH	H	H	H	H	H	Ph	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
44	1	COOH	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
45	1	COOH	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H

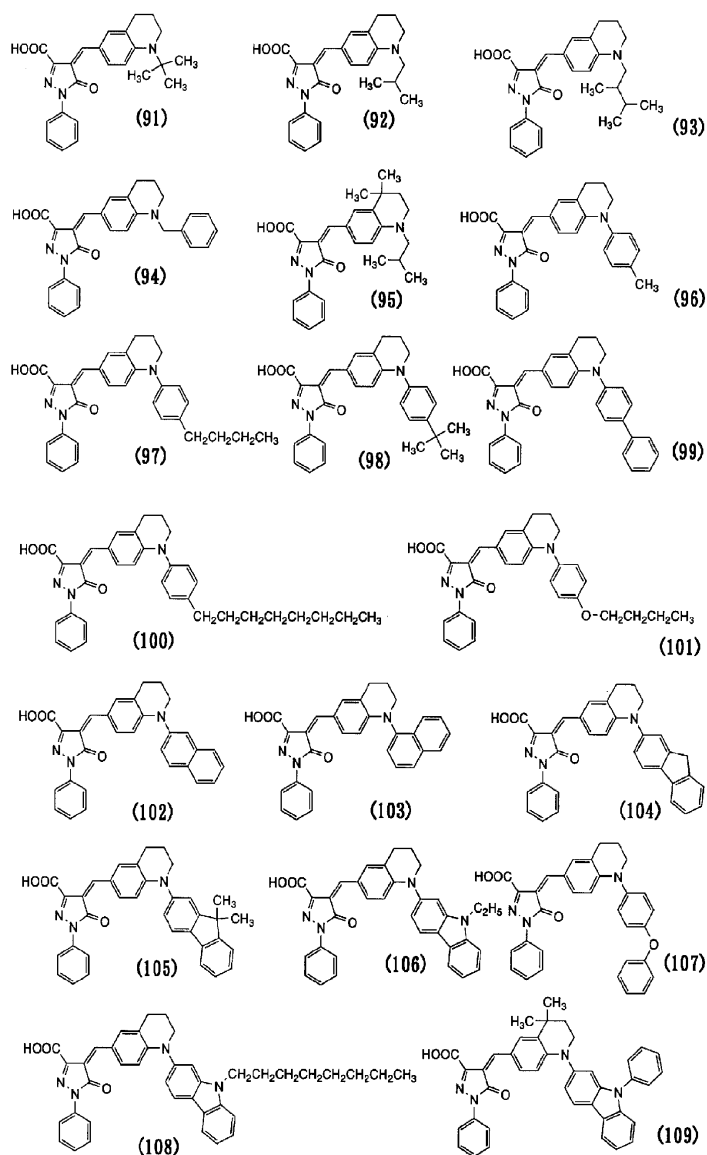
[0092]

[0093] (표 2)

화합물	n	Y ₂	A ₄	A ₅	A ₆	R ₈	R ₉	R ₁₀	R ₁₁	R ₁₂	R ₁₃	R ₁₄	R ₁₅	R ₁₆
46	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
47	2	COOLi	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
48	2	COONa	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
49	2	COOK	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
50	2	COOCH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
51	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	CH ₃	H	H
52	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	H
53	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₄ H ₉	H	H
54	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₁₈ H ₃₇	H	H
55	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
56	2	COOH	CH ₃	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
57	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃
58	2	COOH	H	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇	C ₈ H ₁₇
59	2	COOH	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
60	2	COOH	H	H	H	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	H	C ₈ H ₁₇	H	H
61	2	COOH	H	H	H	H	H	N(CH ₃) ₂	H	H	CH ₃	CH ₃	H	H
62	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	OH	C ₂ H ₅	H	H
63	2	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	ONa	C ₄ H ₉	H	H
64	2	COOH	H	H	H	Br	Br	Br	Br	Br	H	C ₁₈ H ₃₇	H	H
65	2	COOH	Ph	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
66	2	PO(OH) ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
67	2	SO ₃ H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
68	2	PO(ONa) ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
69	2	SO ₃ Na	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
70	2	PO(OH) ₂	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	CH ₃	CH ₃
71	2	COOH	H	H	CN	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
72	2	COOH	H	H	H	H	H	Ph	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
73	2	COOH	H	H	H	H	CH ₃	H	CH ₃	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
74	2	COOH	H	H	H	H	C ₂ H ₅	H	C ₂ H ₅	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
75	2	COOH	H	H	H	H	H	Cl	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
76	2	COOH	H	H	H	H	H	Br	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
77	2	COOH	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
78	2	COOH	H	H	H	H	H	OH	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
79	2	COOH	H	H	H	H	H	COOH	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
80	2	COOH	H	H	H	H	H	SO ₃ Na	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
81	3	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
82	3	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
83	4	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
84	4	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
85	5	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
86	5	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
87	6	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
88	6	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H
89	7	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	C ₈ H ₁₇	H	H
90	7	COOH	H	H	H	H	H	H	H	H	H	Ph	H	H

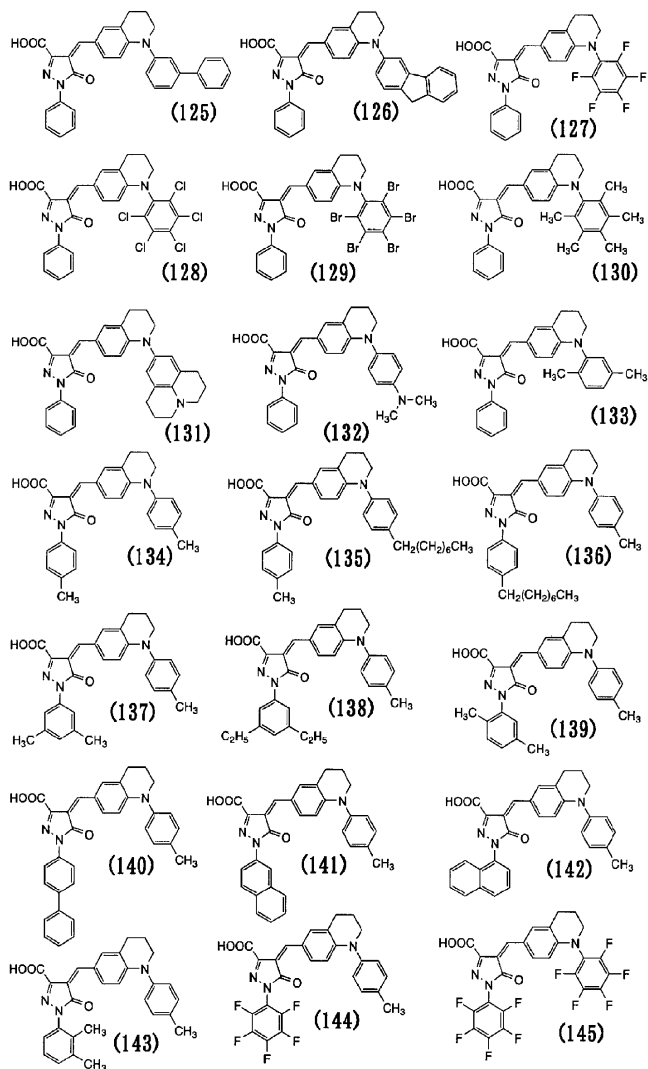
[0094]

[0095] 식(1)로 나타내는 메틴계 색소의 기타 구체예를 이하에 나타낸다.

