



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400552 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102111547

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09B23/04 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/30 日本

2012-079355

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：金子昌巖 KANEKO, MASAYOSHI (JP) ; 紫垣晃一郎 SHIGAKI, KOICHIRO (JP) ;  
井上照久 INOUE, TERUHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

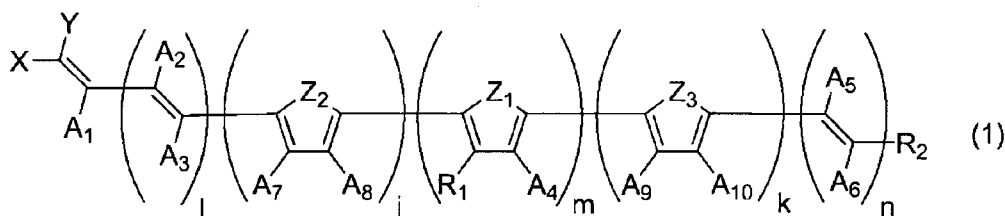
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 90 頁

(54)名稱

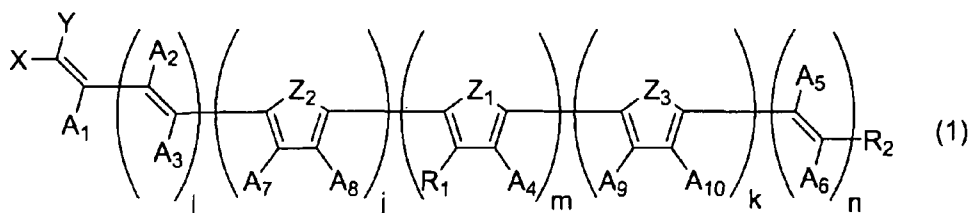
色素敏化光電轉換元件

(57)摘要

一種光電轉換元件，其係於設置於基板上之氧化物半導體微粒子的薄膜，載持下述式(1)所示之次甲基系色素而成之光電轉換元件，



(式(1)中， $m$ 表示1至5之整數， $l$ 及 $n$ 表示0至6之整數， $j$ 及 $k$ 表示0至3之整數； $X$ 及 $Y$ 表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基等； $Z_1$ 、 $Z_2$ 及 $Z_3$ 表示氧原子、硫原子等； $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$ 及 $A_6$ 表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基等； $A_4$ 表示氫原子、脂肪族烴殘基等； $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ 及 $A_{10}$ 表示氫原子、脂肪族烴殘基等； $R_1$ 表示以特定構造所示之基或有機金屬錯合物殘基等； $R_2$ 表示氫原子、脂肪族烴殘基、或有機金屬錯合物殘基等)。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400552 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102111547

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 29 日

(51)Int. Cl. : C09B23/04 (2006.01)

H01L31/04 (2006.01)

(30)優先權：2012/03/30 日本

2012-079355

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：金子昌巖 KANEKO, MASAYOSHI (JP) ; 紫垣晃一郎 SHIGAKI, KOICHIRO (JP) ;  
井上照久 INOUE, TERUHISA (JP)

(74)代理人：林志剛

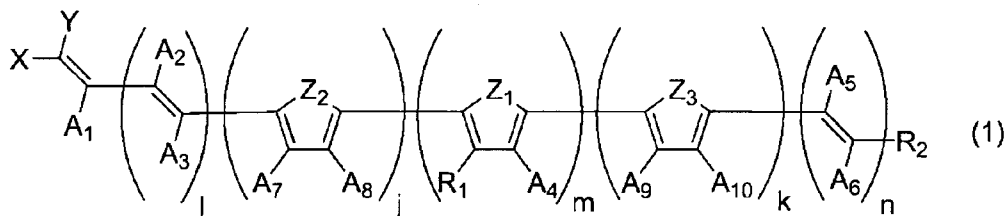
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：24 項 圖式數：0 共 90 頁

(54)名稱

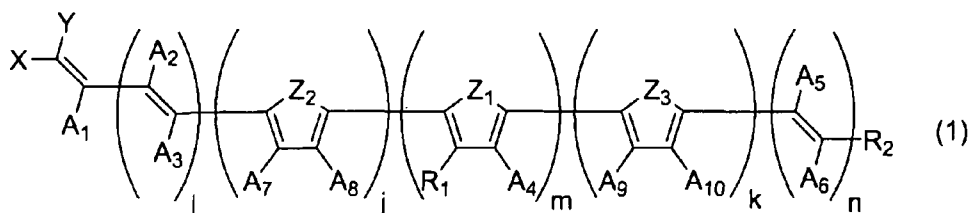
色素敏化光電轉換元件

(57)摘要

一種光電轉換元件，其係於設置於基板上之氧化物半導體微粒子的薄膜，載持下述式(1)所示之次甲基系色素而成之光電轉換元件，



(式(1)中， $m$ 表示1至5之整數， $l$ 及 $n$ 表示0至6之整數， $j$ 及 $k$ 表示0至3之整數； $X$ 及 $Y$ 表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基等； $Z_1$ 、 $Z_2$ 及 $Z_3$ 表示氧原子、硫原子等； $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$ 及 $A_6$ 表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基等； $A_4$ 表示氫原子、脂肪族烴殘基等； $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$ 及 $A_{10}$ 表示氫原子、脂肪族烴殘基等； $R_1$ 表示以特定構造所示之基或有機金屬錯合物殘基等； $R_2$ 表示氫原子、脂肪族烴殘基、或有機金屬錯合物殘基等)。



## 發明摘要

※申請案號：102111547

※申請日：102 年 03 月 29 日

※IPC 分類：

C09B23/04

(2006.01)

H01L31/04

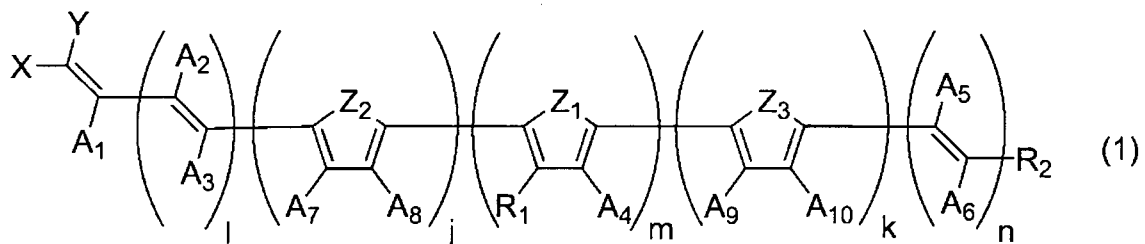
(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

色素敏化光電轉換元件

【中文】

一種光電轉換元件，其係於設置於基板上之氧化物半導體微粒子的薄膜，載持下述式(1)所示之次甲基系色素而成之光電轉換元件，



(式(1)中，m 表示 1 至 5 之整數，l 及 n 表示 0 至 6 之整數，j 及 k 表示 0 至 3 之整數；X 及 Y 表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基等；Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub> 及 Z<sub>3</sub> 表示氧原子、硫原子等；A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub>、A<sub>5</sub> 及 A<sub>6</sub> 表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基等；A<sub>4</sub> 表示氫原子、脂肪族烴殘基等；A<sub>7</sub>、A<sub>8</sub>、A<sub>9</sub> 及 A<sub>10</sub> 表示氫原子、脂肪族烴殘基等；R<sub>1</sub> 表示以特定構造所示之基或有機金屬錯合物殘基等；R<sub>2</sub> 表示氫原子、脂肪族烴殘基、或有機金屬錯合物殘基等)。

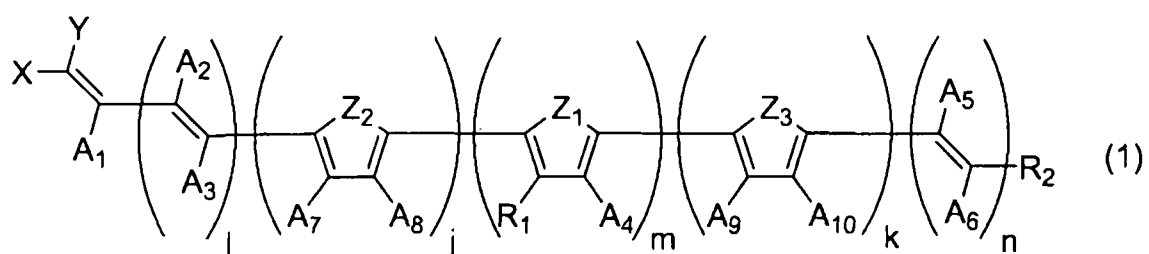
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



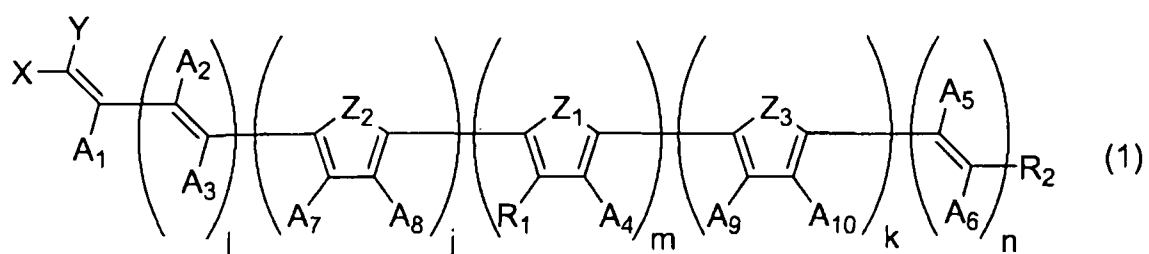
【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

色素敏化光電轉換元件

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於具有以有機色素敏化之半導體微粒子之薄膜的光電轉換元件及使用其之太陽能電池，詳細而言係關於在氧化物半導體微粒子之薄膜載持具有特定構造之次甲基系化合物(色素)之光電轉換元件及利用其之太陽能電池。

## 【先前技術】

[0002] 利用太陽光之太陽能電池來取代石油、煤炭等之化石燃料作為能量資源正受到注目。目前關於使用結晶或非晶系之矽之矽太陽能電池、或使用鎵、砷等之化合物半導體太陽能電池等，一直在積極開發研究。惟該等因為於製造需要之能量及成本為高，有難以廣泛使用之問題點。又，亦已知有使用以色素敏化之半導體微粒子之光電轉換元件、或使用其之太陽能電池，揭示了作成此之材料、製造技術(參照專利文獻 1、非專利文獻 1、非專利文獻 2)。此光電轉換元件係使用氧化鈦等比較便宜之氧化物半導體製造，與以往之使用矽等之太陽能電池相比較，有得到成本低之光電轉換元件的可能性，又藉由得到多彩之

太陽能電池而受到矚目等。然而，爲了得到轉換效率高之元件而作爲敏化色素使用之釐系之錯合物本身爲高價，又其穩定供給亦殘留問題。於其他，既已進行使用有機色素作爲敏化色素的嘗試，但實際上因爲無法充分解決使用該色素之光電轉換元件所具有之轉換效率、穩定性、耐久性低等之問題點，而無法至實用化，進而期望轉換效率之提高(參照專利文獻 2)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0003]

[專利文獻 1]日本專利第 2664194 號公報

[專利文獻 2]WO2002/011213 號公報

[非專利文獻]

[0004]

[非專利文獻 1]B.O'Regan and M.Graetzel Nature，第 353 卷，737 頁(1991 年)

[非專利文獻 2]M.K.Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E.Muller, P.Liska, N.Vlachopoulos, M. Graetzel, J. Am. Chem.Soc., 第 115 卷，6382 頁(1993 年)

## 【發明內容】

[發明之概要]

[發明欲解決之課題]

[0005] 在使用以有機色素敏化之氧化物半導體微粒

子之光電轉換元件，正追求使用便宜之有機色素、穩定且轉換效率高、實用性高之光電轉換元件的開發。

[用以解決課題之手段]

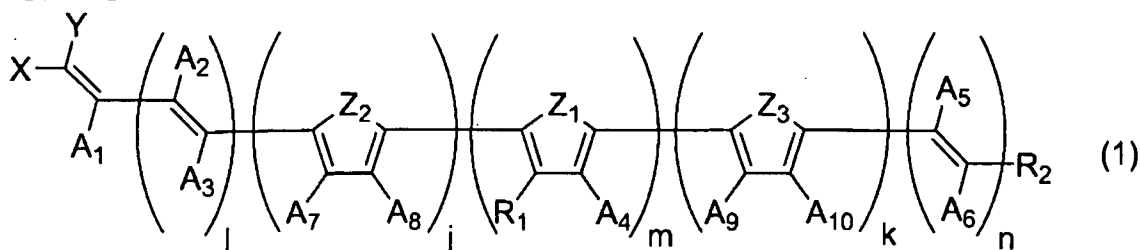
[0006] 本發明者等為了解決上述之課題經銳意努力之結果，發現藉由使用具有特定構造之次甲基系色素來敏化半導體微粒子之薄膜，以作成光電轉換元件，可得到穩定且轉換效率高之光電轉換元件，終致完成本發明。

亦即本發明係關於

(1)一種光電轉換元件，其係於設置於基板上之氧化物半導體微粒子的薄膜，載持下述式(1)所示之次甲基系色素而成，

[0007]

【化1】

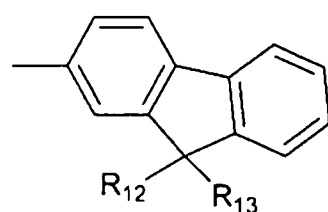


[0008] (式(1)中，m表示1至5之整數，l及n表示0至6之整數，j及k表示0至3之整數；X及Y各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、羧基、磷酸基、磺酸基、氰基、醯基、醯胺基、烷氧基羰基或磺醯基苯基；又，X與Y亦可結合而形成環；Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>及Z<sub>3</sub>各自獨立表示氧原子、硫原子、硒原子或NR<sub>11</sub>；R<sub>11</sub>表示氫原

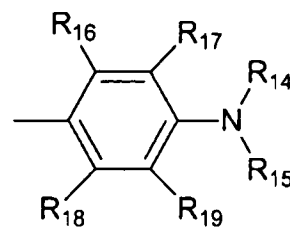
子、芳香族殘基或脂肪族烴殘基； $m$ 、 $j$  及  $k$  中至少 1 個為 2 以上，且  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  可為彼此相同或相異； $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰基或醯基；又， $l$  及  $n$  中至少 1 個為 2 以上，且  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  可為彼此相同或相異；又， $l$  為 0 以外時，且  $A_1$ 、 $A_2$  及  $A_3$  中至少 2 個可結合而形成環； $A_4$  表示氫原子、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、烷氧基、醯胺基、烷氧基羰基或醯基； $m$  為 2 以上且  $A_4$  為存在有複數個時，各自之  $A_4$  可為彼此相同或相異； $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  各自獨立表示氫原子、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基或醯基； $j$  或  $k$  中任一者至少 1 個為 2 以上且  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  可為彼此相同或相異； $R_1$  為下述式(3001)或(3003)所示之基：

[0009]

【化 2】



(3001)



(3003)

[0010] (式(3001)~(3003)中， $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基或脂肪族烴殘基； $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、氰基、醯基、醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基或磺醯基苯基)、或表示有機金屬錯合物殘基； $R_2$  表示前述式(3001)或(3003)所示之基、氫原子、脂肪族烴殘基、或有機金屬錯合物殘基； $m$  為 2 以上且  $R_1$  為存在有複數個時，各自之  $R_1$  可為彼此相同或相異；又， $n$  為 0 以外時， $A_5$ 、 $A_6$  及  $R_2$  中至少 2 個可結合而形成環)、

(2)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $m$  為 1 至 3、

(3)如前項(2)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $m$  為 1、

(4)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $Z_1 \sim Z_3$  為硫原子、

(5)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $l$  及  $n$  為 0、

(6)如前項(5)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $k$  為 0、

(7)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  及  $Y$  之一者為羧基，且另一者為羧基、氰基或醯基、

(8)如前項(7)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  及  $Y$  之一者為羧基且另一者為氰基、

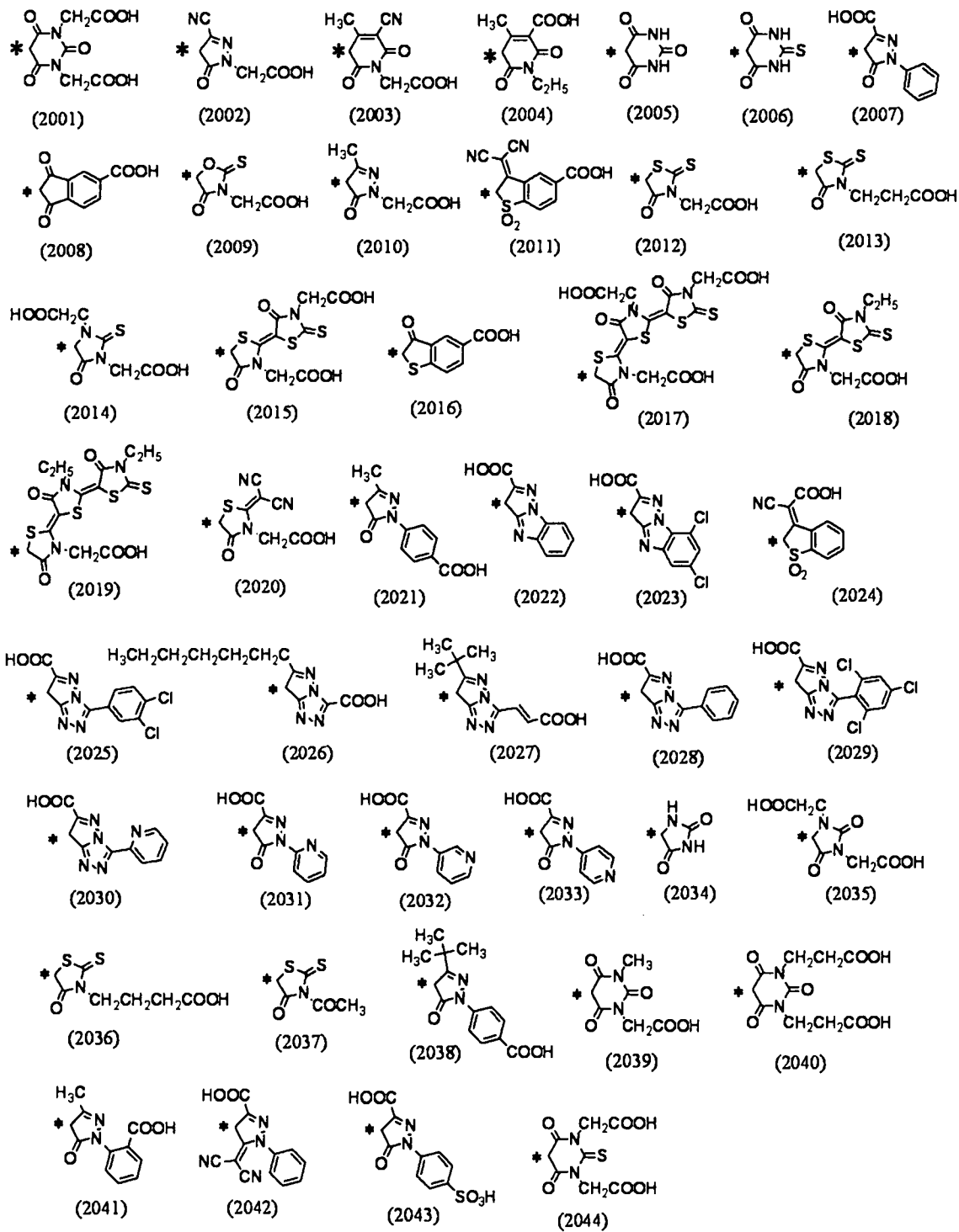
(9)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  與  $Y$  結合而形成環構造、

(10)如前項(9)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  與  $Y$  結

合而形成之環構造係下述式(2001)~(2044)中之任一者、

[0011]