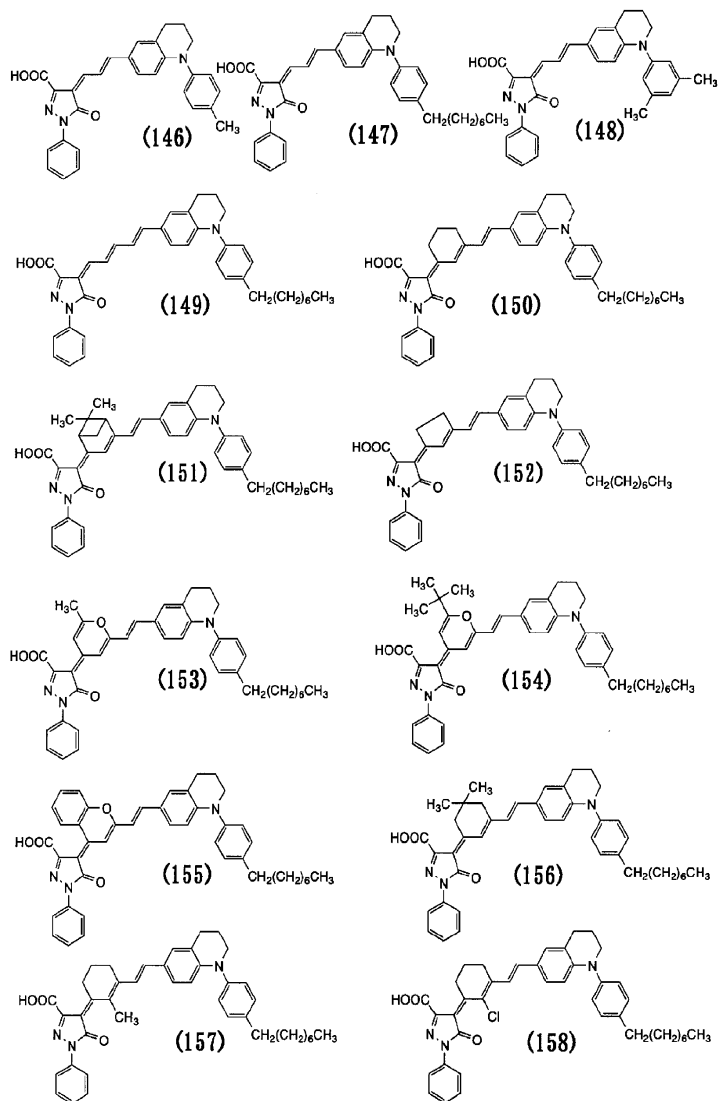


[0096]

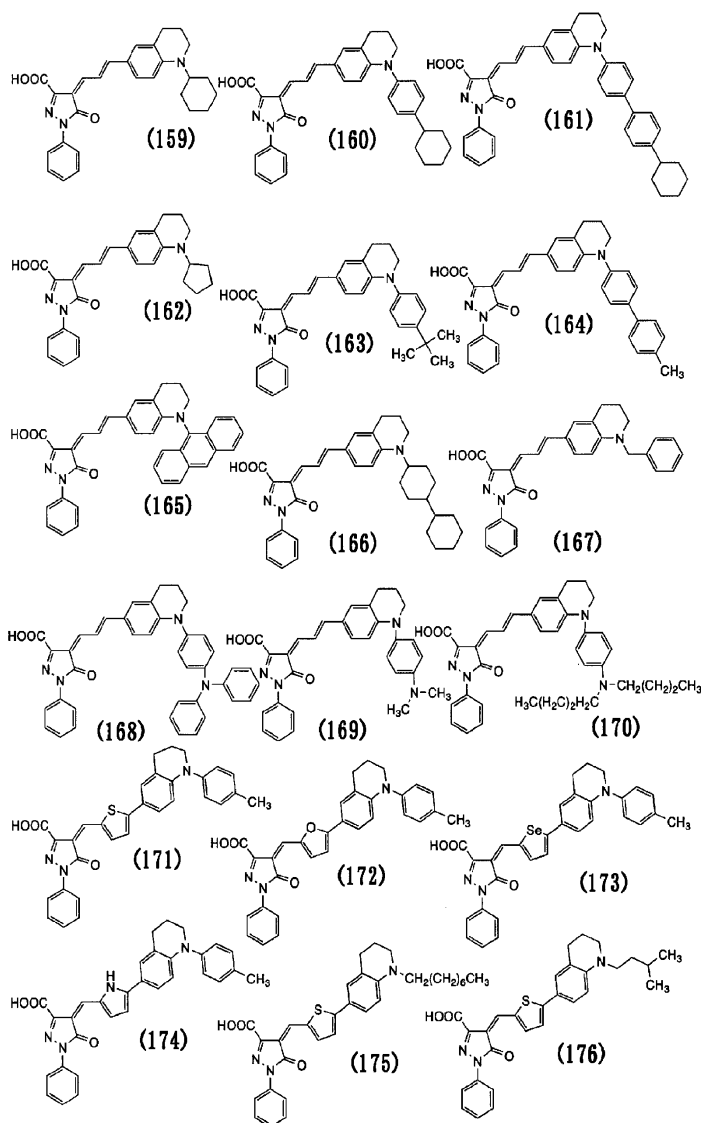




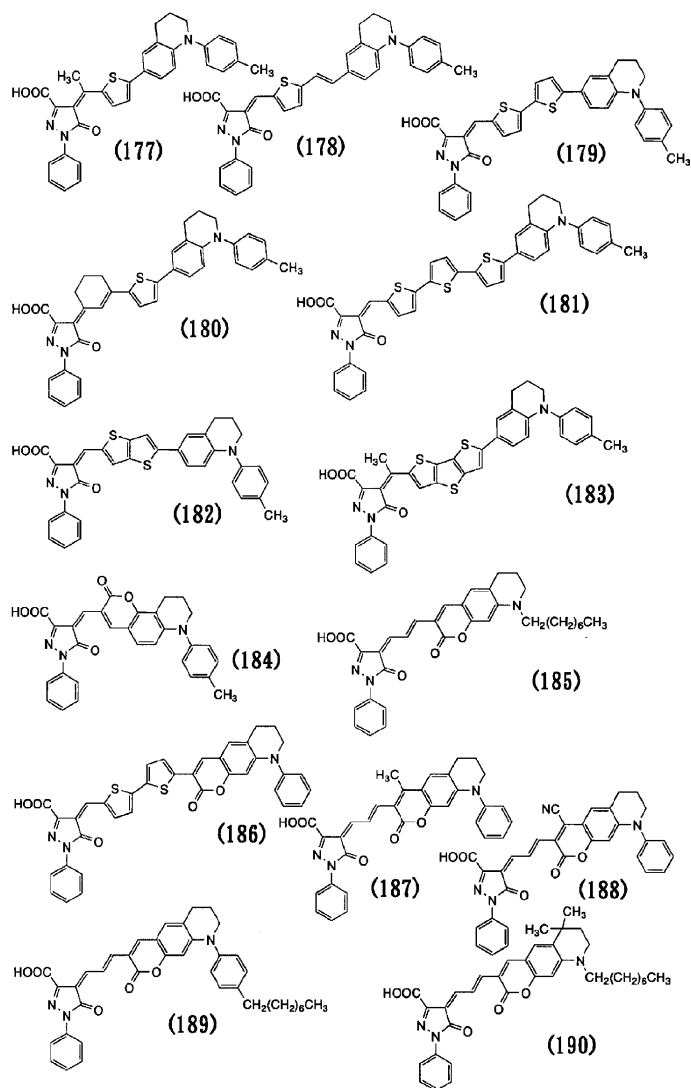
[0098]



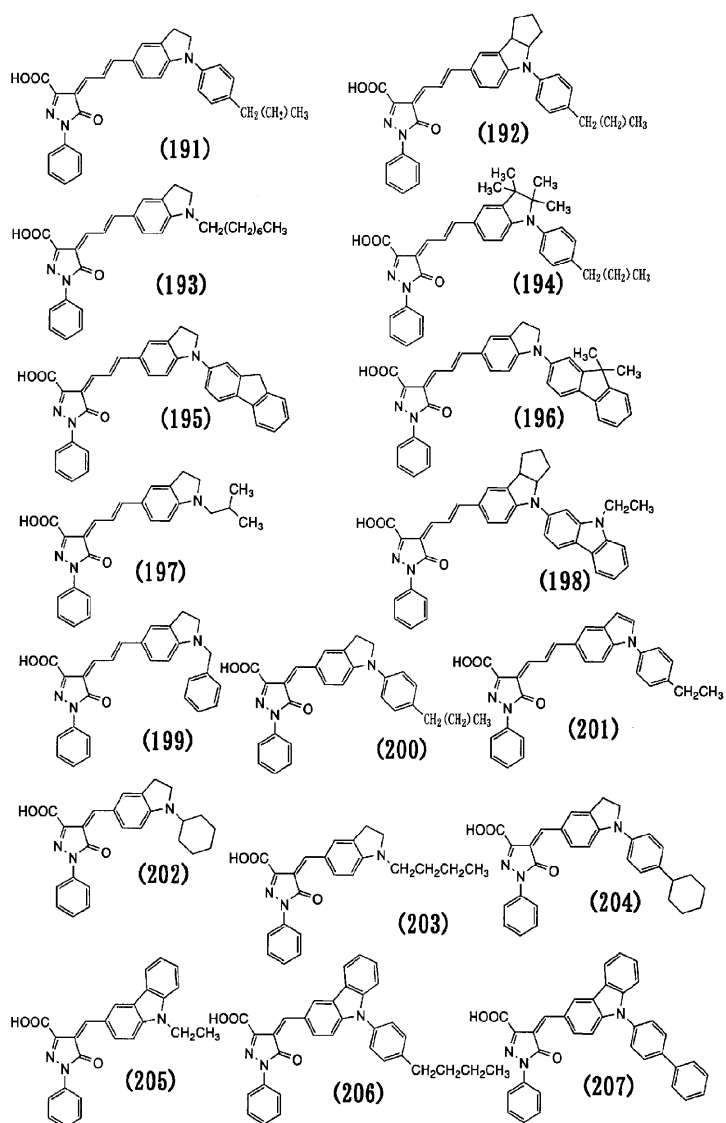
[0099]



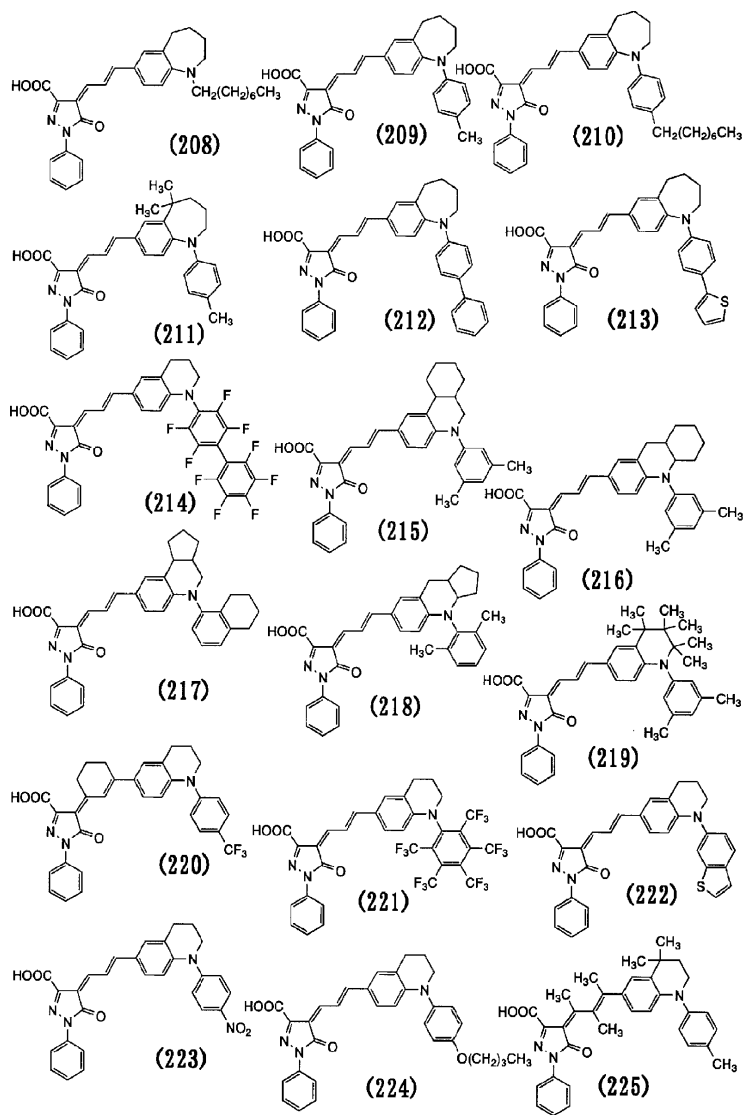
[0100]



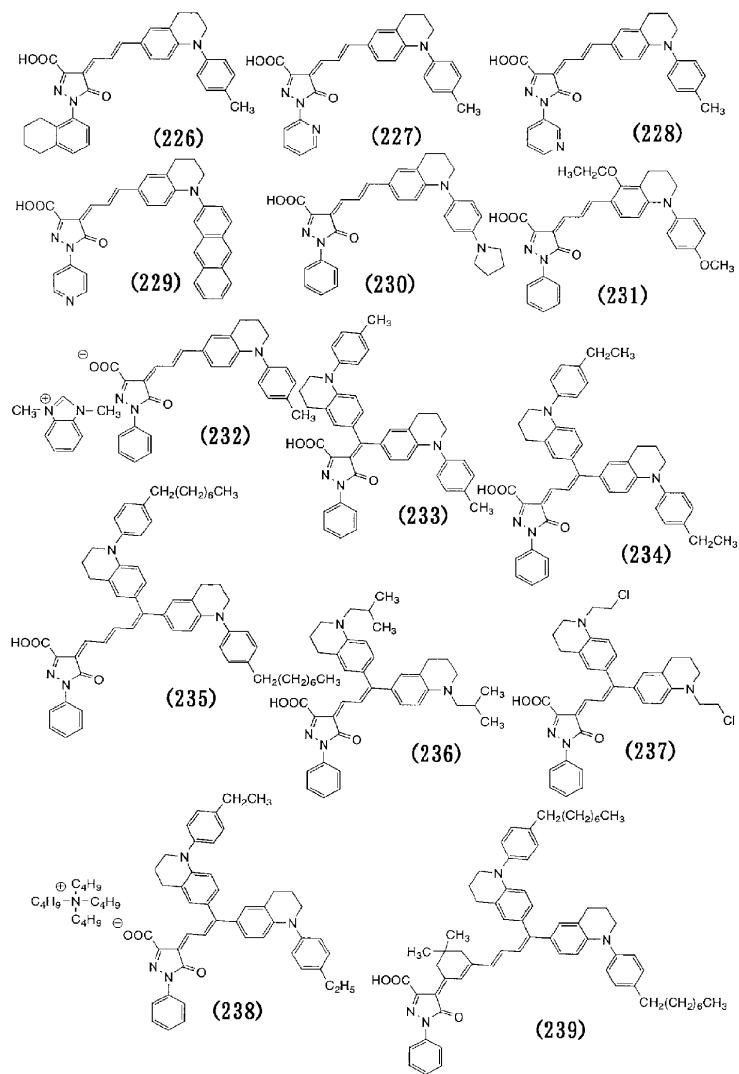
[0101]



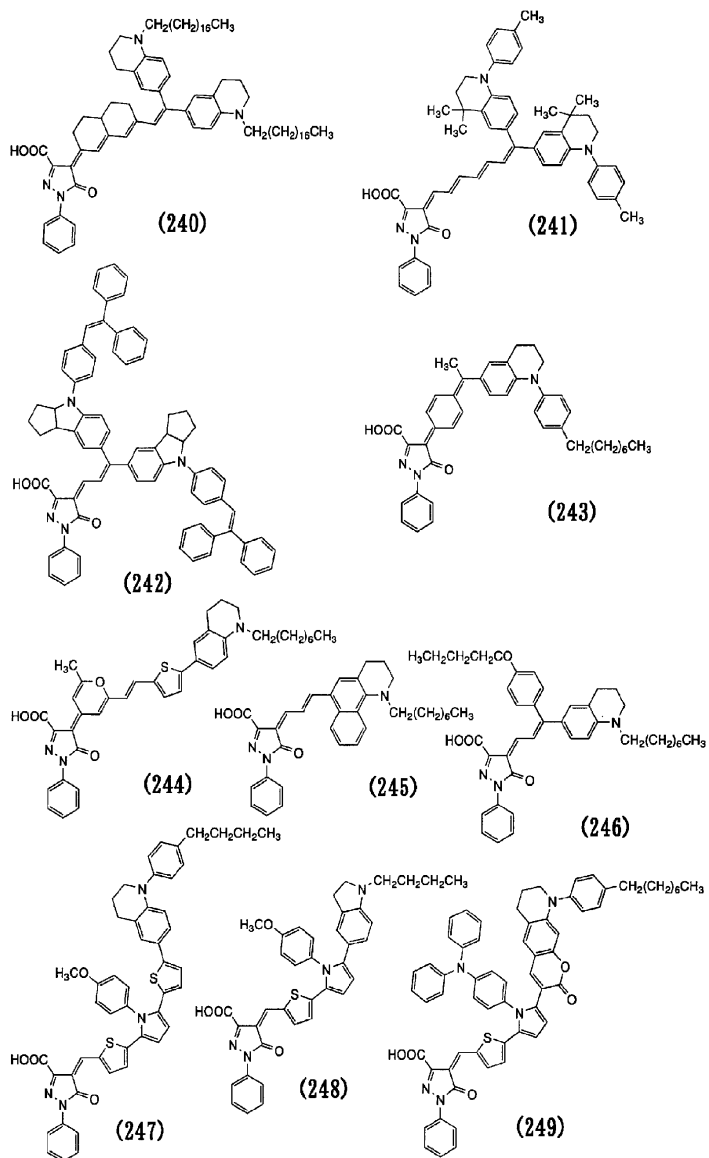
[0102]