【化 3】



[0012] (式(2001)~(2044)中，\*標示係表示式(1)中 X



與 Y 結合之碳原子)、

(11)如前項(10)之光電轉換元件，其中 X 與 Y 結合而形成之環構造係具有羧基作為取代基、

(12)如前項(11)之光電轉換元件，其中式(1)中之 X 與 Y 結合而形成之環構造為式(2007)或(2012)、

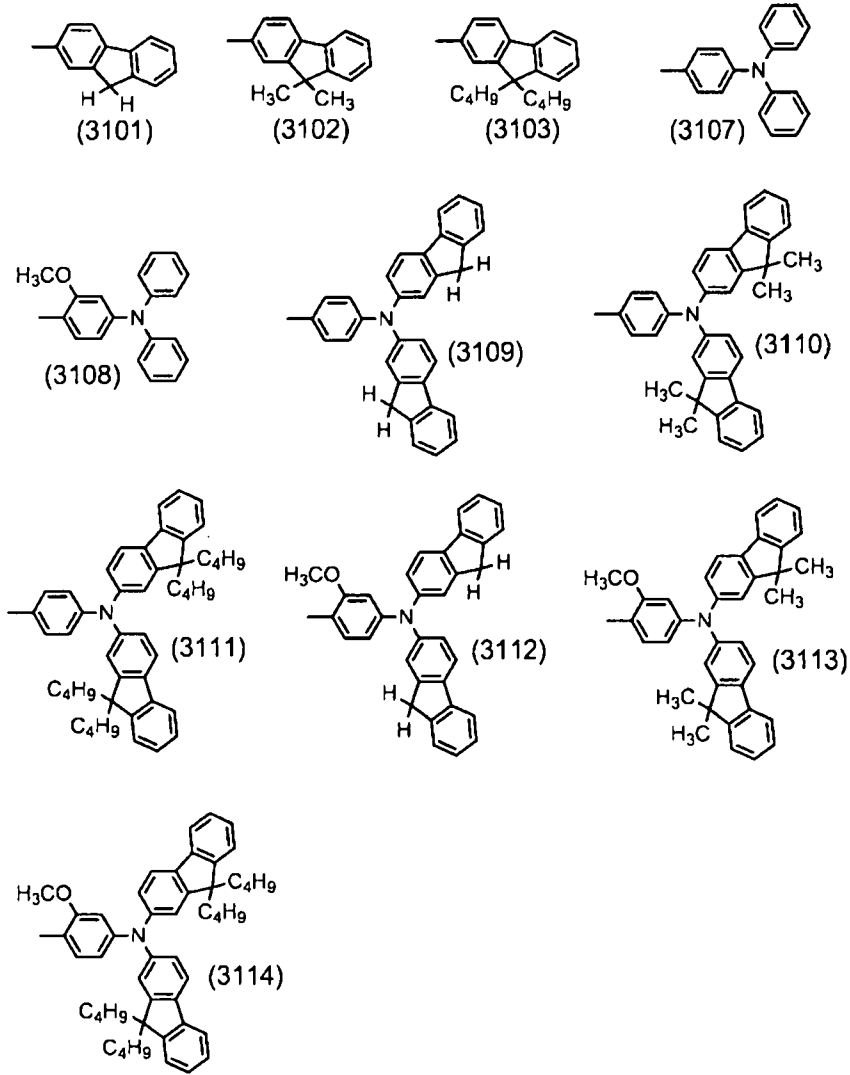
(13)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $A_1 \sim A_{10}$  為氫原子、

(14)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基或式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基、

(15)如前項(14)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為下述式(3101)~(3114)中任一者所示之基、

[0013]

【化 4】



[0014] (16)如前項(15)之光電轉換元件，其中(1)中之  $R_1$  為式 (3102)、(3103)、(3107)、(3108)、(3110)、(3111)、(3113)或(3114)所示之基、

(17)如前項(16)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為式 (3103)或(3107)所示之基、

[0015] (18)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  為式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基或式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之

烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基、

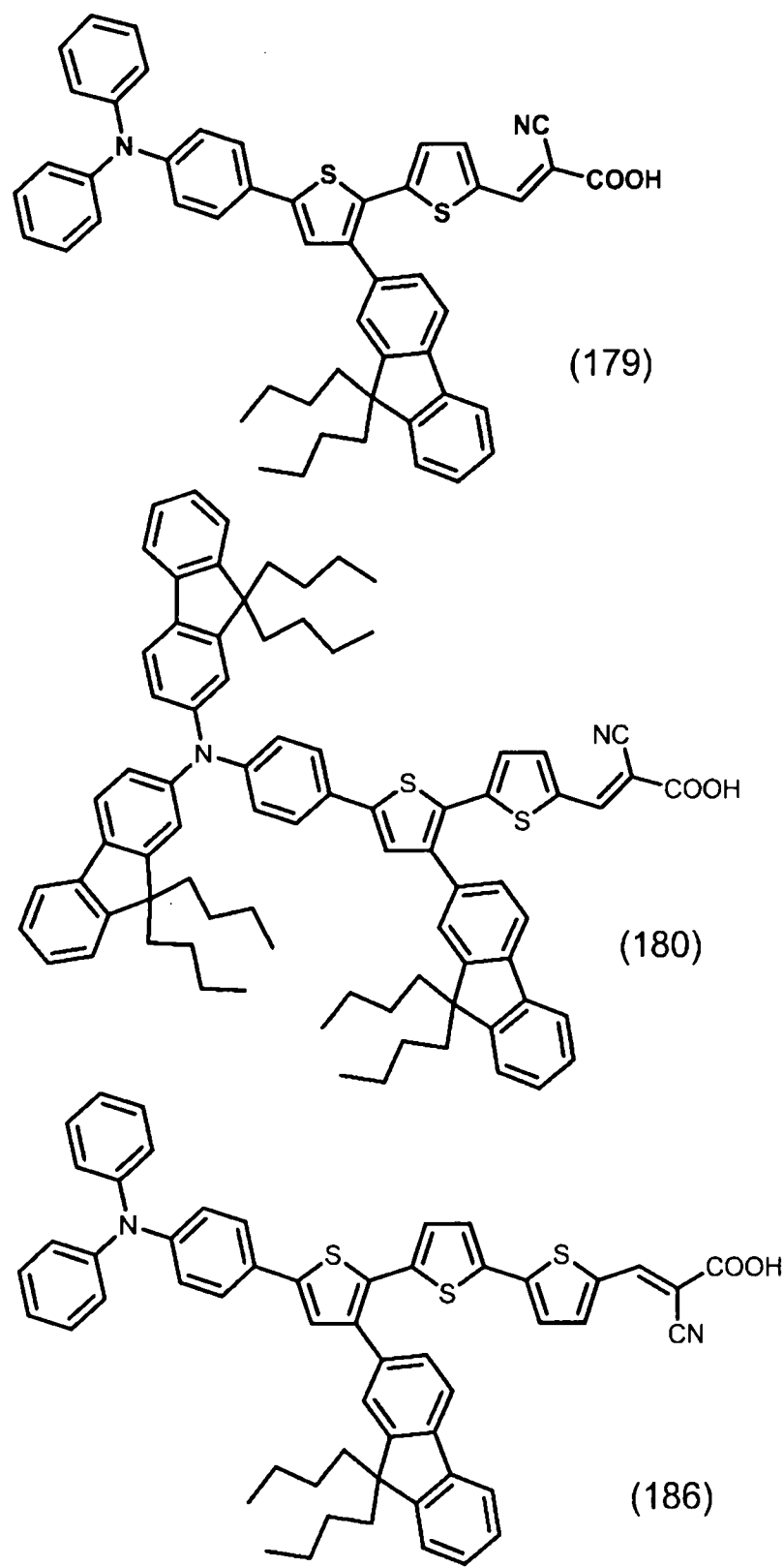
(19)如前項(18)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  為如前項 15 中記載之式(3101)～(3114)中任一者所示之基、

[0016] (20)如前項(19)之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  為式(3107)、(3108)、(3110)、(3111)、(3113)或(3114)所示之基、

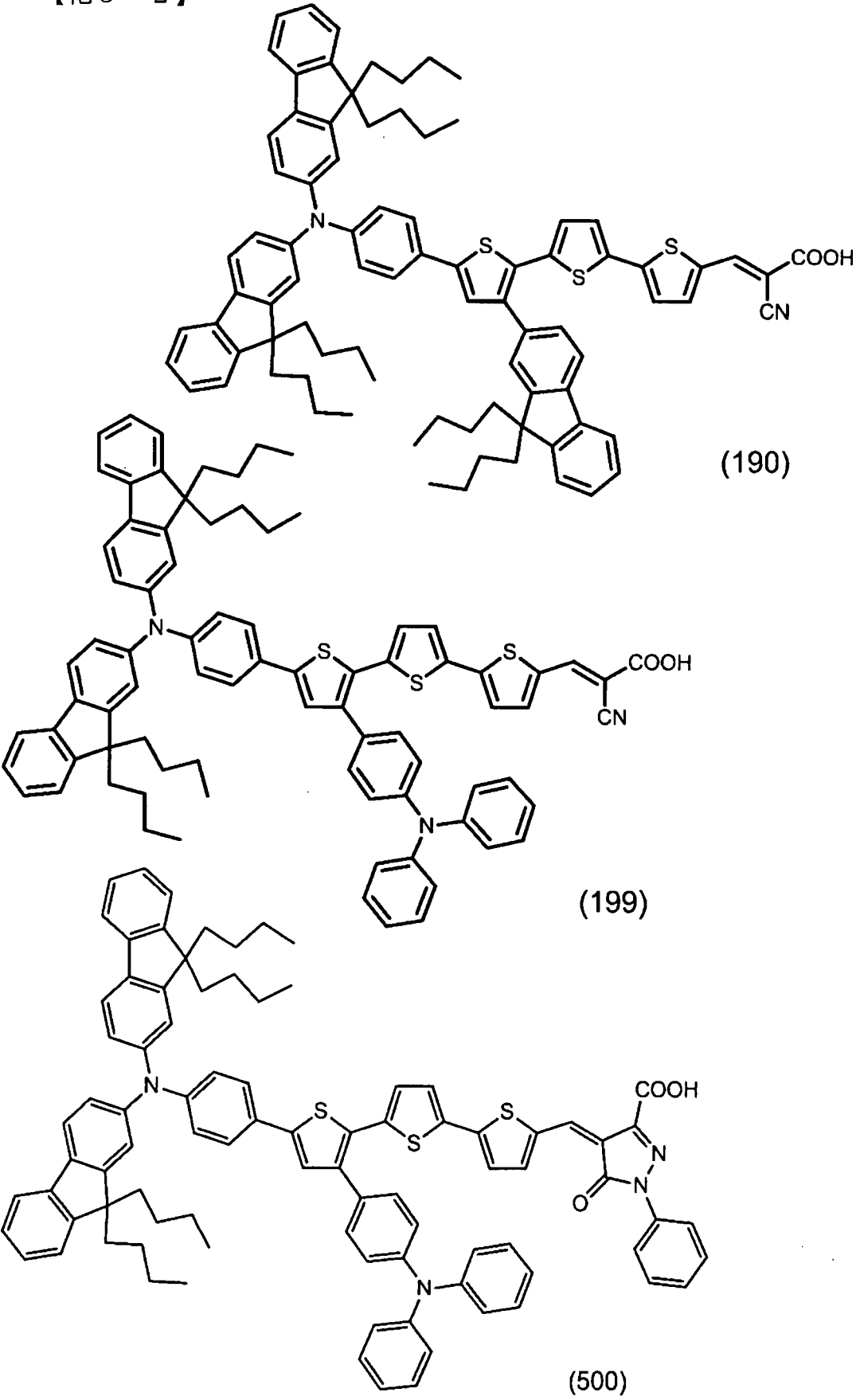
(21)如前項(20)之光電轉換元件，其中(1)中之  $R_2$  為式(3107)或(3111)所示之基、

(22)如前項(1)之光電轉換元件，其中式(1)所示之次甲基系色素為下述式(179)～(500)中之任一者；

【化 5 - 1】



【化 5 - 2】



(23) 一種太陽能電池，其係使用如前項(1)至(22)中任一項之光電轉換元件、

(24) 一種如前項(1)中記載之式(1)所示之次甲基系化合物。

[發明之效果]

[0017] 藉由使用具有特定構造之次甲基系色素，可提供轉換效率高且穩定性高之太陽能電池。

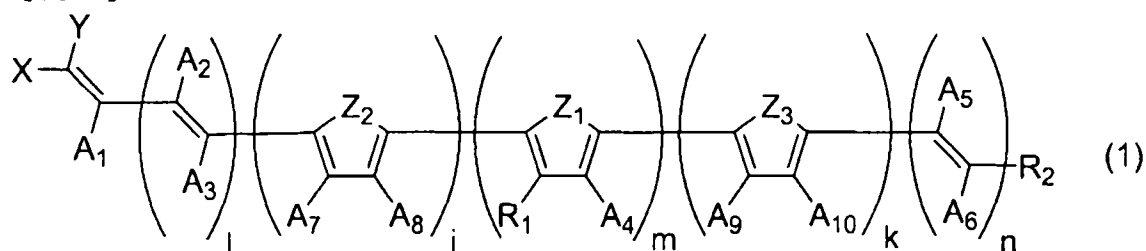
### 【實施方式】

[0018] 以下詳細說明本發明。

本發明之光電轉換元件，係於設置於基板上之氧化物半導體微粒子之薄膜載持式(1)所示之次甲基系色素者。式(1)所示之次甲基系色素的特徵之一，係於特定部位之  $R_1$  為特定之基或有機金屬錯合物，具備載持該次甲基系色素之氧化物半導體微粒子之薄膜之光電轉換元件與  $R_1$  並非特定之基或有機金屬錯合物之次甲基系色素或其他色素相比較，可有效地轉換光。以下對式(1)進行說明。

[0019]

【化6】



[0020] 式(1)中之  $m$  表示 1 至 5 之整數，以 1 至 3 為佳，以 1 至 2 更佳，以 1 為再更佳。

式(1)中之  $l$  表示 0 至 6 之整數，以 0 為佳。

式(1)中之  $n$  表示 0 至 6 之整數，以 0 為佳。

式(1)中之  $j$  表示 0 至 3 之整數，以 1 至 3 為佳，以 1 至 2 更佳。

式(1)中之  $k$  表示 0 至 3 之整數，以 0 為佳。

[0021] 式(1)中之  $X$  及  $Y$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、羧基、磷酸基、磺酸基、氰基、醯基、醯胺基、烷氧基羰基或磺醯基苯基。

[0022] 所謂式(1)之  $X$  及  $Y$  所表示之芳香族殘基，係意味著從包含芳香環或芳香環之縮合環去除 1 個氫原子之基，該芳香族殘基可具有取代基。作為芳香環之具體例，可列舉苯、萘、蒽、菲、芘、花及毛圈烯(Terrylene)等之芳香族烴環、茚、萹、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡唑、吡唑啉、噻唑烷(thiazolidine)、噁唑啉、吡喃、苯并吡喃、吡咯、吡咯啉、苯并咪唑、咪唑啉、咪唑啉、咪唑、三唑、三嗪、二唑、吲哚啉、噻吩、噻吩并噻吩、呋喃、噁唑、噁二唑、噻嗪、噻唑、吲哚、苯并噻唑、苯并噻二唑、萘并噻唑、苯并噁唑、萘并噁唑、假吲哚(Indolenine)、苯并假吲哚(Benzo indolenine)、喹啉及喹啉啉等之雜芳香環、萸及呋唑等之縮合型芳香環等，以從碳數 4 至 20 之芳香環或包含芳香環之縮合環去除 1 個氫原子之基為佳。

[0023] 可具有  $X$  及  $Y$  表示芳香族殘基之取代基並未

特別限制，例如，可列舉磺酸基、胺磺醯基、氰基、異氰基、硫氰基、異硫氰基、硝基、亞硝基、鹵素原子、羥基、磷酸基、磷酸酯基、取代或非取代胺基、巯基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、羧基、胺甲醯基、醯基、醛基、以及烷氧基羰基及芳基羰基等之取代羰基、而且芳香族殘基、脂肪族烴殘基等。

作為可具有芳香族殘基之取代基之鹵素原子，可列舉氟、氯、溴、碘等之原子，以溴原子及氯原子為佳。

作為可具有芳香族殘基之取代基的磷酸酯基，可列舉磷酸(C1~C4)烷酯基等，作為較佳之具體例，為磷酸甲酯、磷酸乙酯、磷酸(n-丙基)、磷酸(n-丁基)。

作為可具有芳香族殘基之取代基的取代或非取代胺基，可列舉胺基、單或二甲基胺基、單或二乙基胺基、單或二(n-丙基)胺基等之烷基取代胺基、單或二苯基胺基、單或二萘基胺基等之芳香族取代胺基、單烷基單苯基胺基等之烷基與芳香族殘基各一個經取代之胺基或苄基胺基、又乙醯胺基、苯基乙醯胺基等。

[0024] 作為可具有芳香族殘基之取代基的巯基，可列舉巯基、烷基巯基，具體而言，可列舉甲基巯基、乙基巯基、n-丙基巯基、異丙基巯基、n-丁基巯基、異丁基巯基、sec-丁基巯基、t-丁基巯基等之C1~C4烷基巯基、或苯基巯基等。

作為可具有芳香族殘基之取代基的醯胺基，可列舉醯胺基、乙醯胺基、烷基醯胺基，具體而言較佳者可列舉醯

胺基、乙醯胺基、N-甲基醯胺基、N-乙基醯胺基、N-(n-丙基)醯胺基、N-(n-丁基)醯胺基、N-異丙基醯胺基、N-(sec-丁基醯胺)基、N-(t-丁基)醯胺基、N,N-二甲基醯胺基、N,N-二乙基醯胺基、N,N-二(n-丙基)醯胺基、N,N-二(n-丁基)醯胺基、N,N-二異丙基醯胺基、N-甲基乙醯胺基、N-乙基乙醯胺基、N-(n-丙基)乙醯胺基、N-(n-丁基)乙醯胺基、N-異丙基乙醯胺基、N-(sec-丁基)乙醯胺基、N-(t-丁基)乙醯胺基、N,N-二甲基乙醯胺基、N,N-二乙基乙醯胺基、N,N-二(n-丙基)乙醯胺基、N,N-二(n-丁基)乙醯胺基、N,N-二異丙基乙醯胺基，又，芳基醯胺基、具體而言較佳亦可列舉苯基醯胺基、萘基醯胺基、苯基乙醯胺基、萘基乙醯胺基等。

[0025] 作為可具有芳香族殘基之取代基的烷氧基，可列舉甲氧基、乙氧基、n-丙氧基、異丙氧基、n-丁氧基、異丁氧基、sec-丁氧基、t-丁氧基等。

作為可具有芳香族殘基之取代基的芳氧基，可列舉苯氧基、萘氧基等。

作為可具有芳香族殘基之取代基的醯基，例如可列舉碳數 1 至 10 之烷基羰基、芳基羰基等，較佳為碳數 1 至 4 之烷基羰基，具體而言可列舉乙醯基、丙醯基、三氟甲基羰基、五氟乙基羰基、苯甲醯基、萘甲醯基等。

作為可具有芳香族殘基之取代基的烷氧基羰基，例如可列舉碳數 1 至 10 之烷氧基羰基等。作為其具體例為甲氧基羰基、乙氧基羰基、n-丙氧基羰基、異丙氧基羰基、

n-丁氧基羰基、異丁氧基羰基、sec-丁氧基羰基、t-丁氧基羰基、n-戊氧基羰基、n-己氧基羰基、n-庚氧基羰基、n-壬氧基羰基、n-癸氧基羰基。

[0026] 作為可具有芳香族殘基之取代基的芳基羰基，例如表示連結二苯基酮、萘甲酮(naphthophenone)等之芳基與羰基之基。

作為可具有芳香族殘基之取代基的芳香族殘基，可列舉與於式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基的項目所述相同者。