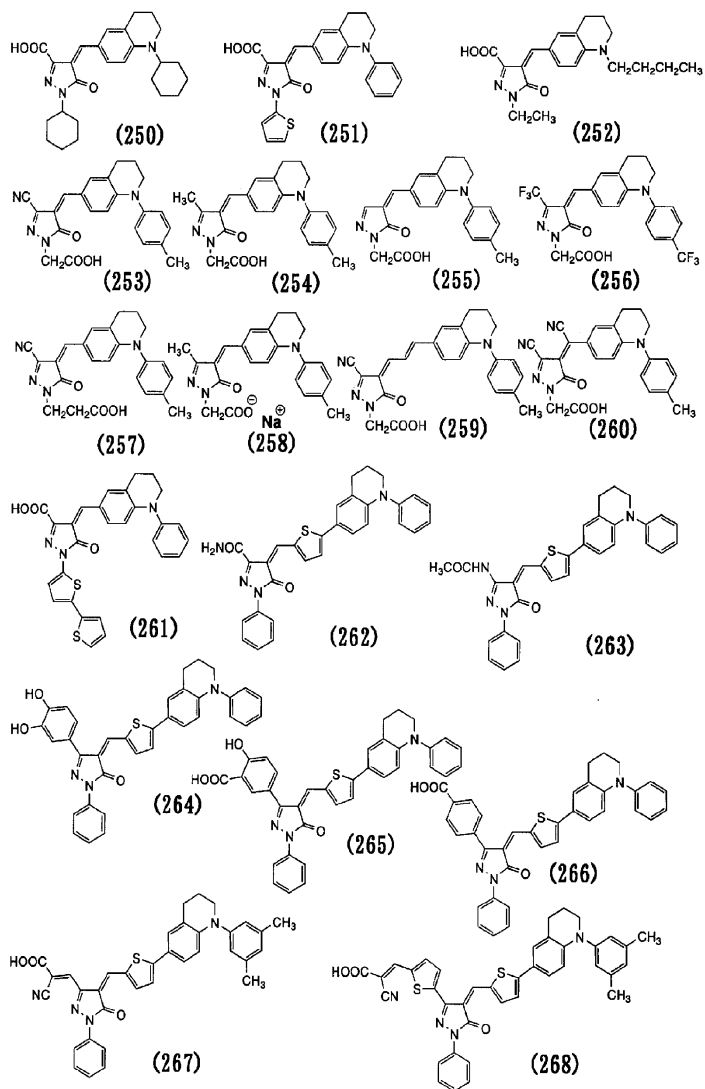
[0103]



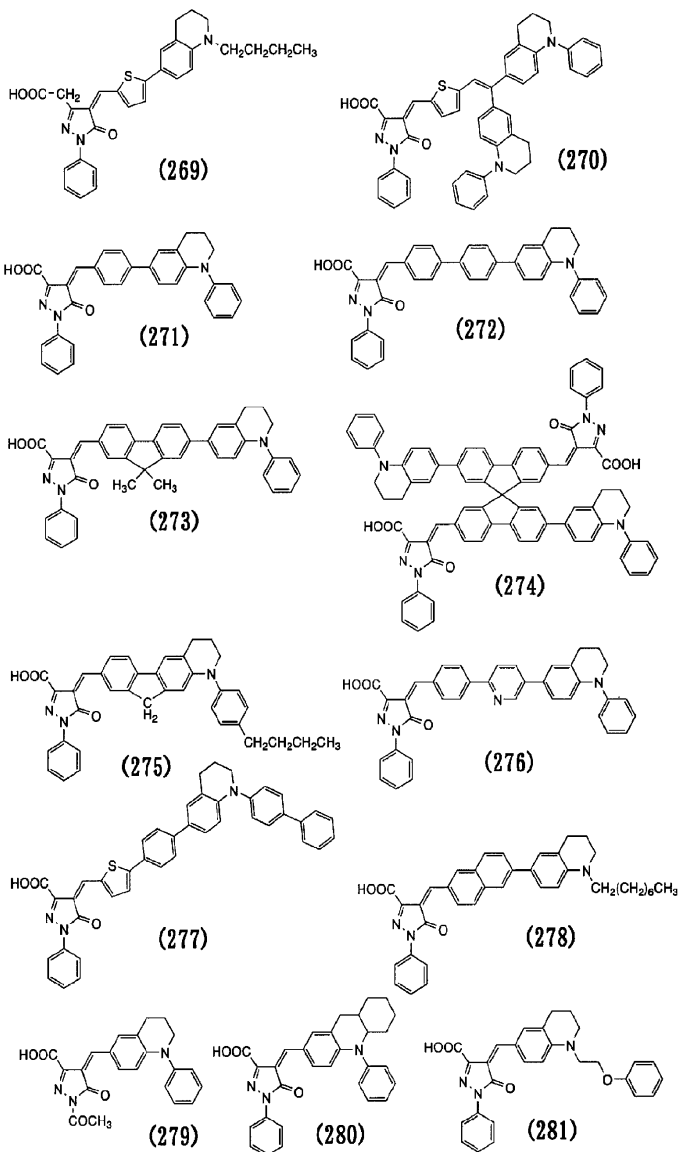
[0104]



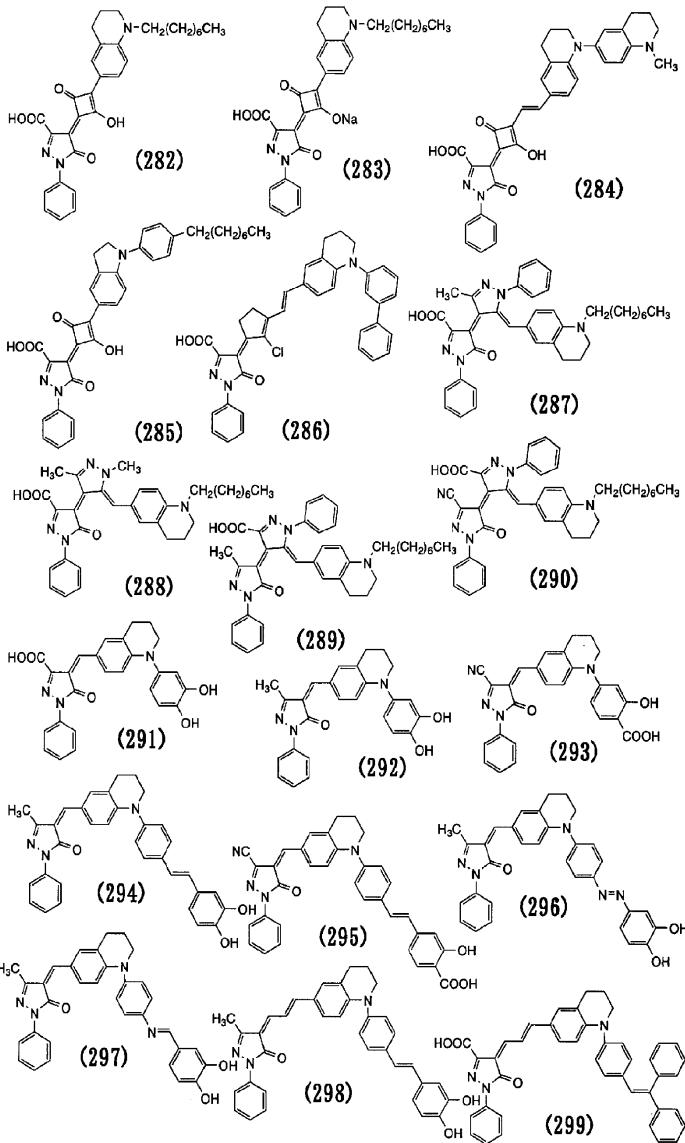
[0105]



[0106]



[0107]



[0108]

[0109]

본 발명의 색소증감 광전변환소자는 일반식(1)로 나타내는 메틴계 색소로 증감된 광전변환소자로서, 예를 들면 산화물 반도체 미립자를 사용하여 기판상에 산화물 반도체 미립자의 박막을 형성하고, 이어서 이 박막에 식(1)의 메틴계 색소를 담지시켜서 수득되는 것이다.

[0110]

본 발명에서 산화물 반도체 미립자의 박막을 설치하는 기판으로서 그 표면이 도전성인 것이 바람직하지만, 그러한 기판은 시장에서 용이하게 입수가 가능하다. 예를 들면 글라스, 혹은 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에테르설폰 등의 투명성이 있는 고분자 재료 등의 표면에, 인듐, 붕소, 안티몬 등을 도핑한 산화 주석 등의 도전성의 금속산화물이나 구리, 은, 금 등의 금속의 박막을 형성한 것을 사용할 수 있다. 그 도전성은 보통 1000Ω이하이면 좋고, 특히 100Ω이하의 것이 바람직하다.