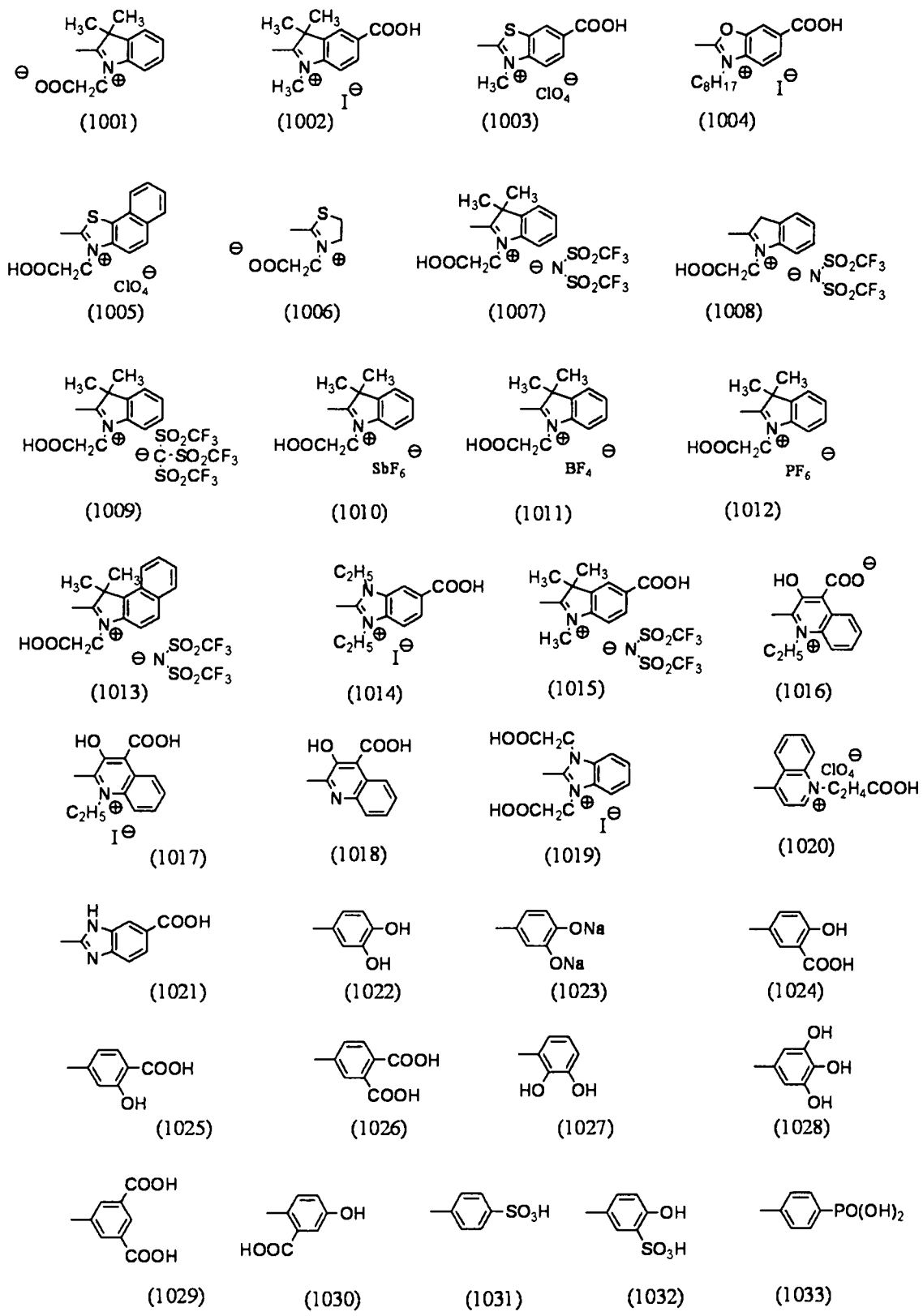
作為可具有芳香族殘基之取代基的脂肪族烴殘基，可列舉飽和或不飽和之直鏈、分支鏈或環狀之烷基，該脂肪族烴殘基可具有取代基。作為脂肪族烴殘基，以飽和之烷基為佳，以飽和之直鏈烷基更佳。又，脂肪族烴殘基所具有之碳數以從 1 至 36 為佳，以從 1 至 18 更佳，以 1~8 為再更佳。作為此等脂肪族烴殘基之具體例，可列舉甲基、乙基、n-丙基、異丙基、n-丁基、iso-丁基、sec-丁基、t-丁基、n-戊基、n-己基、n-庚基、n-辛基、n-壬基、n-癸基、n-十一基、n-十二基、n-十三基、n-十四基、n-十五基、n-十六基、n-十七基、n-十八基、環己基、乙烯基、丙烯基、戊烯基、丁烯基、己烯基、己二烯基、異丙烯基、異己烯基、環己烯基、環戊二烯基、乙炔基、丙炔基、戊炔基、己炔基、異己炔基、環己炔基等。又，作為環狀之烷基，例如可列舉碳數 3 至 8 之環烷基等。特佳為上述碳數為從 1 至 8 之直鏈之烷基。

[0027] 作為可具有芳香族殘基之取代基的芳香族殘基、脂肪族烴殘基、醯胺基、醯基、烷氧基、芳氧基、芳基羰基及烷氧基羰基可具有取代基，作為該取代基與於可具有芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

[0028] 作為式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基，以具有選自由羧基、羥基、磷酸基、磺酸基、及該等之酸性基之鹽所構成之群中至少一個以上之基作為取代基之芳香族殘基為佳，以下述式(1001)～(1033)中之任一者更佳。

[0029]

【化 7】



[0030] 作為式(1)之 X 及 Y 所表示之脂肪族殘基，  
可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之

取代基的項目所述之脂肪族烴殘基相同者。該脂肪族烴殘基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之脂肪族烴殘基相同者。

作為式(1)之 X 及 Y 所表示之醯基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之醯基相同者。該醯基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

作為式(1)之 X 及 Y 所表示之醯胺基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。該醯胺基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之醯胺基相同者。

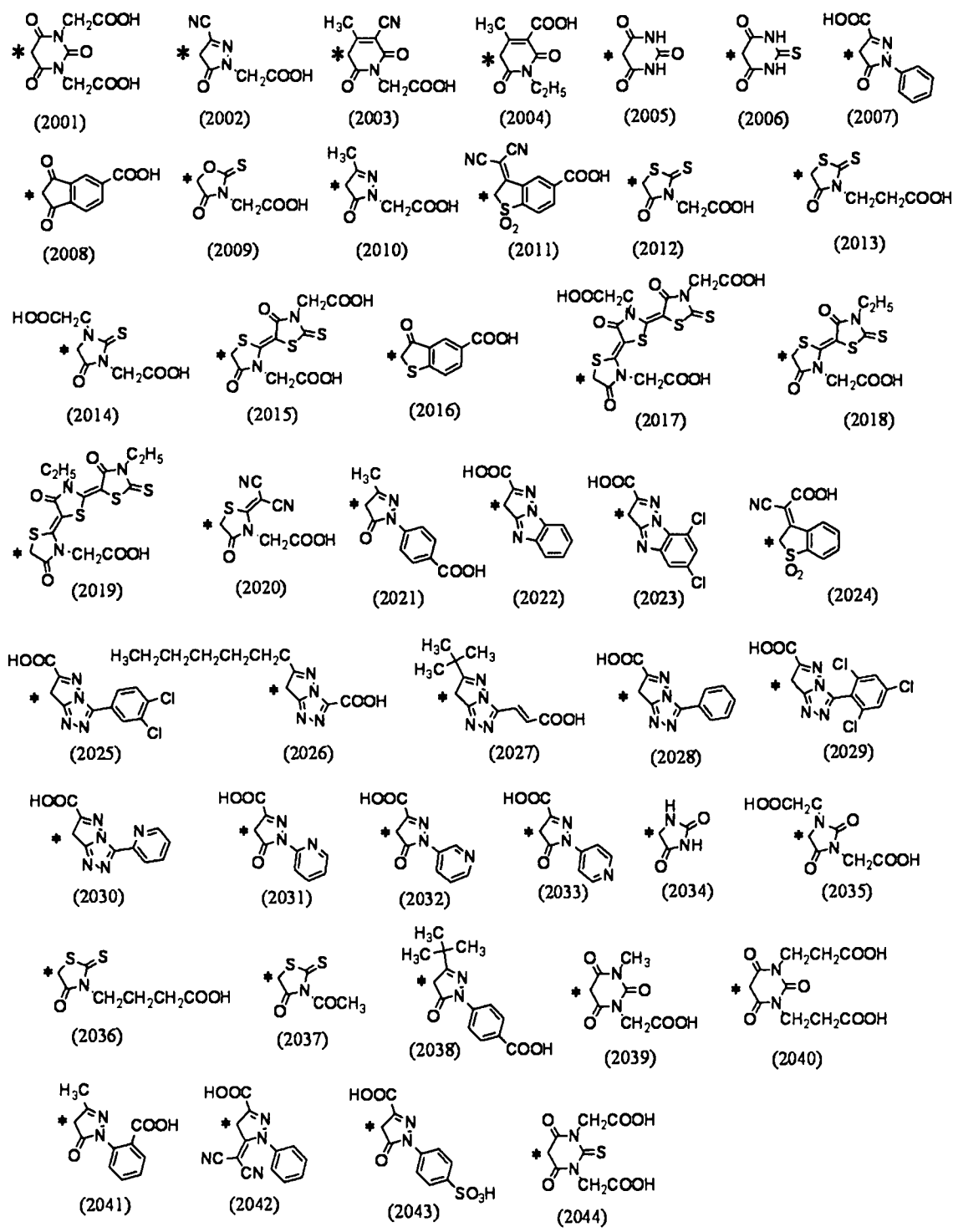
作為式(1)之 X 及 Y 所表示之烷氧基羰基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之烷氧基羰基相同者。該烷氧基羰基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

[0031] 又，式(1)中之 X 與 Y 亦可結合而形成環。該環可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。作為 X 與 Y 結合而形成之環構造之具體例，可列舉下述式(2001)～(2044)，其中環構造係以具有將羧基作

為取代基者為佳，環構造以(2007)或(2012)特佳，以(2007)為最佳。

[0032]

【化8】



[0033] 上述式(2001)~(2044)中之 \* 標示係表示在式(1)中 X 與 Y 結合之碳原子。

[0034] 式(1)中之 X 及 Y 以下述(i)~(iii)中之任一者為佳。

(i)X 及 Y 以各自獨立為羧基、磷酸基、氰基及醯基為佳，以各自獨立為羧基、氰基或醯基更佳，以一者為羧基，且另一者為羧基、氰基或醯基更佳，以一者為羧基，且另一者為氰基特佳。

(ii)X 及 Y 中任一個至少一個以上以具有選自由羧基、羥基、磷酸基、磺酸基、及該等之酸性基之鹽所構成之群中至少一個以上之基作為取代基之芳香族殘基為佳，該芳香族殘基以上述式(1001)~(1033)更佳。

(iii)X 與 Y 以結合而形成環構造為佳，該環構造以上述式(2001)~(2044)更佳，該環構造以具有將羧基作為取代基者更佳，該環構造以式(2007)或(2012)特佳，以式(2007)為最佳。

[0035] 式(1)中之  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  各自獨立表示氧原子、硫原子、硒原子或  $NR_{11}$ ， $R_{11}$  表示氫原子、芳香族殘基或脂肪族烴殘基。

$R_{11}$  作為表示芳香族殘基，可列舉與於式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基的項目所述相同者。

作為  $R_{11}$  表示之脂肪族烴殘基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之脂肪族烴殘基相同者。

$R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基可具有取代基，作為該取代基之具體例，除了胺磺醯基、氰基、異氰基、氰硫基、異氰硫基、硝基、亞硝基、鹵素原子、磷酸酯基、取代或非取代胺基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、胺甲醯基、醯基、醛基、以及除了於烷氧基羰基及芳基羰基等之取代羰基之外可列舉芳香族殘基、脂肪族烴殘基等。

作為  $R_{11}$  表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的鹵素原子、磷酸酯基、取代或非取代胺基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、醯基、烷氧基羰基、芳基羰基及脂肪族烴殘基，可列舉與於可具有式(1)之  $X$  及  $Y$  所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

作為  $R_{11}$  表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的芳香族殘基，可列舉與於式(1)之  $X$  及  $Y$  所表示之芳香族殘基的項目所述相同者。

[0036] 式(1)中之  $m$ 、 $j$  或  $k$  中任一者至少一個為 2 以上，且  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  可為彼此相同或相異。

作為式(1)中之  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  以各自獨立表示氧原子、硫原子及硒原子為佳，以硫原子更佳。

[0037]  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰基或醯基。

作為  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  表示之芳香族殘基，可列

舉與式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基相同者。

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  作為表示脂肪族烴殘基、鹵素原子、醯胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰基及醯基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  所表示之芳香族殘基、脂肪族烴殘基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰基及醯基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

[0038] 式(1)中之 1 及 n 中任一者至少一個為 2 以上，且  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  可為彼此相同或相異。

L 為 0 以外時，選自  $A_1$ 、 $A_2$  及  $A_3$  中至少 2 個可結合而形成環。

作為  $A_1$ 、 $A_2$  及  $A_3$  所形成之環，可列舉不飽和烴環或雜環等。

作為上述不飽和烴環之例，可列舉苯、萘、蒽、菲、芘、茚、薹、茛、茛、環丁烯、環己烯、環戊烯、環己二烯、環戊二烯等，作為雜環之例，可列舉吡喃、吡啶、吡嗪、嘧啶、吡啶、噁唑、噻唑、噻二唑、噁二唑、吡啶、苯并噻唑、苯并噁唑、喹啉、呋喃、苯并呋喃等。此等當中以苯、環丁烯、環戊烯、環己烯為佳。

此等不飽和烴環及雜環等可具有取代基，作為該取代

基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

[0039] 由選自  $A_1$ 、 $A_2$  及  $A_3$  中至少 2 個而形成之雜環，於具有羰基、硫羰基等之取代基時，此等之取代基可為環狀酮或環狀硫酮等，此等之環可進一步具有取代基。作為此時之取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者

其中，以式(1)中之  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  各自獨立表示氫原子或脂肪族烴殘基為佳，以氫原子更佳。

[0040] 式(1)中之  $A_4$  係表示氫原子、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、烷氧基、醯胺基、烷氧基羰基或醯基。

作為  $A_4$  表示之脂肪族烴殘基、鹵素原子、烷氧基、醯胺基、烷氧基羰基及醯基，可列舉與於可具有式(1)之  $X$  及  $Y$  所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

$A_4$  所表示之脂肪族烴殘基、烷氧基、醯胺基、烷氧基羰基醯基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

$m$  為 2 以上且  $A_4$  為存在有複數個時，各自之  $A_4$  可為彼此相同或相異。

作為式(1)中之  $A_4$ ，以氫原子或脂肪族烴殘基為佳，以氫原子更佳。

[0041] 式(1)中之  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  各自獨立表示氫

原子、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基或醯基。

作為  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  表示之脂肪族烴殘基、鹵素原子、烷氧基、烷氧基羰基及醯基，可列舉與於可具有式(1)之  $X$  及  $Y$  所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述相同者。

$A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  所表示之脂肪族烴殘基、烷氧基、烷氧基羰基及醯基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

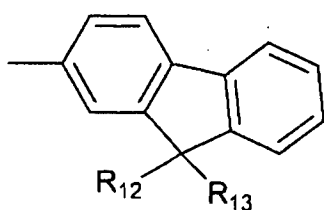
式(1)中之  $j$  或  $k$  中任一者至少一個為 2 以上，且  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  可為彼此相同或相異。

作為式(1)中之  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  以各自獨立表示氫原子或脂肪族烴殘基為佳，以氫原子更佳。

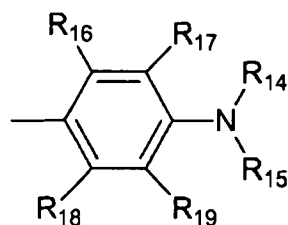
[0042] 式(1)中之  $R_1$  各自獨立表示下述式(3001)或(3003)所示之基、或有機金屬錯合物殘基。

[0043]

【化 9】



(3001)



(3003)

[0044] 式(3001)~(3003)中、 $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基或脂肪族烴殘基。 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、氰基、醯基、醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基或磺醯基苯基。

作為  $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  表示之芳香族殘基，可列舉與於式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基的項目所述相同者。

作為  $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  表示之脂肪族烴殘基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之脂肪族烴殘基相同者。

$R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

作為在式(3001)之  $R_{12}$  及  $R_{13}$  以各自獨立表示氫原子或脂肪族烴殘基為佳，以各自獨立為氫原子或碳數 1~18 之烷基更佳，以碳數 1~8 之烷基為再更佳，以碳數 1~8 之直鏈烷基特佳。

作為在式(3003)之  $R_{14}$  及  $R_{15}$  以各自獨立表示芳香族殘基為佳，以各自獨立為苯基或式(3001)所示之基更佳，兩者以係同樣之苯基或同樣之式(3001)所示之基再更佳。尚， $R_{14}$  及  $R_{15}$  表示式(3001)所示之基中之  $R_{12}$  及  $R_{13}$  與前

述相同，又較佳者亦與前述相同。

[0045] 作為  $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  表示之芳香族殘基，可列舉與於式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基的項目所述相同者。

作為  $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  表示之脂肪族烴殘基、醯基、醯胺基、烷氧基及烷氧基羰基，可列舉與於式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基可具有之取代基的項目所述相同者。

$R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  所表示之芳香族殘基、脂肪族烴殘基、醯基、醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基及磺醯基苯基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

作為在式(3003)之  $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  以各自獨立表示氫原子或烷氧基為佳，以氫原子或碳數 1~4 之烷氧基更佳，以氫原子再更佳。

作為  $R_1$  表示之有機金屬錯合物殘基，可列舉有機金屬錯合物或從與其結合之取代基去除 1 個氫原子之基，作為該等之有機金屬錯合物化合物，可列舉二茂鐵、茂鈦、茂鈷、茂鋁、吡啶、酞菁、聯吡啶錯合物等。該有機金屬錯合物殘基可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

m 為 2 以上且  $R_1$  為存在有複數個時，各自之  $R_1$  可為

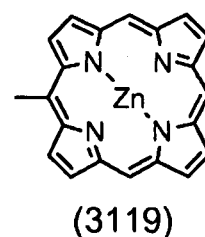
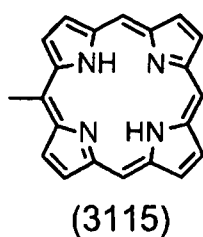
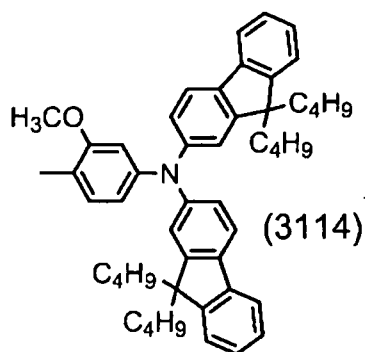
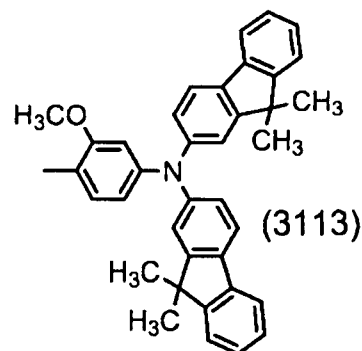
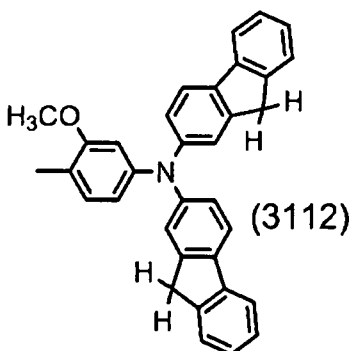
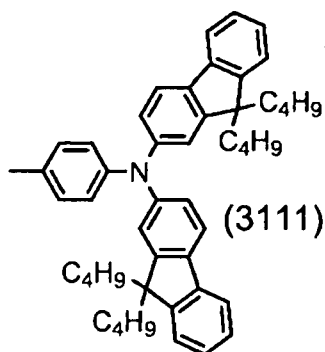
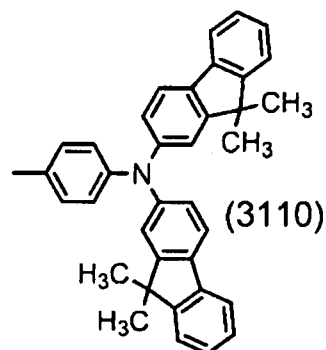
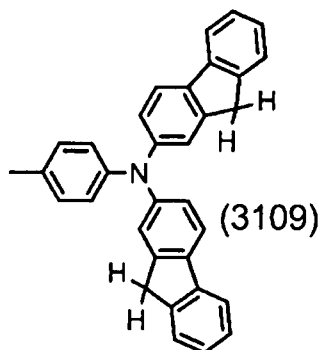
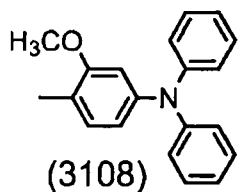
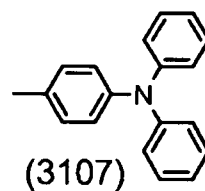
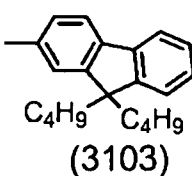
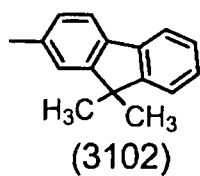
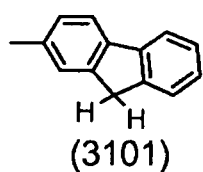
彼此相同或相異。

[0046] 作為式(1)中之  $R_1$ ，以式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基或式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基更佳，以式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  為氫原子為再更佳。

又，更具體而言， $R_1$  以下述式(3101)~(3119)中任一者所示之基為佳，以下述式(3101)~(3114)中任一者所示之基更佳，以下述式(3102)、(3103)、(3107)、(3108)、(3110)、(3111)、(3113)或(3114)所示之基再更佳，以下述式(3103)、(3107)或(3111)所示之基特佳，以下述式(3103)或(3107)所示之基最佳。

[0047]

## 【化 10】



[0048] 式(1)中之  $R_2$  係表示前述式(3001)或(3003)所示之基、氫原子、脂肪族烴殘基或有機金屬錯合物殘基。

作為  $R_2$  表示之脂肪族烴殘基，可列舉與於可具有式(1)之 X 及 Y 所表示之芳香族殘基之取代基的項目所述之脂肪族烴殘基相同者。

作為  $R_2$  表示之式(3001)及式(3003)中之  $R_{12}$  至  $R_{19}$ ，為與於上述之  $R_1$  所表示之式(3001)及式(3003)的項目所說明者相同，又，較佳者亦為與於  $R_1$  所表示之式(3001)及式(3003)的項目所說明者相同。

$R_2$  作為表示有機金屬錯合物殘基，可列舉與於  $R_1$  所表示之有機金屬錯合物殘基的項目所述者為相同者。

$n$  為 0 以外時，可選自  $A_5$ 、 $A_6$  及  $R_2$  至少 2 個結合而形成環。

$A_5$ 、 $A_6$  及  $R_2$  所形成之環可具有取代基，作為該取代基，可列舉與於可具有式(1)之  $R_{11}$  所表示之芳香族殘基及脂肪族烴殘基之取代基的項目所述相同者。

式(1)中之  $R_2$ ，以式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基或式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基更佳。又， $R_2$  以式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基為再更佳。

又，更具體而言，以前述式(3101)~(3119)中任一者所示之基為佳，以前述式(3101)~(3114)中任一者所示之基更佳，以前述式(3102)、(3103)、(3107)、(3108)、

(3110)、(3111)、(3113)或(3114)所示之基爲再更佳，以前述式(3103)、(3107)或(3111)所示之基特佳，以前述式(3107)或(3111)所示之基爲最佳。

[0049] 式(1)所示之次甲基系色素爲具有將羧基、磷酸基、羥基及磺酸基等之酸性基作爲取代基時，可各自形成鹽，作爲鹽例如可列舉鋰、鈉、鉀等之鹼金屬、或鎂、鈣等之鹼土類金屬等之鹽、或有機鹽基、例如如四甲基銨、四丁基銨、吡啶鎨、咪唑鎨、哌嗪鎨、哌啶鎨等之 4 級銨鹽之鹽。

[0050] 式(1)所示之次甲基系色素雖可採取順式異構物、反式異構物、消旋體等之構造同分異構物，但並未特別限定，任一同分異構物亦可作爲在本發明之光敏化用色素之良好使用者。

[0051] 式(1)中之  $m$ 、 $l$ 、 $n$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z_1 \sim Z_3$ 、 $A_1 \sim A_{10}$  及  $R_1 \sim R_2$  之較佳組合，爲上述之  $m$ 、 $l$ 、 $n$ 、 $j$ 、 $k$ 、 $X$ 、 $Y$ 、 $Z_1 \sim Z_3$ 、 $A_1 \sim A_{10}$  及  $R_1 \sim R_2$  在各自被作爲較佳者彼此的組合，更佳之組合爲如以下。

亦即， $l$  及  $n$  爲 0， $m$  及  $j$  爲 1 至 3， $k$  爲 0 至 2， $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  各自獨立爲氧原子、硫原子、硒原子、胺基、N-甲基胺基或 N-苯基胺基， $R_1$  及  $R_2$  爲上述式(3101)～(3119)中任一者所示之基， $X$  爲選自由羧基、磷酸基、氰基所構成群中之基， $Y$  爲氫原子、氰基、羧基、乙醯基、三氟乙醯基及磺醯基苯基中任一者(惟此情況， $X$  及  $Y$  中任一者爲羧基)、或  $X$  及  $Y$  之一者爲上述式(1001)～

(1033)所示之基，其他為氫原子或氰基、或以 X 及 Y 形成環，該環為選自由上述式(2001)~(2044)所示之基所構成群中之基， $A_1$ 、 $A_4$  及  $A_7 \sim A_{10}$  各自獨立為氫原子、氫原子、氰基或碳數 1~36 之烷基中之任一者。

作為特佳之組合，m 為 1 至 3、l 及 n 為 0、j 為 1 至 3，k 為 0， $Z_1$  及  $Z_2$  為硫原子， $R_1$  及  $R_2$  各自獨立為上述式(3103)、(3107)或(3111)中任一者所示之基，X 及 Y 之一者為羧基且另一者為氰基、或 X 及 Y 結合而形成之環為上述式(2007)所示之基， $A_1$ 、 $A_4$  及  $A_7 \sim A_8$  各自獨立為氫原子、氫原子、氰基或碳數 1~18 之烷基中任一者。

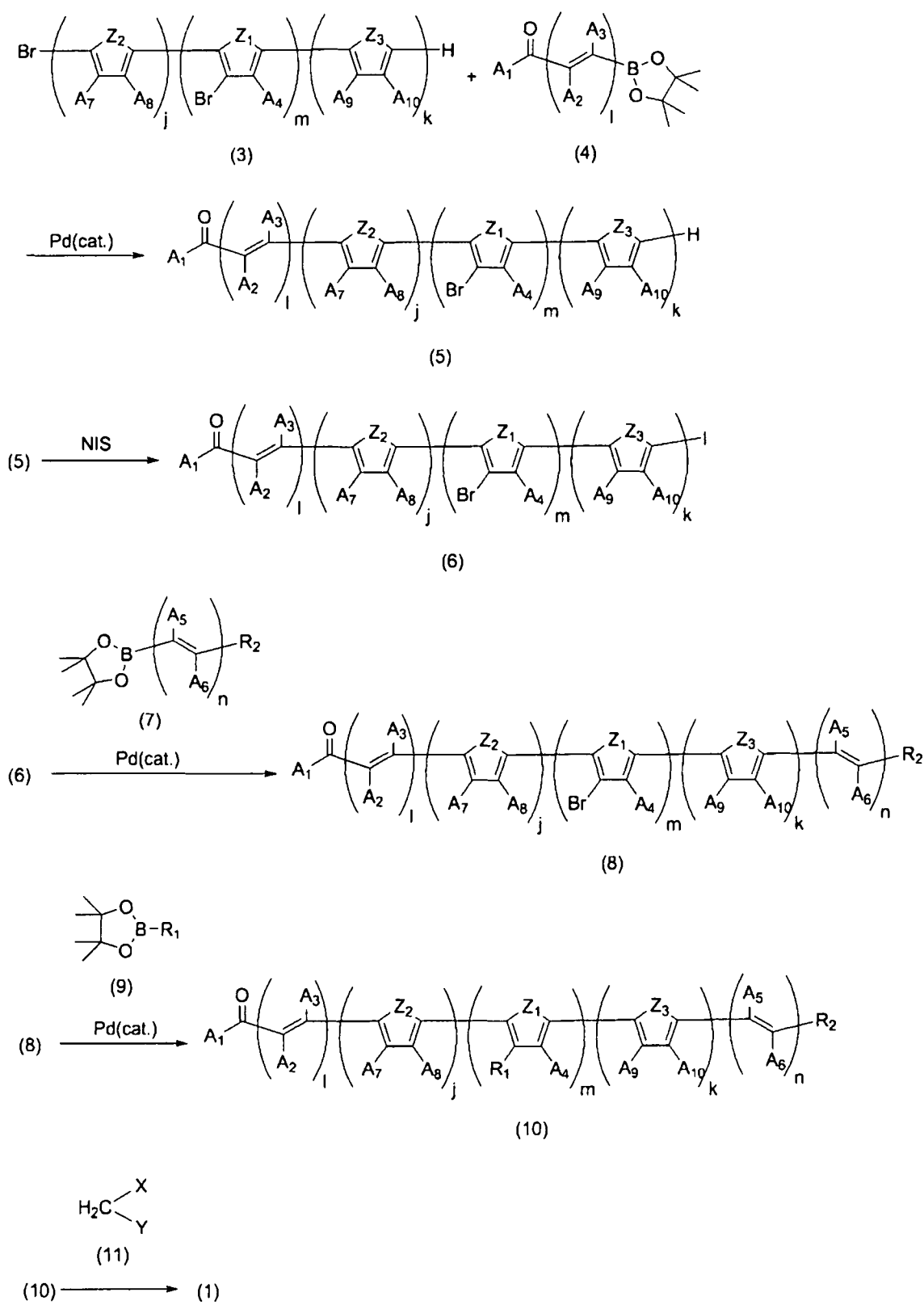
作為最佳之組合，m 為 1 至 3、l 及 n 為 0、j 為 1 至 3、k 為 0， $Z_1$  及  $Z_2$  為硫原子， $R_1$  為上述式(3103)或(3107)所示之基， $R_2$  為上述式(3107)或(3111)所示之基，X 及 Y 之一者為羧基且另一者為氰基、或 X 及 Y 結合而形成之環為上述式(2007)所示之基， $A_1$  及  $A_4$  為氫原子， $A_7$  及  $A_8$  為氫原子。

[0052] 如上述式(1001)~(1017)、(1019)及(1020)所示，為了中和氮氣原子之陽電荷之離子對可於分子間或分子內中任一者形成。作為分子間較佳之離子對，可列舉碘、過氯酸、雙三氟甲基砷醯亞胺、參三氟甲基磺醯基甲烷、6 氟化銻酸、四氟硼酸等之各陰離子。又作為分子內較佳之離子對可列舉結合於具有陽電荷之氮氣原子之乙酸-2-基、丙酸-3-基、磺基乙烷(Sulfoethane)-2-基之各陰離子等。

[0053] 前述式(1)所示之次甲基系色素，例如雖可藉由以下所示之反應式製造，但本發明並非被限定於該等之合成法者。由化合物(3)與硼酸類(4)之反應而得到化合物(5)。將化合物(5)以 N-碘琥珀酸鹽亞胺處理，而得到化合物(6)。而且，使化合物(6)與硼酸類(7)反應而衍生化合物(8)，進而由與硼酸類(9)之反應而得到羰基化合物(10)。若有必要具有以此化合物(10)與式(11)所示之活性亞甲基之化合物，於苛性鈉、鈉甲醇化物、乙酸鈉、二乙基胺、三乙基胺、哌啶、哌嗪、二氮雜雙環十一烯等之鹼性觸媒存在下，藉由在甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇等之醇類或二甲基甲醯胺、N-甲基吡咯啉酮等之非質子性極性溶劑或甲苯、乙酸酐、乙腈等之溶劑中，以 20℃ ~ 180℃ 較佳為 50℃ ~ 150℃ 縮合，而得到式(1)所示之次甲基系化合物(色素)。在上述反應，具有活性亞甲基之化合物(11)為具有酯基時，亦可藉由進行縮合反應後、水解等而得到羧酸體。

[0054]

【化 1 1】

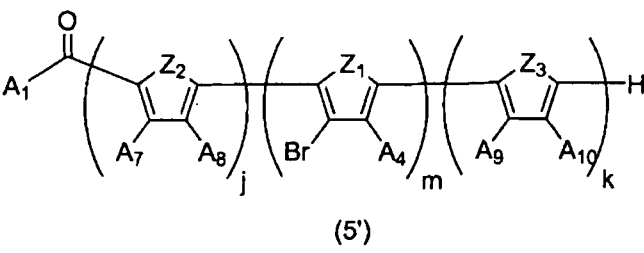


[0055] 又，尤其是在式(1)，於 1=0 之次甲基系色素時，未進行化合物(3)與硼酸類(4)之反應，取代化合物(5)

藉由使用下述之化合物(5')可同樣合成。

[0056]

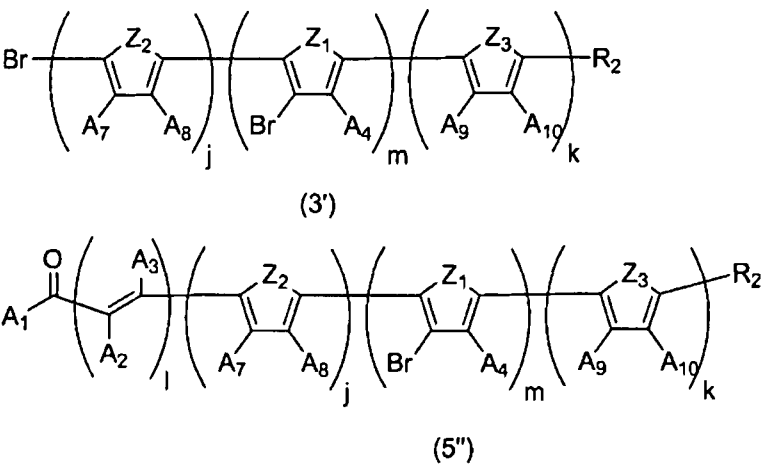
【化 1 2】



[0057] 又，尤其是在式(1)， $n=0$ ，且  $R_2$  為氫原子或脂肪族烴殘基之次甲基系色素時，取代化合物(3)藉由使用下述之化合物(3')可合成化合物(5'')，進而藉由使用其化合物(5'')取代化合物(8)可合成對應之化合物(1)。

[0058]

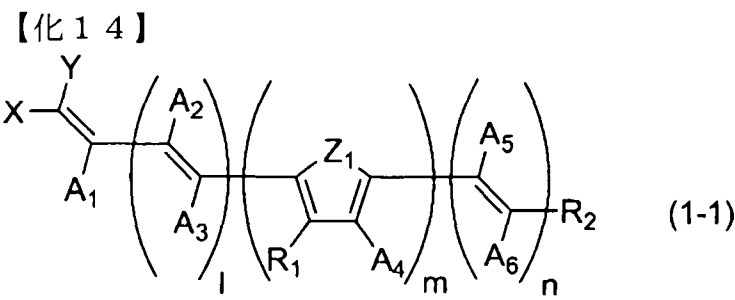
【化 1 3】



[0059] 將式(1-1)所示之次甲基系色素(式(1)中之  $j$  及  $k$  為 0 之次甲基系色素)之具體例表示於表 1~表 4。在各表，Ph 係意味苯基。表記為(1001)~(1033)者，係對應上

述式(1001)～(1033)。表記爲(2001)～(2044)者，爲表示 X 與 Y 結合而形成環者，對應上述式(2001)～(2044)。又，表記爲(3101)～(3119)者，係對應上述式(3101)～(3119)。

[0060]



[0061] [表 1]

表1 式(1-1)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | 1 | m | n | X                   | Y                 | Z <sub>1</sub>                 | A <sub>1</sub>  | A <sub>2</sub>  | A <sub>3</sub>  | A <sub>4</sub>                 | A <sub>5</sub>  | A <sub>6</sub>  | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|---------------------|-------------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 1   | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | -               | -               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 2   | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | CH <sub>3</sub> | -               | -               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 3   | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 4   | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 5   | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | CH <sub>3</sub> | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 6   | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 7   | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 8   | 2 | 1 | 0 | COOH                | COOH              | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 9   | 2 | 1 | 0 | COOH                | COCH <sub>3</sub> | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 10  | 2 | 1 | 0 | COOH                | COCF <sub>3</sub> | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 11  | 2 | 1 | 0 | COOLi               | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 12  | 2 | 1 | 0 | COONa               | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 13  | 2 | 1 | 0 | COOK                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 14  | 2 | 1 | 0 | PO(OH) <sub>2</sub> | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 15  | 2 | 1 | 0 | CN                  | COOH              | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 16  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | O                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 17  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NH                             | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 18  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NCH <sub>3</sub>               | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 19  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 20  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NPh                            | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 21  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | CH <sub>3</sub> | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 22  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | Cl              | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 23  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | CH <sub>3</sub>                | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 24  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 25  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 26  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 27  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | CH <sub>3</sub> | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 28  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 29  | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 30  | 2 | 1 | 1 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 31  | 2 | 1 | 1 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 32  | 2 | 1 | 1 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 33  | 2 | 1 | 1 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 34  | 2 | 1 | 2 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 35  | 2 | 1 | 2 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 36  | 2 | 1 | 2 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 37  | 2 | 1 | 2 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 38  | 3 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 39  | 3 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 40  | 4 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | H               | H               | H               | H                              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |

[0062] [表 2]

表2 式(1-1)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | l | m | n | X      | Y  | Z <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub>  | A <sub>3</sub>  | A <sub>4</sub> | A <sub>5</sub> | A <sub>6</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|----|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 41  | 4 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 42  | 0 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | -               | -               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 43  | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 44  | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 45  | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 46  | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 47  | 2 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 48  | 2 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 49  | 2 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 50  | 2 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 51  | 0 | 3 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | -               | -               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 52  | 1 | 3 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 53  | 1 | 3 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 54  | 1 | 3 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 55  | 1 | 3 | 0 | COOH   | CN | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 56  | 2 | 1 | 0 | (1001) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 57  | 2 | 1 | 0 | (1002) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 78  | 2 | 1 | 0 | (1003) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 59  | 2 | 1 | 0 | (1004) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 60  | 2 | 1 | 0 | (1005) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 61  | 2 | 1 | 0 | (1006) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 62  | 2 | 1 | 0 | (1007) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 63  | 2 | 1 | 0 | (1008) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 64  | 2 | 1 | 0 | (1009) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 65  | 2 | 1 | 0 | (1010) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 66  | 2 | 1 | 0 | (1011) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 67  | 2 | 1 | 0 | (1012) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 68  | 2 | 1 | 0 | (1013) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 69  | 2 | 1 | 0 | (1014) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 70  | 2 | 1 | 0 | (1015) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 71  | 2 | 1 | 0 | (1016) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 72  | 2 | 1 | 0 | (1017) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 73  | 2 | 1 | 0 | (1018) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 74  | 2 | 1 | 0 | (1019) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 75  | 2 | 1 | 0 | (1020) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 76  | 2 | 1 | 0 | (1021) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 77  | 2 | 1 | 0 | (1022) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 78  | 2 | 1 | 0 | (1023) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 79  | 2 | 1 | 0 | (1024) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 80  | 2 | 1 | 0 | (1025) | H  | S              | H              | H               | H               | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |

[0063] [表 3]

表3 式(1-1)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | 1 | m | n | X      | Y | Z <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub> | A <sub>3</sub> | A <sub>4</sub> | A <sub>5</sub> | A <sub>6</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 81  | 2 | 1 | 0 | (1026) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 82  | 2 | 1 | 0 | (1027) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 83  | 2 | 1 | 0 | (1028) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 84  | 2 | 1 | 0 | (1029) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 85  | 2 | 1 | 0 | (1030) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 86  | 2 | 1 | 0 | (1031) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 87  | 2 | 1 | 0 | (1032) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 88  | 2 | 1 | 0 | (1033) | H | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 89  | 2 | 1 | 0 | (2001) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 90  | 2 | 1 | 0 | (2002) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 91  | 2 | 1 | 0 | (2003) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 92  | 2 | 1 | 0 | (2004) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 93  | 2 | 1 | 0 | (2005) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 94  | 2 | 1 | 0 | (2006) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 95  | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 96  | 2 | 1 | 0 | (2008) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 97  | 2 | 1 | 0 | (2009) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 98  | 2 | 1 | 0 | (2010) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 99  | 2 | 1 | 0 | (2011) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 100 | 2 | 1 | 0 | (2012) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 101 | 2 | 1 | 0 | (2013) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 102 | 2 | 1 | 0 | (2014) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 103 | 2 | 1 | 0 | (2015) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 104 | 2 | 1 | 0 | (2016) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 105 | 2 | 1 | 0 | (2017) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 106 | 2 | 1 | 0 | (2018) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 107 | 2 | 1 | 0 | (2019) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 108 | 2 | 1 | 0 | (2020) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 109 | 2 | 1 | 0 | (2021) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 110 | 2 | 1 | 0 | (2022) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 111 | 2 | 1 | 0 | (2023) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 112 | 2 | 1 | 0 | (2024) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 113 | 2 | 1 | 0 | (2025) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 114 | 2 | 1 | 0 | (2026) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 115 | 2 | 1 | 0 | (2027) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 116 | 2 | 1 | 0 | (2028) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 117 | 2 | 1 | 0 | (2029) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 118 | 2 | 1 | 0 | (2030) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 119 | 2 | 1 | 0 | (2031) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |
| 120 | 2 | 1 | 0 | (2032) |   | S              | H              | H              | H              | H              | -              | -              | (3103)         | (3111)         |