[0111]

또, 산화물 반도체 미립자의 박막용 금속 산화물의 구체적인 예로서는 티탄, 주석, 아연, 텅스텐, 지르코늄, 갈륨, 인듐, 이트륨, 니오브, 탄탈, 바나듐 등의 산화물을 들 수 있다. 이들 중 티탄, 주석, 아연, 니오브, 인듐 등의 산화물이 바람직하고, 특히 산화티탄, 산화아연, 산화 주석이 바람직하다. 이것들의 산화물 반도체는 단독으로 사용할 수도 있지만, 혼합해서 사용할 수도 있다. 또 산화물 반도체 미립자의 입경은 평균입경으로 보통 1~500nm이고, 바람직하게는 1~100nm이다. 또, 이 산화물 반도체 미립자는 큰 입경의 것과 작은 입경의 것을 혼합하거나, 다층으로 하여 사용할 수도 있다.

[0112]

산화물 반도체 미립자 박막은 상기 산화물 반도체 미립자를 스프레이 분무 등의 방법에 의해 상기 고분자 재료 등의 기판 상에 직접 박막으로서 형성하는 방법, 기판을 전극으로 하여 전기적으로 반도체 미립자 박막을 석출시키는 방법, 반도체 미립자의 슬러리 또는 반도체 알콕사이드 등의 반도체 미립자의 전구체를 가수분해하는 것

에 의해 수득되는 미립자를 함유하는 페이스트를 기판 상에 도포한 후, 건조, 경화 혹은 소성하는 등에 의해 제조할 수도 있다. 산화물 반도체 전극의 성능상, 이들 중에서 슬러리를 사용하는 방법이 바람직하다. 이 방법의 경우, 사용에 제공되는 슬러리는 2차 응집하고 있는 산화물 반도체 미립자를 통상의 방법에 의해 분산매 중에 평균 1차입자경이 1~200nm이 되도록 분산시키는 것에 의해 수득된다.

[0113] 슬러리를 분산시키는 분산매로서는 반도체 미립자를 분산시킬 수 있는 것이라면 어떤것이더라도 좋고, 예를 들면 물, 에탄올 등의 알코올, 아세톤, 아세틸아세톤 등의 케톤 또는 핵산 등의 탄화수소를 사용할 수 있고, 이것들은 혼합해서 사용할 수도 있고, 또 물을 사용하는 것은 슬러리의 점도변화를 적게 한다는 점에서 바람직하다. 또 산화물 반도체 미립자의 분산상태를 안정화시킬 목적으로 분산 안정제를 사용할 수 있다. 사용 가능한 분산 안정제의 예로서는 예를 들면 아세트산, 염산, 질산 등의 산, 또는 아세틸아세톤, 아크릴산, 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

[0114] 슬러리를 도포한 기판은 소성할 수 있으며, 그 소성온도는 보통 100℃ 이상, 바람직하게는 200℃ 이상에서 또한, 상한은 대체 기재의 용점(연화점) 이하이고, 보통 상한은 900℃이며, 바람직하게는 600℃ 이하이다. 또 소성시간에는 특별하게 한정은 없지만, 대체로 4시간 이내가 바람직하다. 기판상의 박막의 두께는 보통 1~200μm이고, 바람직하게는 1~50μm이다.

[0115] 산화물 반도체 미립자의 박막에 2차 처리를 실시할 수 있다. 예를 들면 금속산화물 반도체와 동일한 금속의 알콕사이드, 염화물, 질소화물, 황화물 등의 용액에 직접, 박막이 설치된 기판별로 침지하고, 건조 또는 재소성하는 것에 의해 반도체 박막의 성능을 향상시킬 수도 있다. 사용 가능한 금속 알콕사이드의 예로서는 티타늄에톡사이드, 티타늄이소프로에톡사이드, 티탄-t-부톡사이드, n-디부틸디아세틸 주석 등을 들 수 있고, 그것들의 알코올 용액을 사용할 수 있다. 또, 염화물로서는 예를 들면 사염화 티탄, 사염화 주석, 염화 아연 등을 들 수 있고, 그것들의 수용액을 사용할 수 있다. 이렇게 하여 수득된 2차 처리된 산화물 반도체 박막에 있어서도, 산화물 반도체의 미립자상태는 유지되고 있다.

[0116] 다음에 산화물 반도체 박막에 색소를 담지시키는 방법에 대해서 설명한다.

[0117] 상기 식(1)로 나타내는 메틴계 색소를 담지시키는 방법으로서, 식(1)의 메틴계 색소를 용해할 수 있는 용매로 그 색소를 용해해서 얻은 용액, 또는 용해성이 낮은 메틴계 색소의 경계는 그것들을 분산시켜서 얻은 분산액에 상기 산화물 반도체 박막이 설치된 기판을 침지시키는 방법을 들 수 있다. 용액 또는 분산액 중의 농도는 식(1)의 메틴계 색소에 따라서 적당하게 정한다. 침지시간은 대체로 상온으로부터 색소의 용해에 사용하는 용매의 비점까지이며, 또 침지시간은 1분에서 48시간정도이다. 식(1)의 메틴계 색소를 용해시키는데 사용할 수 있는 용매의 구체적인 예로서, 예를 들면 메탄올, 에탄올, 아세트니트릴, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 아세톤, t-부탄올 등을 들 수 있다. 용액 중의 색소농도는 보통 $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$ 가 좋고, 바람직하게는 $1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ 이다. 이렇게 해서 식(1)의 메틴계 색소로 증감된 산화물 반도체 미립자 박막을 가진 본 발명의 광전변환소자를 얻을 수 있다.

[0118] 담지하는 상기 식(1)의 메틴계 색소는 1종류일 수도 있고, 몇 종류를 혼합할 수도 있다. 또, 본 발명의 식(1)의 메틴계 색소와 다른 금속착체 색소나 유기색소를 혼합해서 사용할 수도 있다. 특히 흡수파장이 다른 색소를 혼합해서 사용하는 것에 의해, 폭넓은 흡수파장을 이용할 수 있고, 변환효율이 높은 태양전지를 얻을 수 있다. 혼합할 수 있는 금속착체 색소의 예로서는, 특별하게 제한은 없지만 비특허문헌2에 기재된 루테튬 착체나 그 4급 염, 프탈로시아닌, 포르피린 등이, 또 혼합할 수 있는 유기색소의 예로서는 무금속의 프탈로시아닌, 포르피린이나 시아닌, 메로시아닌, 옥소놀, 트리페닐메탄계 색소, 특허문헌 2에 기재된 아크릴산계 색소 등의 메틴계 색소나, 잔틴계 색소, 아조계 색소, 안트라키논계 색소, 페릴렌계 색소 등을 들 수 있다. 바람직한 것으로서는 루테튬 착체, 혹은 메로시아닌계 색소, 아크릴산계 색소 등의 메틴계 색소를 들 수 있다. 색소를 2종이 사용하는 경우에는 각 색소를 반도체 박막에 차례로 흡착시켜도 좋고, 혼합 용해해서 동시에 흡착시켜도 좋다.

[0119] 혼합하는 색소의 비율은 특별하게 한정은 없고, 각각의 색소에서 최적화 선택되지만, 일반적으로 등물씩의 혼합으로부터, 1개의 색소에 대해서, 10% 물정도 이상 사용하는 것이 바람직하다. 혼합색소를 혼합 용해 혹은 분산한 용액을 사용하여, 산화물 반도체 미립자 박막에 색소를 담지시키는 경우, 용액 중의 색소의 합계농도는 상기 1종류만을 담지하는 경우와 동일하게 하여도 좋다. 색소를 혼합해서 사용하는 경우의 용매로서는 상기한 바와 같은 용매가 사용 가능하고, 사용하는 각 색소용 용매는 동일할 수도, 서로 다를 수도 있다.

[0120] 산화물 반도체 미립자의 박막에 색소를 담지시킬 때, 색소끼리의 회합을 방지하기 위해서 포섭 화합물의 존재 하에, 색소를 담지하는 것이 효과적이다. 여기에서 포섭 화합물로서는 콜산 등의 스테로이드계 화합물, 크라운

에테르, 사이클로렉스트린, 캘릭스아렌, 폴리에틸렌 옥사이드 등을 들 수 있지만, 바람직한 것으로서는 데옥시 콜산, 데히드로데옥시 콜산, 케노데옥시 콜산, 콜산 메틸에스테르, 콜산 나트륨 등의 콜산류, 폴리에틸렌 옥사이드 등을 들 수 있다. 또, 색소를 담지시킨 후에, 4-t-부틸피리딘 등의 아민 화합물로 반도체 박막 표면을 처리할 수 있다. 처리방법은 예를 들면 아민 화합물의 에탄올 용액에 색소를 담지시킨 반도체 미립자 박막이 설치된 기판을 담그는 방법 등이 채용된다.