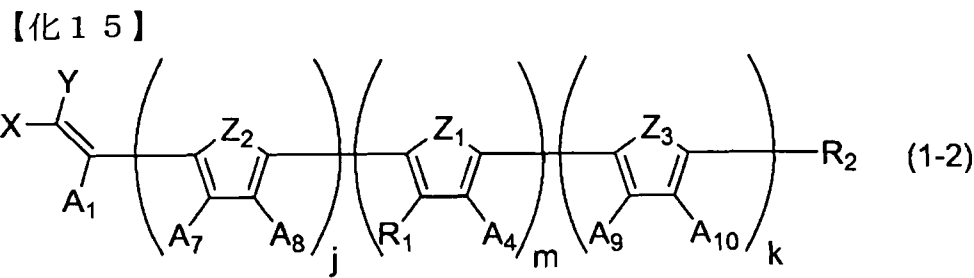
[0064] [表 4]

表4 式(1-1)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | 1 | m | n | X      | Y | Z <sub>1</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>2</sub>  | A <sub>3</sub>  | A <sub>4</sub> | A <sub>5</sub>  | A <sub>6</sub>  | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|---|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 121 | 2 | 1 | 0 | (2033) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 122 | 2 | 1 | 0 | (2034) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 123 | 2 | 1 | 0 | (2035) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 124 | 2 | 1 | 0 | (2036) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 125 | 2 | 1 | 0 | (2037) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 126 | 2 | 1 | 0 | (2038) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 127 | 2 | 1 | 0 | (2039) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 128 | 2 | 1 | 0 | (2040) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 129 | 2 | 1 | 0 | (2041) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 130 | 2 | 1 | 0 | (2042) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 131 | 2 | 1 | 0 | (2043) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 132 | 2 | 1 | 0 | (2044) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 133 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 134 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 135 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 136 | 3 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 137 | 3 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 138 | 4 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 139 | 4 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 140 | 0 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 141 | 0 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 142 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 143 | 1 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 144 | 1 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 145 | 1 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 146 | 1 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 147 | 2 | 1 | 1 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | H               | H               | (3103)         | (3112)         |
| 148 | 2 | 1 | 1 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3112)         |
| 149 | 2 | 1 | 1 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | H               | H               | (3103)         | (3112)         |
| 150 | 2 | 1 | 1 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3112)         |
| 151 | 2 | 1 | 2 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | H               | H               | (3103)         | (3112)         |
| 152 | 2 | 1 | 2 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3112)         |
| 153 | 2 | 1 | 2 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | H               | H               | (3103)         | (3112)         |
| 154 | 2 | 1 | 2 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3112)         |
| 155 | 2 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 156 | 2 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 157 | 2 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |
| 158 | 2 | 2 | 0 | (2007) |   | S              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3112)         |

[0065] 將下述式(1-2)所示之次甲基系色素(式(1)中之 l 及 n 為 0 之次甲基系色素)之具體例表示於表 5～表 10。在各表，Ph 係意味苯基。表記為(1001)～(1033)之取代基，係對應上述式(1001)～(1033)。表記為(2001)～(2044)之取代基，係表示 X 與 Y 結合而形成環，係對應上述式(2001)～(2044)。又，表記為(3101)～(3119)者，係對應上述式(3101)～(3119)。

[0066]



[0067] [表 5]

表5 式(1-2)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | j | m | k | X                   | Y                 | Z <sub>1</sub>                 | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> | A <sub>1</sub>  | A <sub>7</sub>  | A <sub>8</sub>  | A <sub>4</sub>                 | A <sub>9</sub> | A <sub>10</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|---------------------|-------------------|--------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 159 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 160 | 0 | 1 | 0 | COOH                | COOH              | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 161 | 0 | 1 | 0 | COOH                | COCH <sub>3</sub> | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 162 | 0 | 1 | 0 | COOH                | COCF <sub>3</sub> | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 163 | 0 | 1 | 0 | COOLi               | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 164 | 0 | 1 | 0 | COONa               | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 165 | 0 | 1 | 0 | COOK                | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 166 | 0 | 1 | 0 | PO(OH) <sub>2</sub> | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 167 | 0 | 1 | 0 | CN                  | COOH              | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 168 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | O                              | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 169 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NH                             | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 170 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NCH <sub>3</sub>               | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 171 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 172 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | NPh                            | -              | -              | H               | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 173 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | CH <sub>3</sub> | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 174 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | Cl              | -               | -               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 175 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | CH <sub>3</sub>                | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 176 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>  | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 177 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 178 | 0 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | -              | -              | H               | -               | -               | C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 179 | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3107)         |
| 180 | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 181 | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | CH <sub>3</sub> | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 182 | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | CH <sub>3</sub> | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 183 | 1 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 184 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3101)         | (3012)         |
| 185 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3102)         | (3012)         |
| 186 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3107)         |
| 187 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3108)         |
| 188 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3109)         |
| 189 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3110)         |
| 190 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 191 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3112)         |
| 192 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3113)         |
| 193 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3114)         |
| 194 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3115)         |
| 195 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3103)         | (3119)         |
| 200 | 2 | 1 | 0 | COOH                | CN                | S                              | S              | -              | H               | H               | H               | H                              | -              | -               | (3108)         | (3111)         |

[0068] [表 6]

表6 式(1-2)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | j | m | k | X      | Y  | Z <sub>1</sub> | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub>  | A <sub>8</sub>  | A <sub>4</sub> | A <sub>9</sub>  | A <sub>10</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 201 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3109)         | (3111)         |
| 202 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3110)         | (3111)         |
| 203 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3111)         | (3111)         |
| 204 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3112)         | (3111)         |
| 205 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3113)         | (3111)         |
| 206 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3114)         | (3111)         |
| 207 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3115)         | (3111)         |
| 211 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3119)         | (3111)         |
| 215 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 126 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 217 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 218 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 219 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 220 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 221 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 222 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 223 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 224 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 225 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 226 | 2 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 227 | 3 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 228 | 3 | 1 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 229 | 0 | 1 | 1 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 230 | 0 | 1 | 1 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 231 | 0 | 1 | 2 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 232 | 0 | 1 | 2 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 233 | 0 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 234 | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 235 | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 236 | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 237 | 1 | 2 | 0 | COOH   | CN | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 238 | 2 | 2 | 0 | (1001) | H  | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 239 | 2 | 2 | 0 | (1002) | H  | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 240 | 2 | 2 | 0 | (1003) | H  | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 241 | 2 | 2 | 0 | (1004) | H  | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 242 | 0 | 3 | 0 | (1005) | H  | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |

[0069] [表 7]

表7 式(1-2)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | j | m | k | X      | Y | Z <sub>1</sub> | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>4</sub> | A <sub>9</sub> | A <sub>10</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 243 | 1 | 3 | 0 | (1006) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 244 | 1 | 3 | 0 | (1007) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 245 | 1 | 3 | 0 | (1008) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 246 | 1 | 3 | 0 | (1009) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 247 | 0 | 1 | 0 | (1010) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 248 | 0 | 1 | 0 | (1011) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 249 | 0 | 1 | 0 | (1012) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 250 | 0 | 1 | 0 | (1013) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 251 | 0 | 1 | 0 | (1014) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 252 | 0 | 1 | 0 | (1015) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 253 | 0 | 1 | 0 | (1016) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 254 | 0 | 1 | 0 | (1017) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 255 | 0 | 1 | 0 | (1018) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 256 | 0 | 1 | 0 | (1019) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 257 | 0 | 1 | 0 | (1020) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 258 | 0 | 1 | 0 | (1021) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 259 | 0 | 1 | 0 | (1022) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 260 | 0 | 1 | 0 | (1023) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 261 | 0 | 1 | 0 | (1024) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 262 | 0 | 1 | 0 | (1025) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 263 | 0 | 1 | 0 | (1026) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 264 | 0 | 1 | 0 | (1027) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 265 | 0 | 1 | 0 | (1028) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 266 | 0 | 1 | 0 | (1029) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 267 | 0 | 1 | 0 | (1030) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 268 | 0 | 1 | 0 | (1031) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 269 | 0 | 1 | 0 | (1032) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 270 | 0 | 1 | 0 | (1033) | H | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 271 | 0 | 1 | 0 | (2001) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 272 | 0 | 1 | 0 | (2002) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 273 | 0 | 1 | 0 | (2003) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 274 | 0 | 1 | 0 | (2004) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 275 | 0 | 1 | 0 | (2005) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 276 | 0 | 1 | 0 | (2006) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 277 | 0 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 278 | 0 | 1 | 0 | (2008) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 279 | 0 | 1 | 0 | (2009) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 280 | 0 | 1 | 0 | (2010) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 281 | 0 | 1 | 0 | (2011) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 282 | 0 | 1 | 0 | (2012) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 283 | 0 | 1 | 0 | (2013) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 284 | 0 | 1 | 0 | (2014) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |



[0070] [表 8]

表8 式(1-2)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | j | m | k | X      | Y | Z <sub>1</sub> | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>4</sub> | A <sub>9</sub> | A <sub>10</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 285 | 0 | 1 | 0 | (2015) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 286 | 0 | 1 | 0 | (2016) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 287 | 0 | 1 | 0 | (2017) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 288 | 0 | 1 | 0 | (2018) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 289 | 0 | 1 | 0 | (2019) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 290 | 0 | 1 | 0 | (2020) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 291 | 0 | 1 | 0 | (2021) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 292 | 0 | 1 | 0 | (2022) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 293 | 0 | 1 | 0 | (2023) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 294 | 0 | 1 | 0 | (2024) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 295 | 0 | 1 | 0 | (2025) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 296 | 0 | 1 | 0 | (2026) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 297 | 0 | 1 | 0 | (2027) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 298 | 0 | 1 | 0 | (2028) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 299 | 0 | 1 | 0 | (2029) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 300 | 0 | 1 | 0 | (2030) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 301 | 0 | 1 | 0 | (2031) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 302 | 0 | 1 | 0 | (2032) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 303 | 0 | 1 | 0 | (2033) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 304 | 0 | 1 | 0 | (2034) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 305 | 0 | 1 | 0 | (2035) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 306 | 0 | 1 | 0 | (2036) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 307 | 0 | 1 | 0 | (2037) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 308 | 0 | 1 | 0 | (2038) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 309 | 0 | 1 | 0 | (2039) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 310 | 0 | 1 | 0 | (2040) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 311 | 0 | 1 | 0 | (2041) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 312 | 0 | 1 | 0 | (2042) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 313 | 0 | 1 | 0 | (2043) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 314 | 0 | 1 | 0 | (2044) |   | S              | -              | -              | H              | -              | -              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 315 | 0 | 1 | 0 | (1001) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 316 | 0 | 1 | 0 | (1002) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 317 | 0 | 1 | 0 | (1003) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 318 | 0 | 1 | 0 | (1004) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 319 | 0 | 1 | 0 | (1005) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 320 | 0 | 1 | 0 | (1006) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 321 | 0 | 1 | 0 | (1007) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 322 | 0 | 1 | 0 | (1008) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 323 | 0 | 1 | 0 | (1009) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 324 | 1 | 1 | 0 | (1010) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 325 | 1 | 1 | 0 | (1011) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 326 | 1 | 1 | 0 | (1012) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |

[0071] [表 9]

表9 式(1-2)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | j | m | k | X      | Y | Z <sub>1</sub> | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub> | A <sub>8</sub> | A <sub>4</sub> | A <sub>9</sub> | A <sub>10</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 327 | 1 | 1 | 0 | (1013) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 328 | 1 | 1 | 0 | (1014) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 329 | 1 | 1 | 0 | (1015) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 330 | 1 | 1 | 0 | (1016) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 331 | 1 | 1 | 0 | (1017) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 332 | 1 | 1 | 0 | (1018) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 333 | 1 | 1 | 0 | (1019) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 334 | 1 | 1 | 0 | (1020) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 335 | 1 | 1 | 0 | (1021) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 336 | 1 | 1 | 0 | (1022) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 337 | 1 | 1 | 0 | (1023) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 338 | 1 | 1 | 0 | (1024) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 339 | 1 | 1 | 0 | (1025) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 340 | 1 | 1 | 0 | (1026) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 341 | 1 | 1 | 0 | (1027) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 342 | 1 | 1 | 0 | (1028) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 343 | 1 | 1 | 0 | (1029) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 344 | 1 | 1 | 0 | (1030) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 345 | 1 | 1 | 0 | (1031) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 346 | 1 | 1 | 0 | (1032) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 347 | 1 | 1 | 0 | (1033) | H | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 348 | 1 | 1 | 0 | (2001) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 349 | 1 | 1 | 0 | (2002) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 350 | 1 | 1 | 0 | (2003) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 351 | 1 | 1 | 0 | (2004) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 352 | 1 | 1 | 0 | (2005) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 253 | 1 | 1 | 0 | (2006) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 354 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 355 | 1 | 1 | 0 | (2008) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 356 | 1 | 1 | 0 | (2009) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 357 | 1 | 1 | 0 | (2010) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 358 | 1 | 1 | 0 | (2011) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 359 | 1 | 1 | 0 | (2012) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 360 | 1 | 1 | 0 | (2013) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 361 | 1 | 1 | 0 | (2014) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 362 | 1 | 1 | 0 | (2015) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 363 | 1 | 1 | 0 | (2016) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 364 | 1 | 1 | 0 | (2017) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 365 | 1 | 1 | 0 | (2018) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 366 | 1 | 1 | 0 | (2019) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 367 | 1 | 1 | 0 | (2020) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |
| 368 | 1 | 1 | 0 | (2021) |   | S              | S              | -              | H              | H              | H              | H              | -              | -               | (3103)         | (3111)         |

[0072] [表 10]

表10 式(1-2)所示之次甲基系色素的具體例

| 化合物 | j | m | k | X      | Y | Z <sub>1</sub> | Z <sub>2</sub> | Z <sub>3</sub> | A <sub>1</sub> | A <sub>7</sub>  | A <sub>8</sub>  | A <sub>4</sub> | A <sub>9</sub>  | A <sub>10</sub> | R <sub>1</sub> | R <sub>2</sub> |
|-----|---|---|---|--------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 369 | 1 | 1 | 0 | (2022) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 370 | 1 | 1 | 0 | (2023) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 371 | 1 | 1 | 0 | (2024) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 372 | 1 | 1 | 0 | (2025) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 373 | 1 | 1 | 0 | (2026) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 374 | 1 | 1 | 0 | (2027) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 375 | 1 | 1 | 0 | (2028) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 376 | 1 | 1 | 0 | (2029) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 377 | 1 | 1 | 0 | (2030) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 378 | 1 | 1 | 0 | (2031) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 379 | 1 | 1 | 0 | (2032) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 380 | 1 | 1 | 0 | (2033) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 381 | 1 | 1 | 0 | (2034) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 382 | 1 | 1 | 0 | (2035) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 383 | 1 | 1 | 0 | (2036) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 384 | 1 | 1 | 0 | (2037) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 385 | 1 | 1 | 0 | (2038) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 386 | 1 | 1 | 0 | (2039) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 387 | 1 | 1 | 0 | (2040) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 388 | 1 | 1 | 0 | (2041) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 389 | 1 | 1 | 0 | (2042) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 390 | 1 | 1 | 0 | (2043) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 391 | 1 | 1 | 0 | (2044) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 392 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 393 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 394 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 395 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 396 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 397 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 398 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 399 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 400 | 1 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | H               | H               | (3103)         | (3111)         |
| 401 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | -              | S              | H              | -               | -               | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | (3103)         | (3111)         |
| 402 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | -              | -              | H              | -               | -               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 403 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 404 | 2 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 405 | 3 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 406 | 3 | 1 | 0 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 407 | 0 | 1 | 1 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | H               | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 408 | 0 | 1 | 1 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | H               | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 409 | 0 | 1 | 2 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |
| 410 | 0 | 1 | 2 | (2007) |   | S              | S              | -              | H              | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H              | -               | -               | (3103)         | (3111)         |

[0073] 本發明之光電轉換元件，例如係使用氧化物半導體微粒子而於基板上設置氧化物半導體微粒子之薄膜，其次於此薄膜載持式(1)所示之色素者。

作為設置氧化物半導體微粒子之薄膜之基板，其表面以有導電性者為佳，如此之基板在市場可容易取得。例如，可將於玻璃或聚對苯二甲酸乙二酯或聚醚砜等有透明性之高分子材料等之表面摻雜銦、氟、銻之氧化錫等導電性金屬氧化物或設置銅、銀、金等金屬之薄膜者作為基板使用。作為其導電性通常若為  $1000\Omega$  以下即可，尤其是以  $100\Omega$  以下者為佳。

又，作為氧化物半導體之微粒子以金屬氧化物為佳，作為其具體例可列舉鈦、錫、鋅、鎢、鋯、鎳、銦、鉍、鉭、釩等之氧化物。此等當中以鈦、錫、鋅、鉍、銦等之氧化物為佳，以氧化鈦、氧化鋅、氧化錫為最佳。此等之氧化物半導體亦可單一使用，或亦可混合、塗佈於半導體之表面使用。又氧化物半導體之微粒子的粒徑，作為平均粒徑通常為  $1\sim 500\text{nm}$ ，較佳為  $1\sim 100\text{nm}$ 。又此氧化物半導體之微粒子或混合大粒徑者與小粒徑者，亦可使其成為多層使用。

[0074] 氧化物半導體微粒子之薄膜將氧化物半導體微粒子以噴灑噴霧等於直接前述基板上形成作為半導體微粒子之薄膜之方法，將基板作為電極之電氣半導體微粒子成薄膜狀析出之方法，將含有藉由水解半導體微粒子之漿料或半導體烷氧化物等之半導體微粒子的前驅物而得到之

微粒子之糊料塗佈於基板上之後，可藉由乾燥、硬化或燒成等而製造。使用氧化物半導體之電極的性能上，以使用漿料之方法為佳。此方法的情況，漿料係將 2 次凝集之氧化物半導體微粒子由常法，於分散媒中藉由使平均 1 次粒徑成為如  $1\sim 200\text{nm}$  般分散而得到。

[0075] 作為分散漿料之分散媒，若為可分散半導體微粒子者任何皆可，可使用水、乙醇等之醇、丙酮、乙醯丙酮等之酮、己烷等之烴等，亦可混合此等使用，又使用水於減少漿料之黏度變化這點為佳。又以穩定氧化物半導體微粒子之分散狀態為目的，可使用分散穩定劑。作為所使用分散穩定劑之例，例如可列舉乙酸、鹽酸、硝酸等之酸、或乙醯丙酮、丙烯酸、聚乙二醇、聚乙烷基醇等之有機溶劑等。

[0076] 塗佈漿料之基板可經燒成，其燒成溫度通常為  $100^{\circ}\text{C}$  以上，較佳為  $200^{\circ}\text{C}$  以上，且上限基本上為基板材料之熔點(軟化點)以下，通常上限為  $900^{\circ}\text{C}$ ，較佳為  $600^{\circ}\text{C}$  以下。又燒成時間雖並未特別限定，但一般以 4 小時以內為佳。基板上之薄膜的厚度通常為  $1\sim 200\mu\text{m}$ ，較佳為  $1\sim 50\mu\text{m}$ 。

[0077] 於氧化物半導體微粒子之薄膜可實施 2 次處理。亦即，例如藉由直接於與半導體同一金屬之烷氧化物、氯化物、硝化物、硫化物等之溶液浸漬每基板之薄膜並進行乾燥或再燒成，亦可提高半導體微粒子之薄膜的性能。作為金屬烷氧化物可列舉鈦乙氧化物、鈦異丙氧化

物、鈦 t-丁氧化物、n-二丁基-二乙醯錫等，使用該等之醇溶液。作為氯化物例如可列舉四氯化鈦、四氯化錫、氯化鋅等，使用其水溶液。如此進行而得到之氧化物半導體薄膜氧化物係由半導體之微粒子所構成。

[0078] 其次，於氧化物半導體微粒子之薄膜，對載持本發明之前述式(1)所示之次甲基系色素之方法進行說明。

作為載持前述式(1)所示之次甲基系色素之方法，可列舉可於溶解該色素之溶劑溶解色素而得到之溶液、或為溶解性低之色素，於分散色素而得到之分散液浸漬上述氧化物半導體微粒子之薄膜所設置之基板之方法。溶液或分散液中之濃度藉由色素適宜決定。該溶液或分散液中於作成之基板上浸漬半導體微粒子之薄膜。浸漬溫度大約是從常溫至溶劑的沸點，又浸漬時間為從 1 分鐘至 48 小時左右。作為溶解於色素所使用之溶劑之具體例，例如可列舉甲醇、乙醇、異丙醇、四氫呋喃(THF)、乙腈、二甲亞砜(DMSO)、二甲基甲醯胺(DMF)、丙酮、n-丁醇、t-丁醇、水、n-己烷、氯仿、二氯甲烷、甲苯等，配合色素之溶解度等，可單獨或混合複數使用。溶液之色素濃度通常為  $1 \times 10^{-6} \text{M} \sim 1 \text{M}$ ，較佳為  $1 \times 10^{-5} \text{M} \sim 1 \times 10^{-1} \text{M}$ 。

浸漬停止時，風乾或有必要加熱來去除溶劑。如此進行得到具有以式(1)所示之次甲基系色素敏化之氧化物半導體微粒子之薄膜之本發明之光電轉換元件。

[0079] 載持前述式(1)所示之次甲基系色素可為 1

種，可為數種混合。又，混合時可為本發明之式(1)所示之次甲基系色素之間，可混合其他色素或金屬錯合物色素。尤其是藉由混合吸收波長不同之色素之間，可利用範圍廣之吸收波長，得到轉換效率高之太陽能電池。作為可混合之金屬錯合物色素之例並無特別限定，以非專利文獻 2 所示之釷錯合物或其 4 級銨鹽化合物、酞菁、卟啉等為佳，作為混合利用之有機色素，可列舉無金屬之酞菁、卟啉或花菁、部花青素、氧雜菁、三苯甲烷系、專利文獻 2 所示之丙烯酸系色素等之次甲基系色素、或咕啞系、偶氮系、蔥醌系、茈系等之色素。較佳可列舉釷錯合物或部花青素、丙烯酸系等之次甲基系色素。使用 2 種以上色素時，可將色素於半導體微粒子之薄膜依順序吸附，可混合溶解而使其吸附。

[0080] 混合色素之比率並無特別限定，對各自之色素適當選擇最適合條件，一般因為各以等莫耳混合，每 1 個色素以使用 10%莫耳程度以上為佳。使用溶解或分散 2 種以上之色素之溶液，於氧化物半導體微粒子之薄膜吸附色素時，溶液中之色素合計的濃度與僅載持 1 種的情況相同即可。作為混合色素使用時之溶劑，可使用如前述之溶劑，而使用各色素用之溶劑可為相同或相異。

[0081] 載持色素於氧化物半導體微粒子之薄膜之際，為了防止色素之間的會合，於晶籠化合物之共存下，載持色素為有利。於此作為晶籠化合物雖可列舉膽酸等之類固醇系化合物、冠醚、環糊精、杯芳烴、聚乙烯氧化物

等，但作為較佳之具體例，可列舉去氧膽酸、去氫去氧膽酸、鵝去氧膽酸(Chenodeoxycholic acid)、膽酸甲酯、膽酸鈉等之膽酸類、聚乙烯氧化物等。又，載持色素之後，可用 4-t-丁基吡啶等之胺化合物處理半導體微粒子之薄膜。處理之方法例如採用載持色素於胺之乙醇溶液，浸漬半導體微粒子之薄膜所設置之基板之方法等。

[0082] 本發明之太陽能電池係將載持色素於上述氧化物半導體微粒子之薄膜之光電轉換元件作為一側之電極，由對極、氧化還原電解質或正孔輸送材料或 p 型半導體等所構成。作為氧化還原電解質、正孔輸送材料、p 型半導體等之形態，可使用液體、凝固體(凝膠及凝膠狀)、固體等其本身所公知者。作為液狀者，分別可列舉將氧化還原電解質、熔融鹽、正孔輸送材料、p 型半導體等分別溶解於溶劑者或常溫熔融鹽等為凝固體(凝膠及凝膠狀)時，將此等包含於聚合物基質或低分子凝膠化劑等者等。作為固體者，可使用氧化還原電解質、熔融鹽、正孔輸送材料、p 型半導體等。作為正孔輸送材料可列舉胺衍生物或聚乙炔、聚苯胺、聚噻吩等之導電性高分子、聯三伸苯系化合物等。又，作為 p 型半導體可列舉 CuI、CuSCN 等。作為對極，以具有導電性，觸媒性作用氧化還原電解質之還原反應者為佳。例如可使用於玻璃或高分子薄膜蒸著白金、碳、銦、鈦等、或塗附導電性微粒子者。

[0083] 作為用在本發明之太陽能電池之氧化還原電解質，雖可列舉將鹵素離子成為離子對之由鹵素化合物及

鹵素分子所構成之鹵素氧化還原系電解質、亞鐵氰酸鹽-鐵氰酸鹽或二茂鐵-二茂鐵鎘離子、鈷錯合物等之金屬錯合物等之金屬氧化還原系電解質、烷基硫醇-烷基二硫化物、紫精色素、氫醌-醌等之有機氧化還原系電解質等，但以鹵素氧化還原系電解質為佳。作為在由鹵素化合物-鹵素分子所構成之鹵素氧化還原系電解質之鹵素分子，例如可列舉碘分子或溴分子等，以碘分子為佳。將上述之鹵素離子作為離子對之鹵素化合物，例如雖可列舉  $\text{LiBr}$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{CsI}$ 、 $\text{CaI}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{CuI}$  等之鹵素化金屬鹽或四烷基銨碘化物、咪唑鎘碘化物、吡啶鎘碘化物等鹵素之有機 4 級銨鹽等，但以將碘離子作為離子對之鹽類為佳。又，除了上述碘離子之外，較佳為使用將雙(三氟甲磺醯基)醯亞胺離子、二氟醯亞胺離子等之醯亞胺離子作為離子對之電解質。

[0084] 氧化還原電解質係以包含其溶液之形態所構成時，於該溶劑係使用電化學惰性者。例如可列舉乙腈、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、3-甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、 $\gamma$ -丁內酯、二甲氧基乙烷、碳酸二乙酯、二乙基醚、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、1,3-二氧六環(Dioxolan)、甲酸甲酯、2-甲基四氫呋喃、3-甲基-噁唑啉-2-酮、環丁砜、四氫呋喃、水等，該等當中尤其是以乙腈、碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、3-甲氧基丙腈、甲氧基乙腈、乙二醇、3-甲基-噁唑啉-2-酮、 $\gamma$ -丁內

酯等為佳。該等可單獨或組合 2 種以上使用。凝膠狀電解質時，可列舉於寡聚物及聚合物等之基質含有電解質或電解質溶液者、或於低分子凝膠化劑等含有相同電解質或電解質溶液者等。氧化還原電解質之濃度通常為 0.01～99 質量%，較佳為 0.1～90 質量%程度。

[0085] 本發明之太陽能電池係於基板上之氧化物半導體微粒子之薄膜，於載持本發明之式(1)所示之次甲基系色素之光電轉換元件之電極，如挾持其般配置為對極。其間藉由填充包含氧化還原電解質之溶液而得到。

#### [實施例]

[0086] 以下基於實施例更詳細說明本發明，但本發明並非被限定於該等之實施例者。實施例中，份若無特別指定係指質量份。表示溶液之濃度之 M 係以 mol/L 表示。又，化合物編號為在前述具體例之化合物編號。最大吸收波長由紫外可見分光光度計(UV-3100PC，島津製作所製)測定。核磁共振係對化合物(179)、(180)、(186)、(190)由 Gemini300(Varian 公司製)測定，對於化合物(199)係由 JNM-ECS400(日本電子公司製)測定。

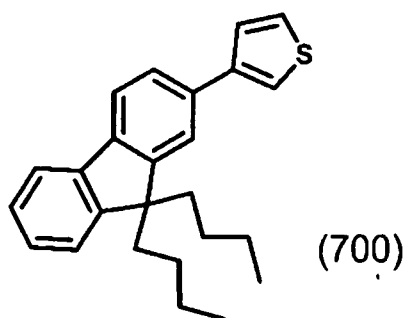
#### [0087] 合成例 1

將 9,9-二丁基-2-碘芴 26 份、3-噻吩硼酸 10 份、肆(三苯基膦)鈀(0)2.3 份及 20%碳酸鈉水溶液 180 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 340 份，回流下使其反應 5 小時。將反

應混合物以甲苯-水萃取，濃縮甲苯相後，以管柱層析(甲苯-己烷)分離、純化，得到作為無色油之下述化合物(700)15份。

[0088]

【化16】

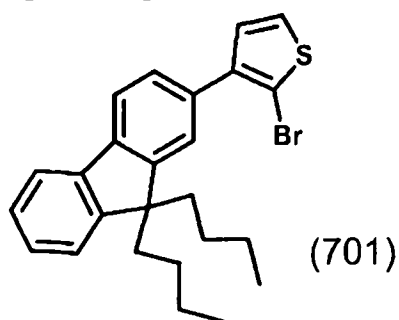


[0089] 合成例 2

將化合物(700)15份溶解於乙酸 40份與氯仿 60份之混合液，加入 N-溴琥珀酸鹽亞胺 5份，於回流下攪拌。1小時後，追加 N-溴琥珀酸鹽亞胺 2.5份，於回流下進一步攪拌 1小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(己烷)分離、純化，得到作為無色油之下述化合物(701)17份。

[0090]

【化 1 7】

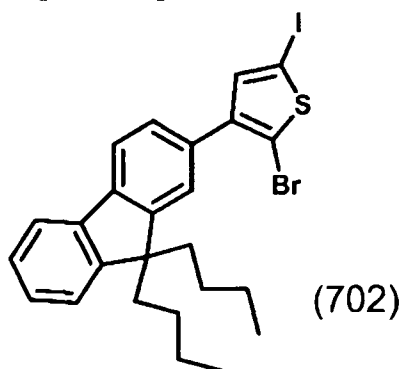


## [0091] 合成例 3

於將化合物(701)17 份溶解於乙酸 210 份之溶液，加入 N-碘琥珀酸鹽亞胺 8.6 份，遮光下 100℃ 攪拌 5 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為無色油之下述化合物(702)17 份。

## [0092]

【化 1 8】



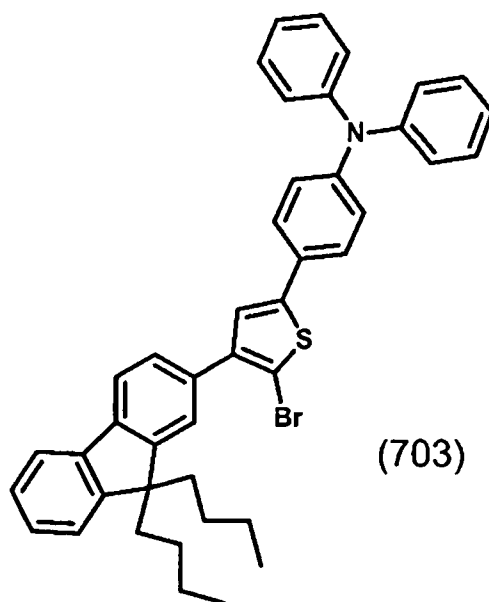
## [0093] 合成例 4

將化合物(702)17 份、4-(二苯基胺基)苯基硼酸 10 份、肆(三苯基膦)鈀(0)1 份及 20%碳酸鈉水溶液 84 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 160 份，回流下使其反應 5 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析

(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為白色固體之下述化合物(703)6.9 份。

[0094]

【化 1 9】

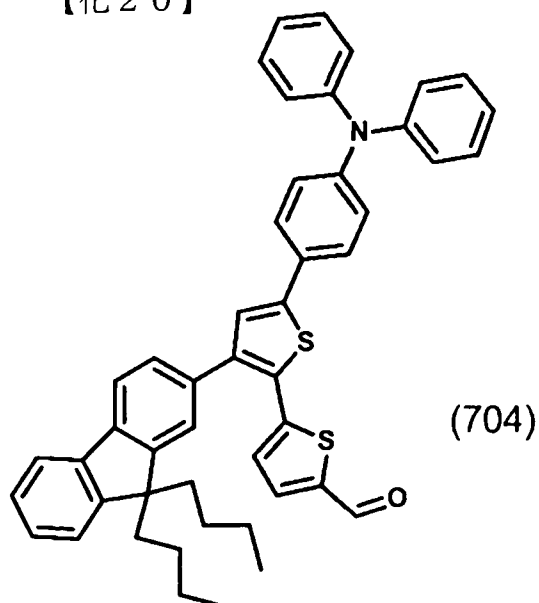


[0095] 合成例 5

將化合物(703)1 份、5-甲醯基-2-噻吩硼酸 0.23 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.052 份及 20%碳酸鈉水溶液 4 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 15 份，回流下使其反應 1 小時。追加 5-甲醯基-2-噻吩硼酸 0.23 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.052 份，回流下進一步使其反應 1 小時。再度追加 5-甲醯基-2-噻吩硼酸 0.33 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.066 份，回流下使其反應 5 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為黃色固體之下述化合物(704)0.2 份。

[0096]

【化 20】



(704)

## [0097] 實施例 1

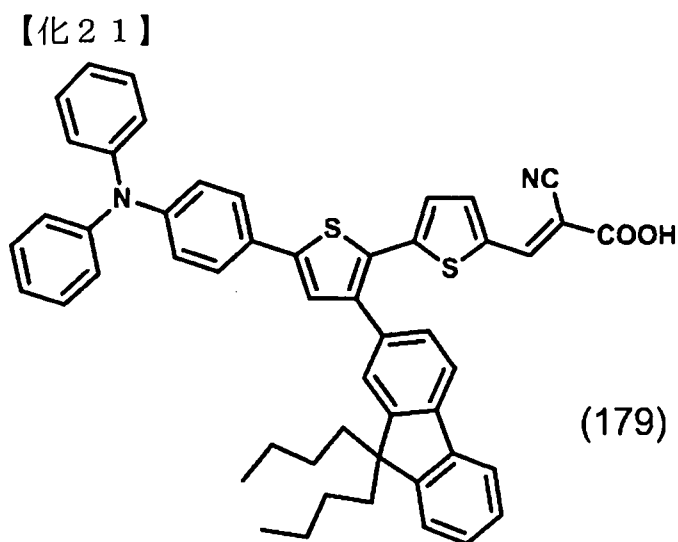
將化合物(704)0.2 份與氰乙酸 0.037 份溶解於甲苯 4 份，加入無水吡嗪 0.001 份，回流下使其反應 6 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-乙醇)分離、純化。將濃縮後所得到之黑紅色固體從氯仿-己烷再結晶，得到作為黑紅色固體之下述化合物(179)0.034 份。

對此化合物(179)之最大吸收波長及在核磁共振裝置之測定值則如以下所述。

最大吸收波長； $\lambda_{\max}=439\text{nm}$ ( $1.6 \times 10^{-5}\text{M}$ 、二甲亞砜/乙醇=1/9 溶液)

核磁共振之測定值； $^1\text{H-NMR}$ (PPM：DMSO- $d_6$ )：0.50(m,4H)，0.59(m,6H)，0.97(m,4H)，1.89(m,4H)，6.98(d,2H)，7.12(m,7H)，7.40(m,9H)，7.62(s,1H)，7.70(d,2H)，7.83(m,2H)，7.91(d,1H)，9.31(s,1H)

[0098]

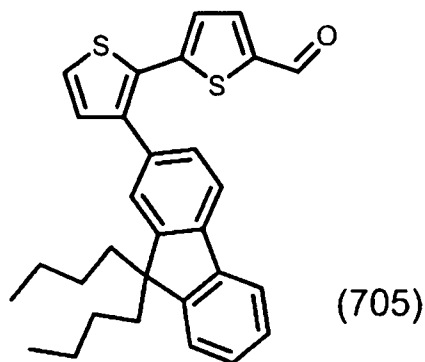


[0099] 合成例 6

將化合物(701)4.1 份、5-甲醯基-2-噻吩硼酸 2.2 份、  
 肆(三苯基膦)鈀(0)0.32 份及 20%碳酸鈉水溶液 25 份加入  
 1,2-二甲氧基乙烷 93 份，回流下使其反應 4 小時。追加  
 5-甲醯基-2-噻吩硼酸 2.2 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.32 份，  
 回流下進一步使其反應 3 小時。將反應混合物以氯仿-水  
 萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純  
 化，得到下述化合物(705)0.76 份。

[0100]

【化 2 2】

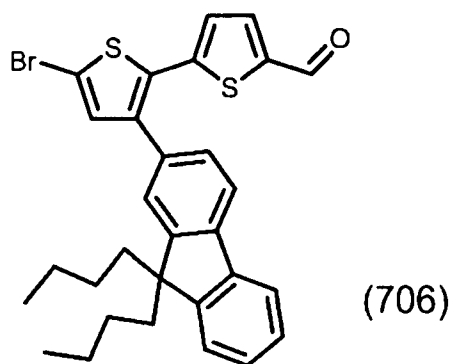


## [0101] 合成例 7

將化合物(705)1 份溶解於乙酸 10 份與氯仿 15 份之混合液，加入 N-溴琥珀酸鹽亞胺 0.25 份，於回流下攪拌。1 小時後，追加 N-溴琥珀酸鹽亞胺 0.13 份，於回流下進一步攪拌 1 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為褐色油之下述化合物(706)0.98 份。

## [0102]

【化 2 3】

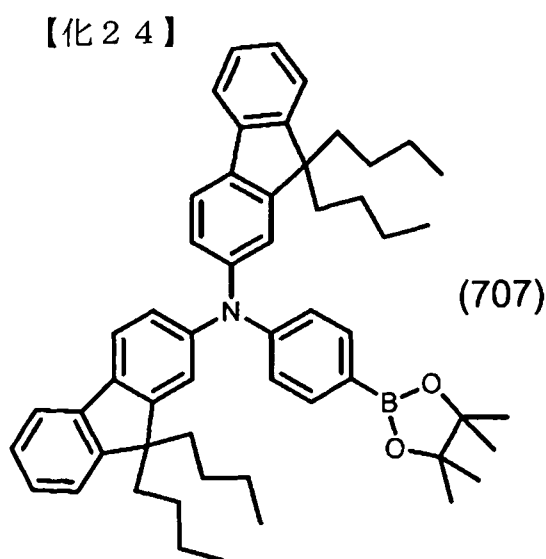


## [0103] 合成例 8

將 [1,1'-雙(二苯基膦基)二茂鐵]二氯鈾(II)二氯甲烷付

加物 1.6 份、乙酸鉀 2 份及雙(頻那醇(Pinacolato))二硼 2 份加入二甲亞砜 22 份，於氮氣環境下攪拌。將 9,9-二丁基-N-(9,9-二丁基芴-2-基)-N-(4-碘苯基)芴-2-胺 5 份加入溶解於二甲亞砜 66 份之溶液，於 80℃ 攪拌 5 小時攪拌。將反應混合物以甲苯-水萃取，濃縮甲苯相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為白色固體之下述化合物(707)3.5 份。

[0104]