[0121] 본 발명의 태양전지는 상기 산화물 반도체 박막에 상기 식(1)의 메틴계 색소들을 담지시켜서 얻은 광전변환소자를 전극으로 하고, 대극, 레독스 전해질, 정공 수송재료, p형 반도체 등으로 구성된다. 레독스 전해질, 정공 수송재료, p형 반도체 등의 형태로서는, 액체, 응고체(겔 및 겔상), 고체 등을 들 수 있다. 액체의 것으로서는 레독스 전해질, 용융염, 정공 수송재료, p형 반도체 등을 각각 용매에 용해시킨 것이나 상온 용융염 등이, 응고체(겔 및 겔상)인 경우에는, 이것들을 폴리머 매트릭스나 저분자 겔화제 등에 포함시킨 것 등을 각각 들 수 있다. 고체의 것으로서는 레독스 전해질, 가열시에 용융하는 용융염, 정공 수송재료, p형 반도체 등을 그대로 이용한다. 정공 수송재료로서는 아민 유도체나 폴리아세틸렌, 폴리아닐린, 폴리티오펜 등의 도전성 고분자, 트리페닐렌계 화합물 등의 디스코틱 액정상을 사용하는 것 등을 들 수 있다. 또, p형 반도체로서는 CuI, CuSCN 등을 들 수 있다. 대극으로서는 도전성을 지니고 있으며, 레독스 전해질의 환원반응에 촉매적으로 작용하는 것이 바람직하다. 예를 들면 글라스, 고분자 필름에 백금, 카본, 로듐, 루테튬 등을 증착한 것, 마찬가지로 도전성 미립자를 도포한 것 등을 사용할 수 있다.

[0122] 본 발명의 태양전지에 사용할 수 있는 레독스 전해질의 예로서는 할로젠 이온을 반대이온으로 하는 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 이루어지는 할로젠 산화 환원계 전해질, 페로시안산염-페리시안산염이나 페로센(ferrocene)-페리시늄 이온, 코발트착체 등의 금속착체 등의 금속산화 환원계 전해질, 알킬티올-알킬디설피드, 비올로겐 색소, 하이드로퀴논-퀴논 등의 유기산화 환원계 전해질 등을 들 수 있지만, 할로젠 산화 환원계 전해질이 바람직하다. 할로젠 화합물 및 할로젠 분자로 이루어지는 할로젠 산화 환원계 전해질에 있어서의 할로젠 분자로서는, 예를 들면 요오드분자나 브롬분자 등을 들 수 있고, 요오드분자가 바람직하다. 또, 할로젠 이온을 반대이온으로 하는 할로젠화합물로서는, 예를 들면 LiBr, NaBr, KBr, LiI, NaI, KI, CsI, CaI₂, MgI₂, CuI 등의 할로젠화 금속염 혹은 테트라알킬암모늄아이오다이드, 이미다졸리움아이오다이드, 피리디늄 아이오다이드 등의 할로젠의 4급 암모늄염 등을 들 수 있지만, 요오드 이온을 반대이온으로 하는 염류가 바람직하다. 또, 상기 요오드 이온 이외에 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드 이온, 디시아노이미드 이온 등의 이미드 이온을 반대이온으로 하는 전해질을 사용하는 것도 바람직하다.

[0123] 또, 레독스 전해질은 그것을 포함하는 용액의 형태로 구성되어 있는 경우, 그 용매에는 전기 화학적으로 불활성의 것을 사용할 수 있다. 예를 들면 아세트니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세트니트릴, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, γ-부틸로락톤, 디메톡시에탄, 디에틸카보네이트, 디에틸에테르, 디에틸카보네이트, 디메틸 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 1,3-디옥소란, 메틸포르메이트, 2-메틸테트라하이드로푸란, 3-메톡시-옥사지리딘-2-온, 설포란, 테트라하이드로푸란, 물 등을 들 수 있고, 이것들 중에서도, 특히, 아세트니트릴, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 3-메톡시프로피오니트릴, 메톡시아세트니트릴, 에틸렌글리콜, 3-메톡시옥사지리딘-2-온, γ-부틸로락톤 등이 바람직하다. 이것들은 단독 혹은 2종 이상 조합시켜 사용할 수 있다. 겔상 전해질로서는 올리고머, 폴리머 등의 매트릭스에 전해질 혹은 전해질 용액을 함유시킨 것이나, 비특허문헌 3에 기재된 저분자 겔화제 등에 동일하게 전해질 혹은 전해질 용액을 함유시킨 것 등을 들 수 있다. 레독스 전해질의 농도는 보통 0.01~99 중량%, 바람직하게는 0.1~90 중량%이다.

[0124] 본 발명의 태양전지는, 기관상의 산화물 반도체 박막에 색소를 담지한 광전변환소자의 전극에, 그것을 끼는 것 같이 반대극을 배치하고, 그 동안에 레독스 전해질을 포함한 용액을 충전하는 함으로써 얻을 수 있다.

실시예

[0125] 이하에 실시예에 의거하여, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이것들의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예 중, 부는 특별하게 지정하지 않는 한 질량부를 나타낸다. 또, 화합물의 번호는 표 1 또는 표 2에 있어서의 화합물번호이다. 게다가, 최대 흡수파장은 UV-3150 스펙트로포토미터(시마즈제작소제)에 의해, 핵자기공명은 제미니 300(바리안사제)에 의해 각각 측정하였다.

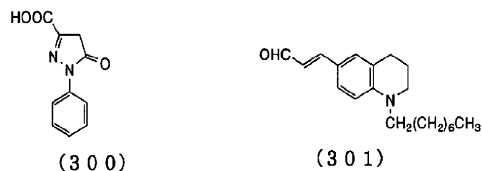
[0126] 하기 화합물(300) 1부와 하기 화합물(301) 1.6부를 에탄올 20부에 용해하였다. 이 용액에 피페리딘 0.01부를 첨가하고 2시간 가열 환류 하였다. 반응 후 용액을 냉각하고 석출한 결정을 칼럼크로마트로 분리 정제, 에탄올로

재결정하는 것에 의해, 화합물(27) 1.2부를 얻었다. 이 화합물에 대한 최대 흡수파장 및 핵자기공명장치에 있어서의 측정값은 다음과 같다.

[0127] 최대 흡수파장; $\lambda_{\max}$ = 566nm (물: 아세트니트릴 = 7:3)

핵자기 공명의 측정값 ; $^1\text{H-NMR}$ (PPM:d $_6$ -DMSO):0.85(t.3H), 1.27(m.10H), 1.55(m.2H), 1.87(m.2H), 2.73(m.2H), 3.35(m.4H), 6.73(d.1H), 7.25(m.1H), 7.35(d.1H), 7.46(m.3H), 7.62(d.1H), 7.94(m.2H), 8.26(m.2H)

[0128]



[0129]

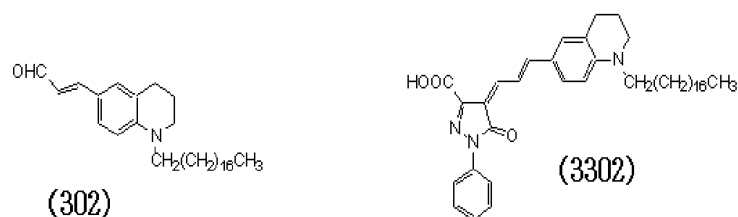
[0130] 원료 화합물(301)의 합성

[0131] 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 4부, 1-브로모옥탄 6.4부, 디메틸포름아미드(DMF) 5부, 탄산칼륨 5부를 질소분위기 하, 130℃에서 4시간 교반하였다. 반응 후, 물-에틸아세테이트로 추출하고, 에틸 아세테이트 상을 황산마그네슘으로 건조하고, 에틸아세테이트를 증류 제거하여 칼럼크로마트로 분리 정제하고, 화합물(301)의 전구체 1,2,3,4-테트라하이드로-1-옥틸퀴놀린 3부를 무색액체로서 얻었다. 다음에 5℃로 온도 조정된 클로로포름 10부, N,N-디메틸아크롤레인 1부에 옥시염화인 1.7부를 반응액 온도를 10℃ 이하를 유지하면서 적하하고, 5℃에서 1시간 교반하였다. 그 후에 상기 1,2,3,4-테트라하이드로-1-옥틸퀴놀린 2.5부를 첨가하고, 25℃에서 1시간 반응 후, 70℃에서 1시간 교반하였다. 그 후에 반응액에 20% 수산화 나트륨 수용액을 pH가 12가 될때 까지 첨가하였다. 석출한 결정을 여과하고, 수득된 결정을 수세 후, 칼럼크로마트(헥산: 에틸아세테이트)로 분리, 에탄올로 재결정하고, 화합물(301) 2.7부를 황색결정으로서 얻었다.

[0132] 실시예 2

[0133] 상기 화합물(301) 1.6부를 하기 화합물(302) 2.5부에 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 처리하는 것에 의해 화합물(3302) 0.9부를 얻었다.