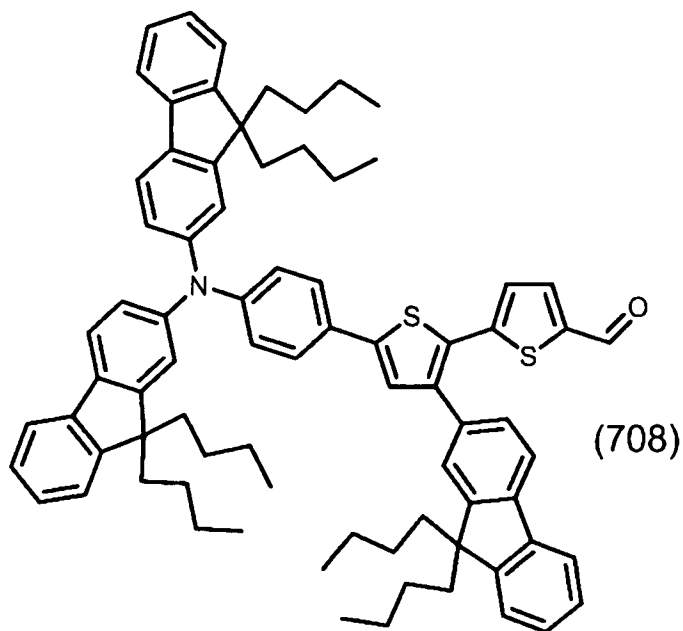


[0105] 合成例 9

將化合物(707)2.3 份、化合物(706)0.99 份、肆(三苯基膦)鈹(0)0.062 份及 20%碳酸鈉水溶液 5 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 20 份，回流下使其反應 5 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為橙色固體之下述化合物(708)1.7 份。

[0106]

【化 2 5】



[0107] 實施例 2

將化合物(708)1.7 份與氰乙酸 0.38 份溶解於乙醇-甲苯(2：1)混合液 300 份，加入無水吡嗪 0.01 份，回流下使其反應 6 小時。追加氰乙酸 0.38 份，進一步使其反應 4 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-乙醇)分離、純化。將濃縮後所得到之黑紅色固體從氯仿-甲醇再結晶，得到作為黑紅色固體之下述化合物(180)0.28 份。

對於此化合物(180)之最大吸收波長及在核磁共振裝置之測定值如以下所示。

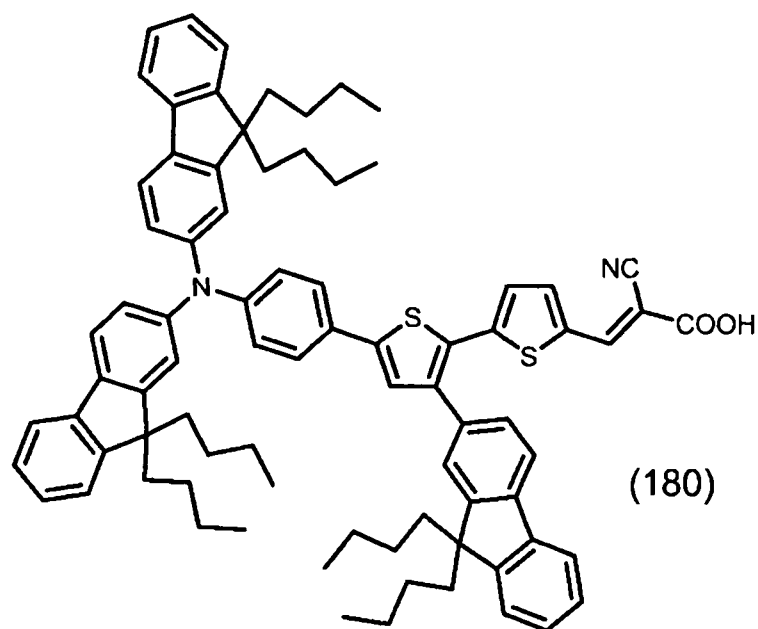
最大吸收波長； $\lambda_{\max}=441\text{nm}(1.6\times 10^{-5}\text{M}$ 、二甲亞砜溶液)

核磁共振之測定值； $^1\text{H-NMR}(\text{PPM}:\text{DMSO-d}_6): 0.57(\text{m}, 12\text{H})$ ，

0.64(m.18H) , 1.00(m.12H) , 1.87(m.12H) , 7.03(m.5H) ,  
7.19(d.2H) , 7.30(m.6H) , 7.39(m.4H) , 7.46(m.1H) , 7.50(m.1H) ,  
7.57(s.1H) , 7.65(d,2H) , 7.74(m,4H) , 7.81(m,1H) , 7.88(m,2H)

[0108]

【化 2 6】

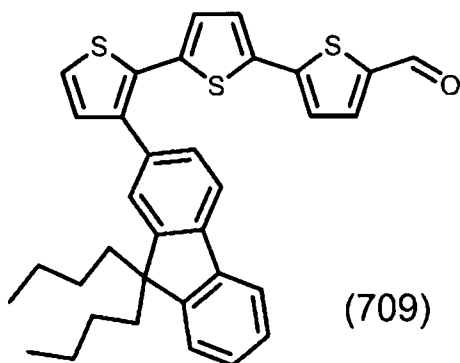


[0109] 合成例 10

將化合物(701)2.8 份、5-甲醯基-5'-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧雜環戊硼烷(dioxaborolane)-2-基)-2,2'-聯噻吩 3 份、肆(三苯基磷)鈹(0)0.22 份及 20%碳酸鈉水溶液 17 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 63 份，回流下使其反應 5 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為褐色固體之下述化合物(709)0.66 份。

[0110]

【化 2 7】

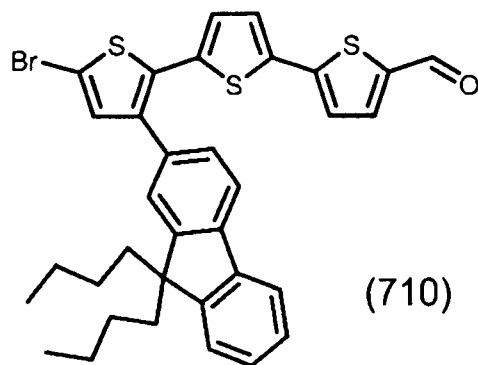


### [0111] 合成例 11

將化合物(709)2.6 份溶解於乙酸 20 份與氯仿 30 份之混合液，加入 N-溴琥珀酸醯亞胺 0.56 份，於回流下攪拌。1 小時後，追加 N-溴琥珀酸醯亞胺 0.28 份，於回流下進一步攪拌 1 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為黃褐色固體之下述化合物(710)2.8 份。

 $[0112]$ 

【化 2 8】

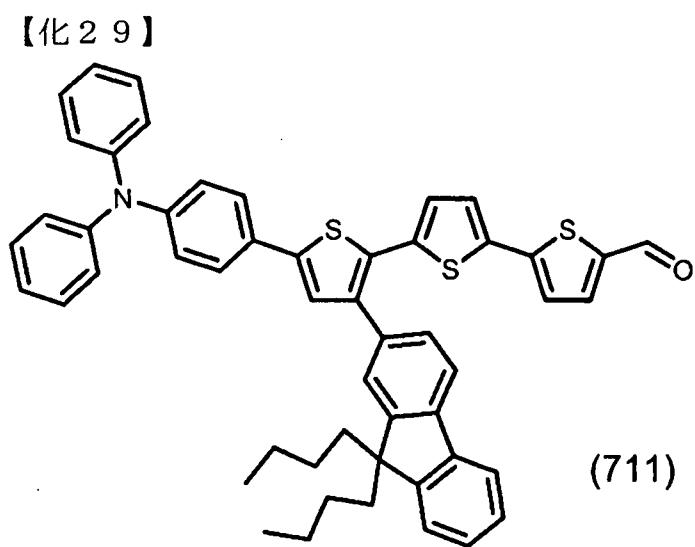


### [0113] 合成例 12

將化合物(710)0.55 份、4-(二苯基胺基)苯基硼酸 0.32

份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.03 份及 20%碳酸鈉水溶液 4 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 10 份，回流下使其反應 3 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為黃褐色固體之下述化合物(711)0.65 份。

[0114]



[0115] 實施例 3

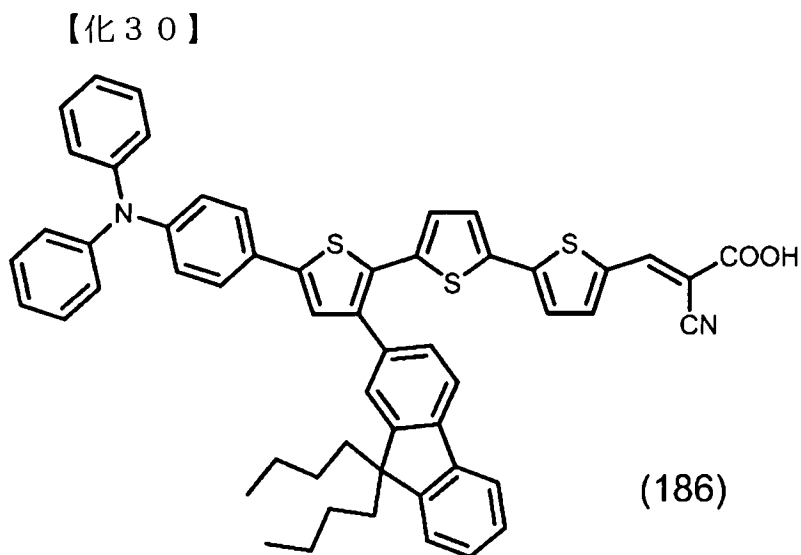
將化合物(711)0.65 份與氰乙酸 0.2 份溶解於乙醇-甲苯(2:1)混合液 150 份，加入無水哌嗪 0.001 份，回流下使其反應 1.5 小時。追加氰乙酸 0.2 份、無水哌嗪 0.001 份，進一步使其反應 4 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-乙醇)分離、純化。將濃縮後所得到之黑褐色固體，從氯仿-己烷再結晶，得到作為黑褐色固體之下述化合物(186)0.44 份。

對此化合物(186)之最大吸收波長及在核磁共振裝置之測定值如以下所示。

最大吸收波長； $\lambda_{\max}=449\text{nm}(1.6\times 10^{-5}\text{M}$ 、二甲亞砜/乙醇=1/9 溶液)

核磁共振之測定值； $^1\text{H-NMR}(\text{PPM}:\text{DMSO-d}_6)$ ：0.50(m,10H)，0.90(m,4H)，1.89(m,4H)，6.99(d,2H)，7.10(m,6H)，7.39(m,11H)，7.45(d,1H)，7.58(s,1H)，7.67(d,2H)，7.85(m,2H)，7.92(d,1H)，8.37(s,1H)

[0116]

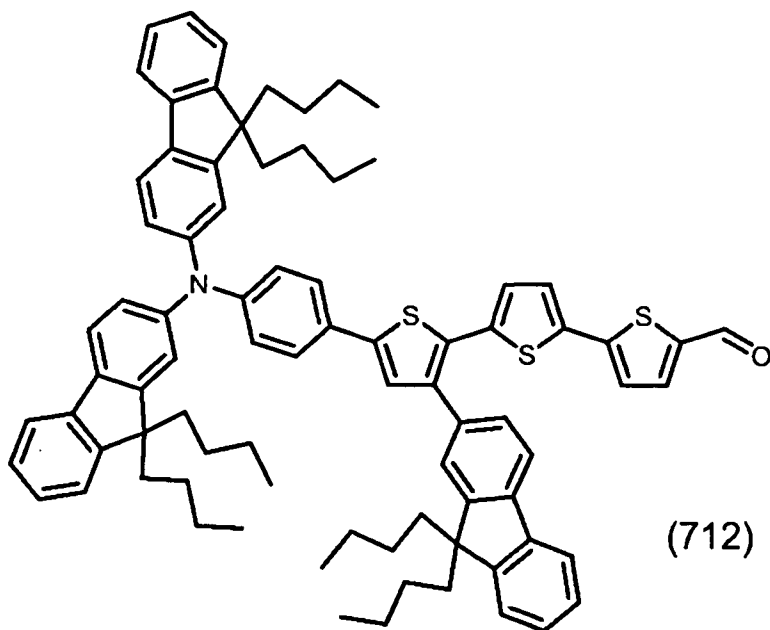


[0117] 合成例 13

將化合物(710)1.5 份、化合物(707)2.7 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.083 份及 20%碳酸鈉水溶液 6.3 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 25 份，回流下使其反應 5 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為紅橙色固體之下述化合物(712)2.1 份。

[0118]

【化 3 1】



## [0119] 實施例 4

將化合物(712)2.1 份與氰乙酸 0.66 份溶解於乙醇-甲苯(2：1)混合液 520 份，加入無水哌嗪 0.01 份，回流下使其反應 1 小時。追加氰乙酸 0.66 份，進一步使其反應 4 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-乙醇)分離、純化。將濃縮後所得到之黑紅色固體從氯仿-乙醇再結晶，得到作為黑紅色固體之下述化合物(190)0.60 份。

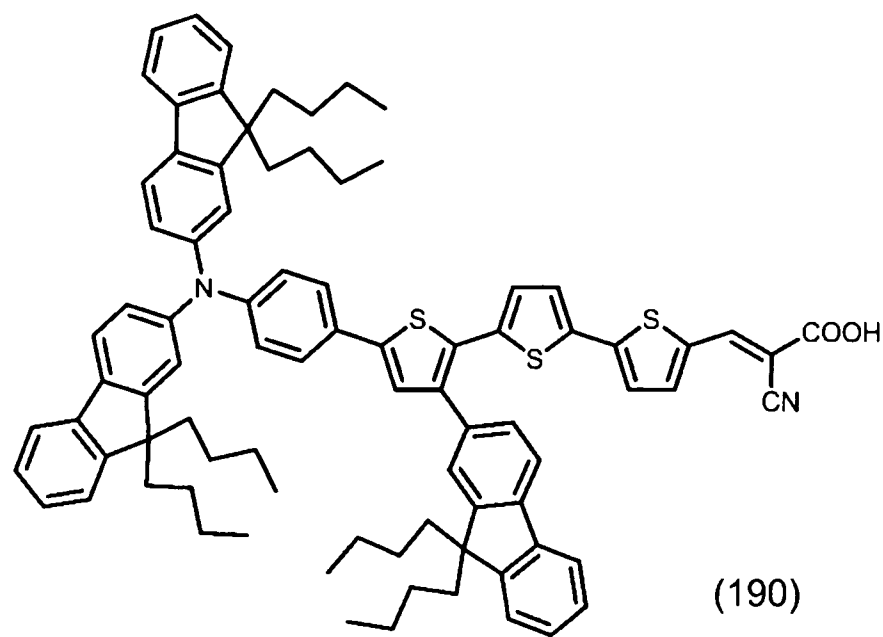
對此化合物(190)之最大吸收波長及在核磁共振裝置之測定值如以下所示。

最大吸收波長： $\lambda_{\max}=465\text{nm}(1.6\times 10^{-5}\text{M}$ 、二甲亞砷溶液)

核磁共振之測定值；<sup>1</sup>H-NMR(PPM：DMSO-d<sub>6</sub>)：0.57(m.30H)，  
0.94(m.12H)，1.87(m.12H)，7.05(m.5H)，7.19(d.2H)，  
7.35(m.13H)，7.52(s.1H)，7.62(d.2H)，7.72(m.4H)，  
7.86(m.3H)，8.38(s.1H)

[0120]

【化 3 2】

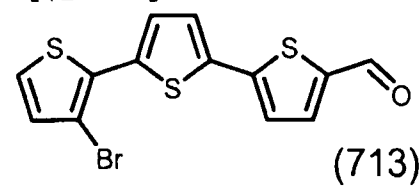


[0121] 合成例 14

將 2,3-二溴噻吩 5 份、5'-甲醯基-2,2'-二噻吩-5-硼酸 5.5 份、雙(三-*tert*-丁基膦)鈮(0)0.22 份、氟化鈹 6.4 份、水 28 份加入 1,4-二噁烷 126 份，於 80℃ 反應 3 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為黃色固體之下述化合物(713)2.8 份。

[0122]

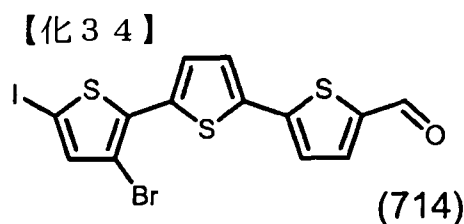
【化 3 3】



## [0123] 合成例 15

於將化合物(713)2.5 份溶解於乙酸 250 份與氯仿 375 份之混合液的溶液，加入 N-碘琥珀酸醯亞胺 1.6 份，於遮光下常溫攪拌 5 小時。加入 N-碘琥珀酸醯亞胺 0.8 份，進一步於遮光下常溫攪拌 19 小時。反應後，將析出物過濾及以己烷洗淨，得到作為薄橙色固體之下述化合物(714)2.9 份。

## [0124]

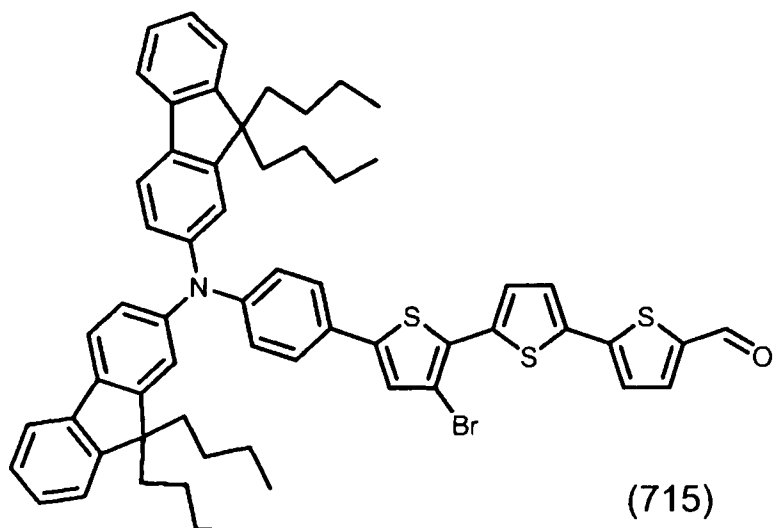


## [0125] 合成例 16

將化合物(714)2.1 份、化合物(707)4.1 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.15 份及 20%碳酸鈉水溶液 16 份加入 1,2-二甲氧基乙烷 300 份，回流下使其反應 4 小時。追加化合物(707)2.0 份、肆(三苯基膦)鈀(0)0.08 份，進一步於回流下使其反應 3 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷、及甲苯-己烷)分離、純化，得到作為濃橙色固體之下述化合物(715)1.2 份。

## [0126]

【化 3 5】

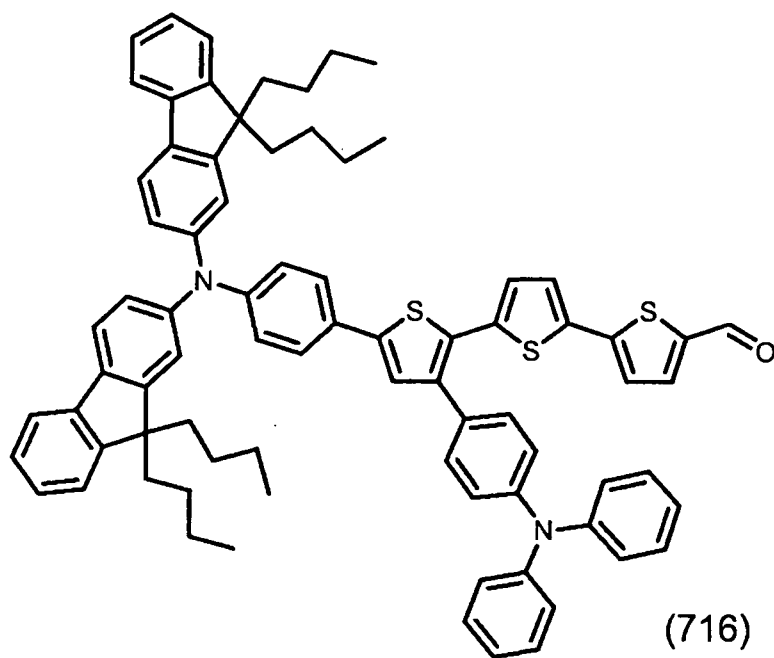


## [0127] 合成例 16

將化合物(715)1.2 份、4-(二苯基胺基)苯基硼酸 0.52 份、雙(三-*tert*-丁基膦)鈀(0)0.012 份、氟化鉍 0.37 份、水 1.6 份加入 1,4-二噁烷 21 份，於 80℃ 反應 5 小時後，加入雙(三-*tert*-丁基膦)鈀(0)0.022 份，進一步於 80℃ 反應 3 小時。將反應混合物以氯仿-水萃取，濃縮氯仿相後，以管柱層析(氯仿-己烷)分離、純化，得到作為橙色固體之下述化合物(716)1.3 份。