[0134] 최대 흡수파장; $\lambda_{\max}$ = 526nm (물: 아세트니트릴 = 7:3)



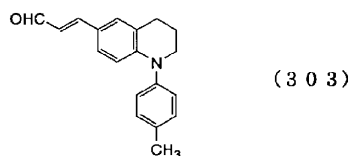
[0135]

[0136] 원료 화합물(302)의 합성

[0137] 상기 화합물(301)의 합성에 있어서, 1-브로모옥탄 6.4부를 1-브로모옥타데칸 11부로 한 것 이외는 동일하게 처리하고, 화합물(302) 3부를 황색결정으로서 얻었다.

[0138] 실시예 3

[0139] 상기 화합물(301) 1.6부를 하기 화합물(303) 1.5부에 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 처리하는 것에 의해 화합물(146) 0.9부를 얻었다.



[0140]

[0141] 최대 흡수파장; $\lambda_{\max}$ =546 nm (물:아세트니트릴 = 7:3)[0142] 핵자기 공명의 측정값; $^1\text{H-NMR}$ (PPM:d₆-DMSO):2.03(m, 2H), 2.36(s, 3H), 2.87(m, 2

H), 3.66(m, 2H), 6.40(d, 1H), 7.26(m, 6H), 7.47(m, 3H), 7.63(d, 1H), 7.92(m, 2H), 8.

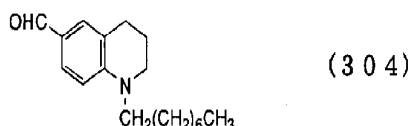
[0143] 28(m, 2H)

[0144] 원료 화합물(303)의 합성

[0145] 1,2,3,4-테트라하이드로퀴놀린 4부, 4-요오드톨루엔 20부, 디메틸포름아미드(DMF) 20부, 탄산칼륨 10부, 동분 (200 메쉬) 1부를 질소분위기 하, 160℃에서 10시간 교반하였다. 반응 후, 물-에틸아세테이트로 추출하고, 에틸 아세테이트 상을 황산마그네슘으로 건조하고, 에틸아세테이트를 증류 제거하고 칼럼크로마트로 분리 정제하고, 화합물(303)의 전구체 1,2,3,4-테트라하이드로-1-p-톨릴퀴놀린 5부를 무색결정으로 얻었다. 다음에 5℃로 온도 조정된 클로로포름 10부, N,N-디메틸아크롤레인 1부에 옥시염화인 1.7부를 반응액 온도를 10℃ 이하를 유지하면서 적하하고, 5℃에서 1시간 교반하였다. 그 후에 상기 1,2,3,4-테트라하이드로-1-p-톨릴퀴놀린 2부를 첨가하고, 25℃에서 1시간 반응 후, 70℃에서 1시간 교반하였다. 그 후에 반응액에 20% 수산화 나트륨 수용액을 pH가 12가 될 때까지 첨가하였다. 석출한 결정을 여과하고, 수득된 결정을 수세 후, 칼럼크로마트(헥산: 에틸아세테이트)로 분리, 에탄올로 재결정하고, 화합물(303) 1.8부를 황색결정으로서 얻었다.

[0146] 실시예 4

[0147] 상기 화합물(301) 1.6부를 하기 화합물(304) 1.5부로 변경한 이외는 실시예 1과 동일하게 처리하는 것에 의해 화합물(12) 0.9부를 얻었다.



[0148]

[0149] 최대 흡수파장; $\lambda_{\max}$ =501 nm (물:아세트니트릴 = 7:3)핵자기 공명의 측정값; $^1\text{H-NMR}$ (PPM:d₆-DMSO):1.74(s, CH₃ 6H), 3.11(s, CH₃ 6H), 3.87(s, CH₃ 3H), 6.85(d, 2H), 6.93(d, 1H), 7.31(m, 1H), 7.62(d, 2H), 7.76(d, 1H), 7.81(d,

[0150] 1H), 8.10(dd, 1H), 8.27(d, 1H), 8.37(m, 1H)

[0151] 원료 화합물(304)의 합성

[0152] 상기 화합물(301)의 합성에 있어서, 클로로포름 10부, N,N-디메틸 아크롤레인 1부를 DMF 10부로 한 이외는 동일하게 처리하고, 화합물(304) 2부를 황색결정으로서 얻었다.

[0153] 실시예 5

[0154] 화합물 번호 12의 메틴계 색소를 $3.2 \times 10^{-4}\text{M}$ 가 되도록 에탄올(EtOH)에 용해하였다. 이 용액 중에 다공질 기관 (투명 도전성 글라스전극 상에 다공질 산화티탄을 450℃에서 30분 소결한 반도체 박막 전극)(약 0.25 cm²)을 실온에서 3시간에서 하룻밤 침지시켜 그 색소를 담지시키고, 용제(에탄올)로 세정, 건조시켜, 색소 증감된 반도체 박막(산화티탄 미립자 박막)을 가지는 본 발명의 광전변환소자(색소증감 반도체 박막을 설치한 기관)을 얻었다.

[0155] 이렇게 하여 수득된 색소증감 반도체 박막을 설치한 기관 상에 반도체 박막과 백금으로 스퍼터링된 도전성 글라

스의 스퍼터링면을 대치시켜서 20마이크로미터의 공극을 설치해서 고정하고, 그 공극에 전해질을 포함하는 용액(전기 분해액)을 주입하고, 공극을 채우고, 본 발명의 태양전지를 얻었다.

[0156] 상기 전기 분해액으로서, 3-메톡시프로피오니트릴에 요오드/요오드화 리튬/1,2-디메틸-3-n-프로필이미다졸리움아이드/t-부틸피리딘을 각각 0.1M / 0.1M / 0.6M / 1M이 되도록 용해한 것을 사용하였다.

[0157] 측정하는 전지의 크기는 실효부분을 0.25cm²로 하였다. 광원은 500W크세논램프를 사용하여, AM(대기권 통과 공기량) 1.5필터를 통과시켜서 100 mW/cm²로 하였다. 합선전류, 개방전압, 변환효율은 솔라시뮬레이터 WXS-155S-10, AM1.5G((주)와코무덴소)를 사용하여 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0158] 실시예 6

[0159] 실시예 5에서 사용한 다공질 기관(반도체 박막전극)(약 0.25cm²)의 산화티탄 박막 부분에 0.2M 사염화 티탄 수용액을 약1cc적하하고, 실온에서 24시간 정치 후, 수세하고, 재차 450℃에서 30분 소성해서 얻은 사염화 티탄 처리 반도체 박막 전극(다공질 기관)을 사용한 이외는 실시예 5와 동일한 방법으로 색소를 담지하고, 색소 증감된 반도체 박막(산화티탄 미립자 박막)을 가지는 본 발명의 광전변환소자를 얻었다. 이하 실시예 5 와 동일하게, 본 발명의 태양전지를 작성하고, 그 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0160] 실시예 7

[0161] 실시예 5에서 사용한 다공질 기관(반도체 박막전극) 대신에, 실시예 6에서 사용한 사염화 티탄 처리 반도체 박막 전극(다공질 기관)을 사용하고, 색소의 담지 시에 포섭 화합물로서 콜산을 3×10^{-2} M이 되도록 부가하여 색소 용액을 조제한 이외는 실시예 5와 동일한 방법으로, 반도체 박막에 색소를 담지시키고, 콜산 처리 색소증감 반도체 박막을 가지는 본 발명의 광전변환소자를 얻었다.

[0162] 이하, 실시예 5 와 동일하게, 본 발명의 태양전지를 작성하고, 그 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0163] 실시예 8~10

[0164] 실시예 6의 메틴계 색소를 표 3의 각 실시예에 기재된 메틴계 색소로바꾼 이외는, 실시예 6과 동일한 방법으로, 본 발명의 광전변환소자 및 본 발명의 태양전지를 작성하고, 수득된 태양전지의 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0165] 실시예 11

[0166] 실시예 7의 메틴계 색소를 화합물 번호 146의 메틴계 색소로 대체한 이외는, 실시예 7과 동일한 방법으로, 본 발명의 광전변환소자 및 본 발명의 태양전지를 작성하고, 수득된 태양전지의 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0167] 실시예 12

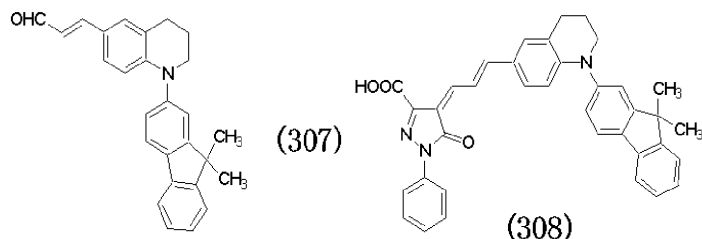
[0168] 화합물 번호 146의 메틴계 색소와 후기하는 화합물 번호 305의 색소를 각각, 1.6×10^{-4} M과 1.6×10^{-4} M농도가 되도록 사용한 이외는, 실시예 6과 동일한 방법으로, 본 발명의 광전변환소자 및 본 발명의 태양전지를 작성하고, 수득된 태양전지의 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0169] 실시예 13

[0170] 실시예 12에 있어서의 화합물 번호 305의 색소 대신에, 후기하는 화합물 번호 306의 색소를 3.2×10^{-4} M농도로 사용한 이외는 실시예 12와 동일한 방법으로, 본 발명의 광전변환소자 및 본 발명의 태양전지를 작성하고, 수득된 태양전지의 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0171] 실시예 14

[0172] 실시예 1에 있어서의 화합물(301) 1.6부를 하기 화합물(307) 1.9부로 변경한 이외는 실시예 1 과 동일하게 처리하는 것에 의해 화합물(308) 1.7부를 얻었다.



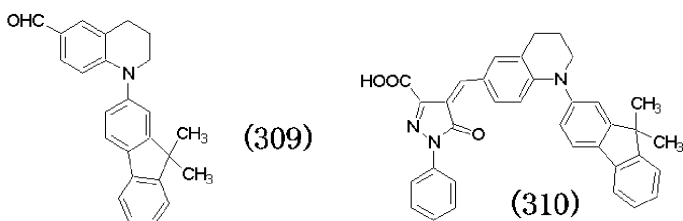
[0173]

[0174] 원료 화합물(307)의 합성에

[0175] 상기 (303)의 합성에 있어서, 4-요오드톨루엔 20부를, 2-요오드-9,9-디메틸-9H-플루오렌 30부로 한 것 이외는 동일하게 처리하고, 화합물(307) 2.5부를 황색결정으로서 얻었다.

[0176] 실시예 15

[0177] 실시예 1에 있어서의 화합물(301) 1.6부를 하기 화합물(309) 1.8부로 변경하는 이외는 실시예 1 과 동일하게 처리하는 것에 의해 화합물(310) 1.5부를 얻었다.



[0178]

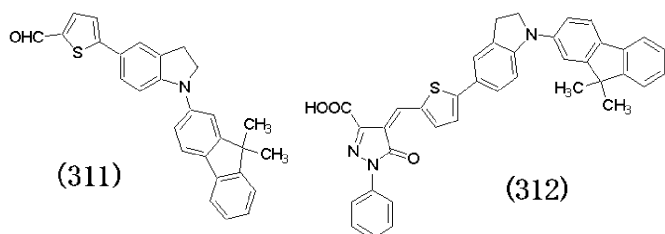
[0179] 원료 화합물(309)의 합성에

[0180] 상기 (303)의 합성에 있어서, 4-요오드톨루엔 20부를, 2-요오드-9,9-디메틸-9H-플루오렌 30부로 하고, 이어서, 클로로포름 10부, N, N-디메틸아크롤레인 1부를 DMF 10부로 한 것 이외는 동일하게 처리하고, 화합물(309) 1.8부를 담황색 결정으로서 얻었다.

[0181] 실시예 16

[0182] 실시예 1에 있어서의 화합물(301) 1.6부를 하기 화합물(311) 2.0부로 변경하는 이외는 실시예 1 과 동일하게 처리하는 것에 의해 화합물(312) 1.6부를 얻었다.

[0183] 최대 흡수파장; $\lambda_{\max} = 549 \text{ nm}$ (물:아세트니트릴 = 1:1)



[0184]

[0185] 원료 화합물(311)의 합성

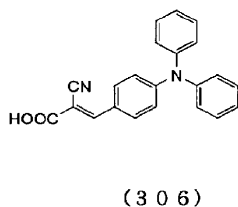
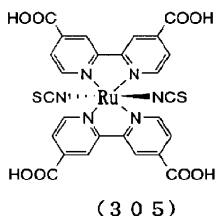
[0186] 질소분위기 하, 5-브로모인돌린 2부, 톨루엔 20부의 혼합용액에, 2-티오펜보로닉산 2부, 에탄올 3ml, 2M 탄산나트륨 10ml의 혼합용액을 적하하고, 1 시간 반응시켰다. 그 후에 테트라트리페닐포스핀팔라듐(0) 0.3부를 첨가하고, 80 °C 에서 12시간 반응시켰다. 반응 후, 반응액을 물-에틸아세테이트로 추출하고, 에틸아세테이트 상을 황산마그네슘으로 건조, 에틸아세테이트를 증류 제거하고, 칼럼크로마트(헥산: 에틸아세테이트)로 분리, 정제하고, 화합물(311)의 전구체인 5-(티오펜-2-일)인돌린 2부를 무색결정으로 얻었다. 다음에 이 5-(티오펜-2-일)인돌린 2부와, 2-요오드-9,9-디메틸-9H-플루오렌 6부, 디메틸포름아미드(DMF) 30부, 탄산칼륨 10부, 동분(200메쉬) 1부를 질소분위기 하, 160°C에서 10시간 교반하였다. 반응 후, 물-에틸 세테이트로 추출하고, 에틸아세테이트 상을 황산마그네슘으로 건조하고, 에틸아세테이트를 증류 제거하고, 칼럼크로마트로 분리 정제하고, 동일하게 화합물(311)의 전구체인 1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-5-(티오펜-2-일)인돌린 2부를 무색결정으로

얻었다. 다음에 5℃로 온도 조정한 DMF 10부에 옥시염화인 1.7부를 반응액 온도를 10℃ 이하를 유지하면서 적하하고, 5℃에서 1시간 교반하였다. 그 후에 상기1-(9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-5-(티오펜-2-일)인돌린 2부를 첨가하고, 25℃에서 1시간 반응 후, 70℃에서 1시간 교반하였다. 그 후에 반응액에 20% 수산화 나트륨 수용액을 pH가 12가 될 때까지 첨가하였다. 석출한 결정을 여과하고, 수득된 결정을 수세 후, 칼럼크로마트(헥산:에틸아세테이트)로 분리, 에탄올로 재결정하고, 화합물(311) 2부를 황색결정으로서 얻었다.

[0187] 실시예 17~20

[0188] 실시예 7의 메틴계 색소를, 실시예 14~16에서 수득된 화합물로 각각 바꾼 이외는, 실시예 7과 동일한 방법으로, 본 발명의 광전변환소자 및 본 발명의 태양전지를 작성하고, 수득된 태양전지의 성능을 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타냈다.

[0189] 또, 실시예 12 및 13에서 식(1)의 메틴계 색소와 병용한 화합물 번호 305 및 306의 화학 구조식을 하기에 나타낸다.



[0190]

[0191] (표 3)

실시예	화합물번호	단란전류 (mA/cm ²)	개방전압 (V)	변환효율 (%)	박막의 TiCl ₄ 처리	콜산의 유무
5	(12)	12.9	0.61	5.4	무처리	무
6	(12)	15.1	0.6	6.2	처리	무
7	(12)	15.5	0.63	6.8	처리	유
8	(27)	14.5	0.59	5.8	처리	무
9	(3302)	13.5	0.61	5.7	처리	무
10	(146)	15	0.56	5.7	처리	무
11	(146)	15.2	0.62	6.6	처리	유
12	(305)+(146)	17.2	0.61	7.2	처리	무
13	(306)+(146)	15.9	0.61	6.8	처리	무
17	(27)	16.5	0.67	7.2	처리	유
18	(308)	16.8	0.66	7.2	처리	유
19	(310)	14.3	0.7	6.8	처리	유
20	(312)	15.9	0.65	6.5	처리	유

[0192]

[0193] 표 3의 결과로부터, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소에 의해 증감된 광전변환소자를 사용하는 것에 의해, 가시광을 효율적으로 전기로 변환시킬 수 있음을 알 수 있다. 또, 증감용 색소로서 공지의 화합물과 조합시켜서 사용하는 것에 의해 변환효율이 가일층 향상되었음이 인정되었다.

산업상 이용 가능성

[0194]

본 발명의, 식(1)의 메틴계 색소를 담지시켜서 증감시킨 산화물 반도체 미립자를 포함하는 광전변환소자를 사용한 태양전지는 광전 변환효율이 높으며, 안정성이 좋으므로, 효율이 좋은 태양전지를 저렴하게 제조할 수 있을 가능성이 있어, 산업상 매우 유용하다. 또, 식(1)로 나타내는 메틴계 색소는 신규화합물이며, 색소증감 광전변환소자의 제조 및 기타 용도에 있어서의 증감색소로서 매우 유용하다.