## [0128]

【化 3 6】



## [0129] 實施例 5

將化合物(716)1.3 份與氰乙酸 0.29 份溶解於乙醇-甲苯(2：1)混合液 220 份，加入無水吡嗪 0.01 份，回流下使其反應 1 小時。加入氰乙酸 0.29 份，回流下進一步使其反應 8 小時。將反應混合物以甲苯-水萃取，濃縮甲苯相後，以管柱層析(氯仿-甲醇)分離、純化。將濃縮後所得到之黑紅色固體從氯仿-己烷再結晶，得到作為小豆色固體之下述化合物(199)1.0 份。

對此化合物(199)之最大吸收波長及在核磁共振裝置之測定值如以下所示。

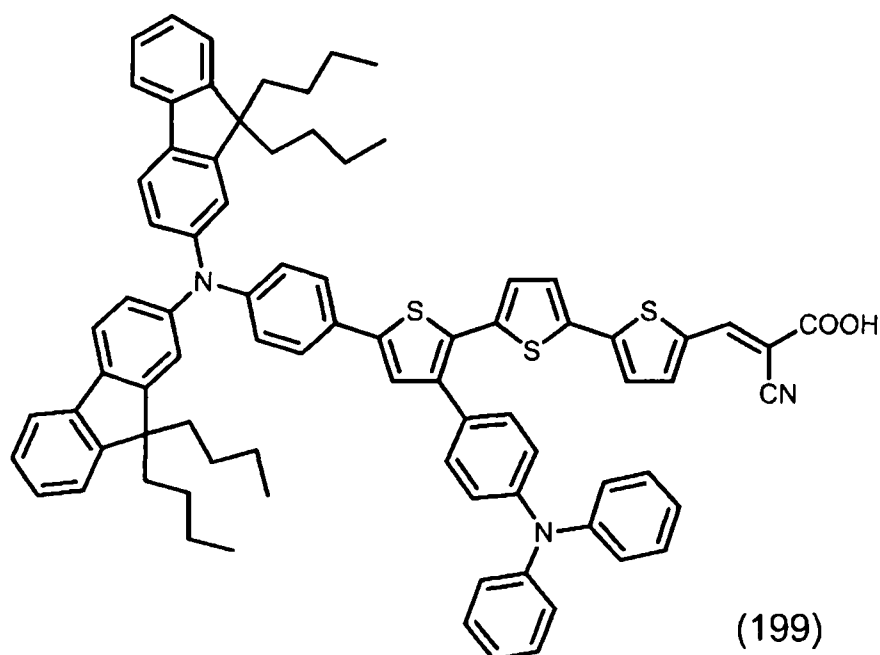
最大吸收波長； $\lambda_{\max}=505\text{nm}(1.6\times 10^{-5}\text{M}$ 、氯仿溶液)

核磁共振之測定值； $^1\text{H-NMR}(\text{PPM}:\text{DMSO-d}_6)$ ：0.55(m.8H)，0.64(t.12H)，1.02(m.8H)，1.89(m.8H)，7.50(m.12H)，7.15(d.1H)，7.19(d.2H)，7.30(m.10H)，7.40(dd.2H)，

7.43(d,1H) , 7.46(d,1H) , 7.49(s,1H) , 7.61(d,2H) ,  
7.73(m,4H) , 7.83(d,1H) , 8.28(s,1H)

[0130]

【化 3 7】



[0131] 實施例 6

將於合成例 16 所得到之化合物(716)0.46 份與 1-苯基-5-吡啶-3-羧酸 0.1 份溶解於乙醇-甲苯(2 : 1)混合液 45 份，回流下使其反應 4 小時。將反應混合物以甲苯-水萃取，濃縮甲苯相後，以管柱層析(氯仿-甲醇)分離、純化。將濃縮後所得到之黑紫色固體從氯仿-己烷再結晶，得到作為黑紫色固體之下述化合物(500)0.13 份。

對此化合物(500)之最大吸收波長及在核磁共振裝置之測定值如以下所示。

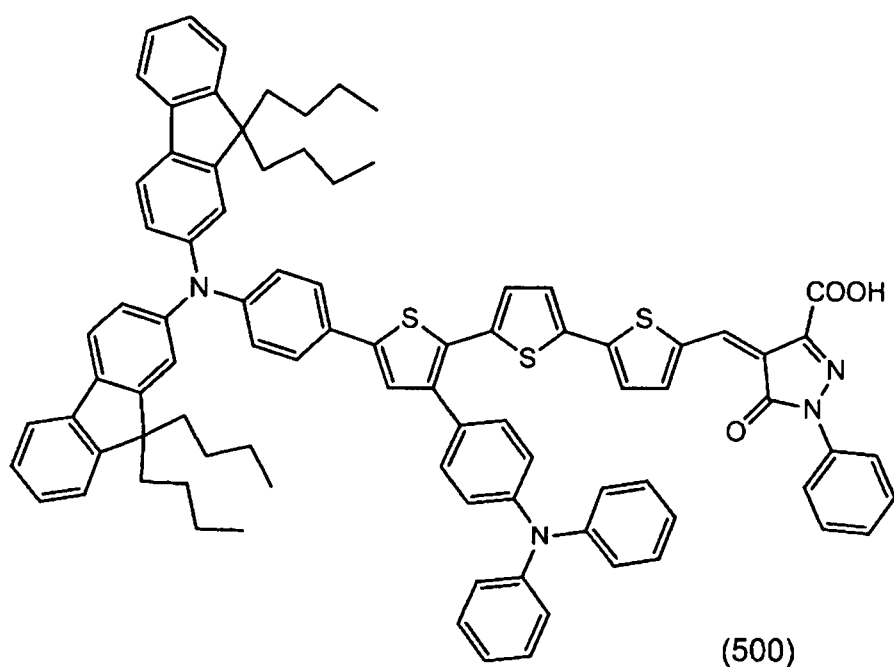
最大吸收波長； $\lambda_{\max}=554\text{nm}(1.6\times 10^{-5}\text{M}$ 、THF 溶液)

核磁共振之測定值； $^1\text{H-NMR}(\text{PPM}:\text{DMSO-d}_6): 0.58(\text{m}, 8\text{H})$ ，

0.65(t,1.2H) , 1.01(m,8H) , 1.90(m,8H) , 7.04(m,8H) ,  
 7.11(m,4H) , 7.21(m,3H) , 7.35(m,1.5H) , 7.51(s,1H) ,  
 7.55(d,1H) , 7.59(d,1H) , 7.63(d,2H) , 7.75(m,4H) ,  
 7.90(d,2H) , 8.03(d,1H) , 9.05(s,1H)

[0132]

【化 3 8】



[0133] 實施例 7~12 及比較例 1~5

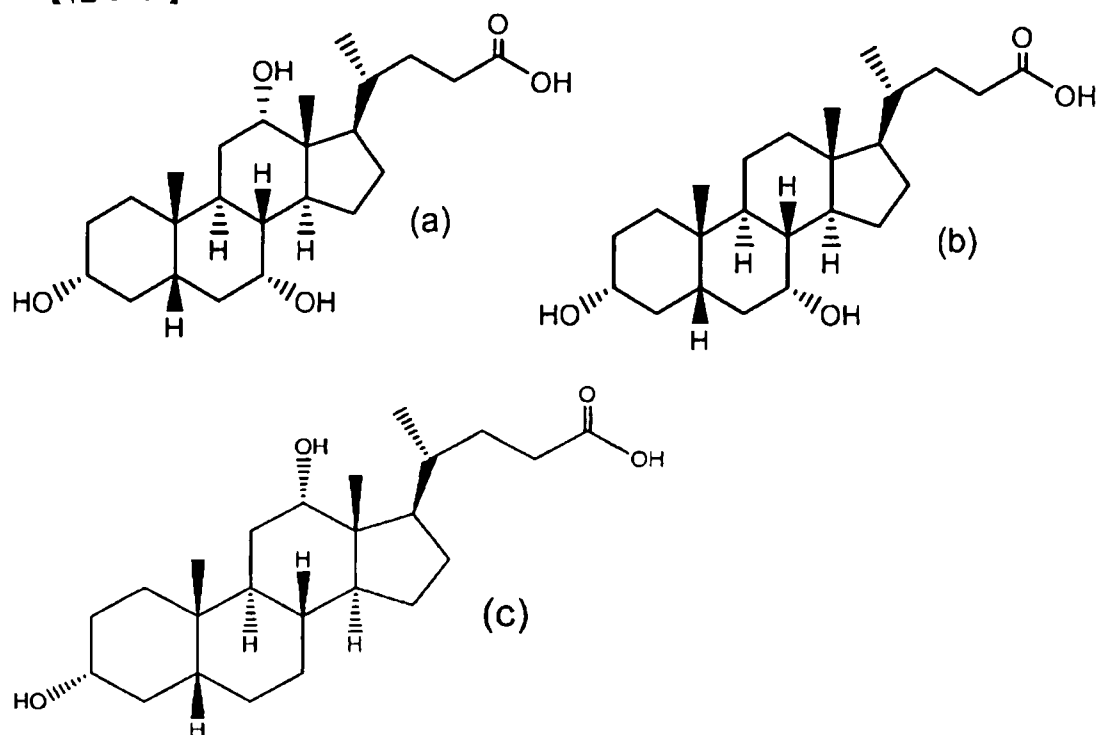
將表 11 所示之化合物編號之次甲基系色素及比較例色素以成爲  $3.2 \times 10^{-4} \text{M}$  (在實施例 12 及比較例 5 爲  $1.6 \times 10^{-4} \text{M}$ )、且下述膽酸類(式(a)、(b)或(c))成爲  $3 \times 10^{-2} \text{M}$  (在實施例 12 及比較例 5 爲  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ )的方式溶解於乙醇(在實施例 12 及比較例 5 爲四氫呋喃)。於此溶液中將多孔質基板(於透明導電性玻璃電極上將多孔質氧化鈦在  $450^\circ\text{C}$  燒結 30 分鐘之半導體薄膜電極)於室溫浸漬 3 小時至一晚而載持色素，

以溶劑洗淨、乾燥，得到膽酸類處理之色素敏化半導體薄膜。以與其包夾的方式將表面以白金濺鍍之導電性玻璃固定，於其空隙注入包含電解質之溶液。電解液使用將碘/碘化鋰/1,2-二甲基-3-n-丙基咪唑鎓碘化物/t-丁基吡啶各自成爲 0.1M/0.1M/0.6M/1M(在實施例 12 及比較例 5 爲 0M)的方式溶解於 3-甲氧基丙腈者。

測定電池之大小，將實效部分定爲  $0.25\text{cm}^2$ 。光源使用 500W 氙氣燈，通過 AM(大氣圈通過空氣量)1.5 過濾器，定爲  $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。短路電流、解放電壓、轉換效率係使用定電流電位器(Potential galvanostat)測定。

[0134]

【化 3 9】

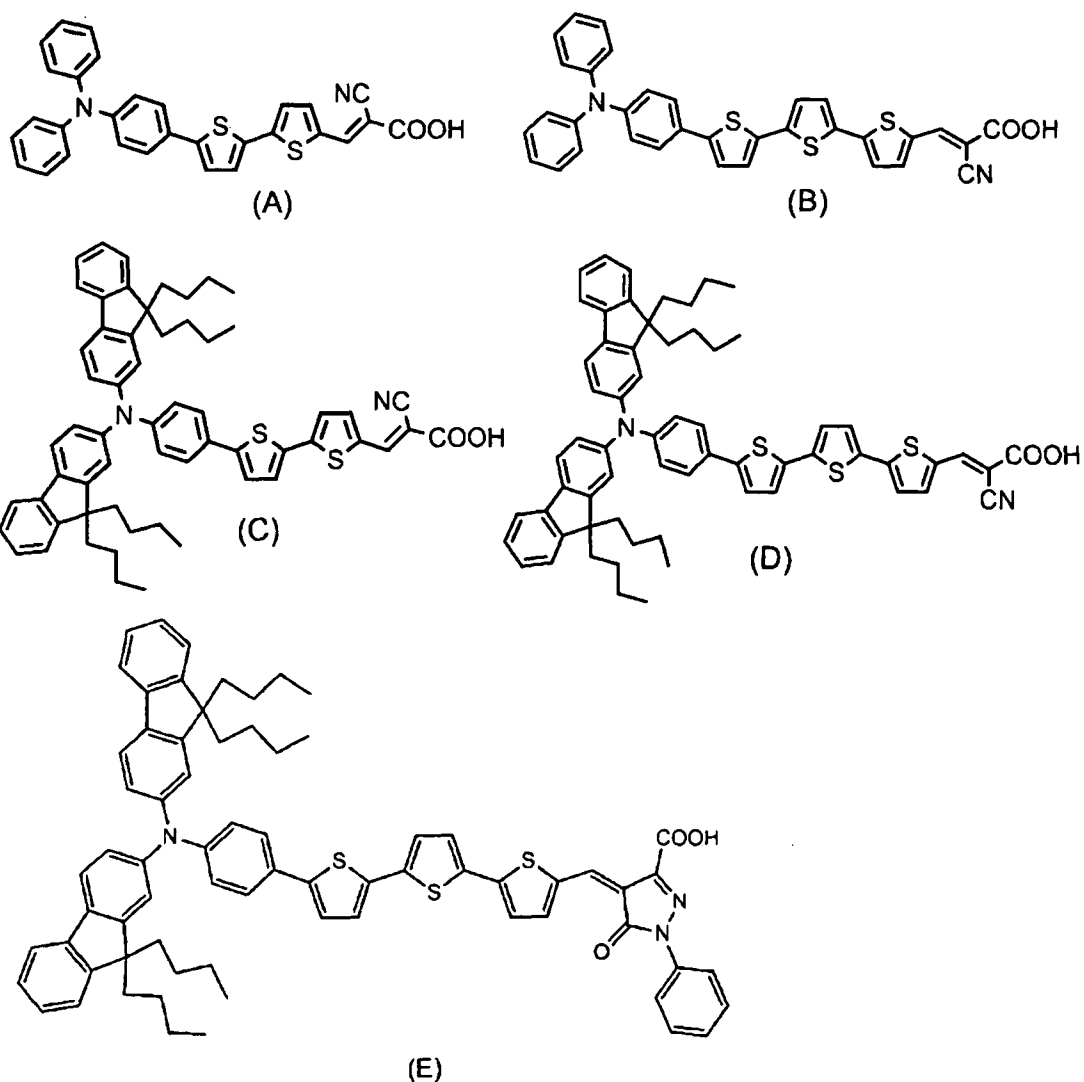


[0135] 將國際公開專利 WO2004/08261 記載之化合物

(246)及化合物(248)、國際公開專利 WO2007/100033 記載之化合物(160)及化合物(161)各自作為化合物編號 A、B、C、D，作為比較用色素評估。又，國際公開專利 WO2007/100033 記載之化合物(281)作為化合物編號 E，作為比較用色素來評估。

[0136]

【化 40】



[0137] [表 11]

表11 光電轉換特性之評估結果

|        | 化合物編號 | 膽酸類 | 短路電流<br>(mA/cm <sup>2</sup> ) | 解放電壓<br>(V) | 轉換效率<br>(%) |
|--------|-------|-----|-------------------------------|-------------|-------------|
| 實施例 7  | 179   | (b) | 9.64                          | 0.74        | 4.7         |
| 實施例 8  | 180   | (a) | 9.19                          | 0.73        | 4.61        |
| 實施例 9  | 186   | (a) | 9.07                          | 0.73        | 4.27        |
| 實施例 10 | 190   | (a) | 11.86                         | 0.72        | 5.45        |
| 實施例 11 | 199   | (a) | 12.23                         | 0.71        | 5.72        |
| 實施例 12 | 500   | (c) | 18.12                         | 0.56        | 5.83        |
| 比較例 1  | A     | (b) | 8.63                          | 0.65        | 3.69        |
| 比較例 2  | B     | (a) | 8.30                          | 0.64        | 3.42        |
| 比較例 3  | C     | (a) | 9.06                          | 0.69        | 3.83        |
| 比較例 4  | D     | (a) | 9.10                          | 0.66        | 4.01        |
| 比較例 5  | E     | (c) | 17.08                         | 0.55        | 5.29        |

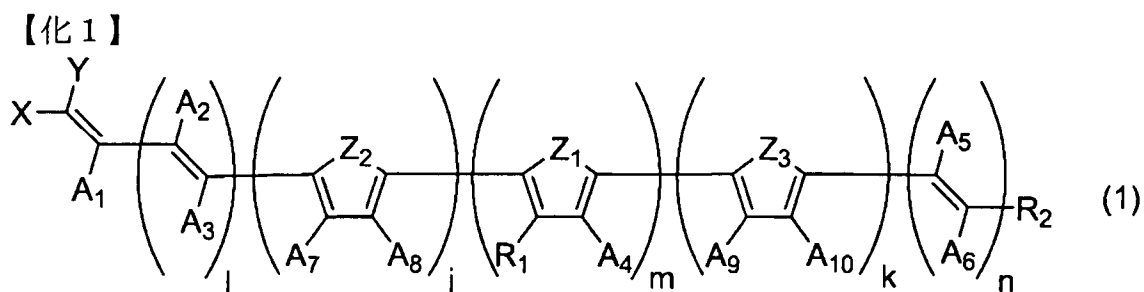
[0138] 由表 11，瞭解到藉由使用由一般式(1)所示之次甲基系之色素敏化之光電轉換元件，可有效果地將可見光轉換成電氣。

[產業上之可利用性]

[0139] 在本發明之色素敏化光電轉換元件，可藉由使用具有特定部分構造之色素，提供轉換效率高且穩定性高之太陽能電池。

## 申請專利範圍

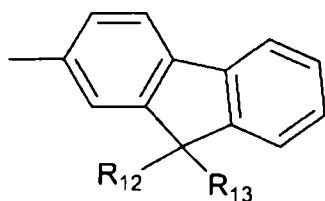
1.一種光電轉換元件，其係於設置於基板上之氧化物半導體微粒子的薄膜，載持下述式(1)所示之次甲基系色素而成之光電轉換元件，



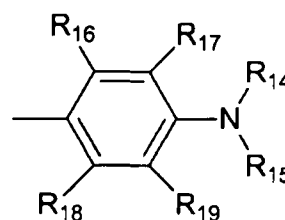
(式(1)中， $m$  表示 1 至 5 之整數， $l$  及  $n$  表示 0 至 6 之整數， $j$  及  $k$  表示 0 至 3 之整數； $X$  及  $Y$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、羧基、磷酸基、磺酸基、氰基、醯基、醯胺基、烷氧基羰基或磺醯基苯基；又， $X$  與  $Y$  亦可結合而形成環； $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  各自獨立表示氧原子、硫原子、硒原子或  $NR_{11}$ ； $R_{11}$  表示氫原子、芳香族殘基或脂肪族烴殘基； $m$ 、 $j$  及  $k$  中至少 1 個為 2 以上，且  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $Z_1$ 、 $Z_2$  及  $Z_3$  可為彼此相同或相異； $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、醯胺基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、芳基羰基或醯基；又， $l$  及  $n$  中至少 1 個為 2 以上，且  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $A_2$ 、 $A_3$ 、 $A_5$  及  $A_6$  可為彼此相同或相異；又， $l$  為 0 以外時， $A_1$ 、 $A_2$  及  $A_3$  中至少 2 個可結合而形成環； $A_4$

表示氫原子、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、烷氧基、醯胺基、烷氧基羰基或醯基； $m$  為 2 以上且  $A_4$  為存在有複數個時，各自之  $A_4$  可為彼此相同或相異； $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  各自獨立表示氫原子、脂肪族烴殘基、氰基、鹵素原子、羧醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基或醯基； $j$  或  $k$  中任一者至少 1 個為 2 以上且  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  中任一者為存在有複數個時，各自之  $A_7$ 、 $A_8$ 、 $A_9$  及  $A_{10}$  可為彼此相同或相異； $R_1$  為下述式(3001)或(3003)所示之基：

【化 2】



(3001)



(3003)

(式(3001)~(3003)中， $R_{12}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$  及  $R_{15}$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基或脂肪族烴殘基； $R_{16}$ 、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$  及  $R_{19}$  各自獨立表示氫原子、芳香族殘基、脂肪族烴殘基、氰基、醯基、醯胺基、烷氧基、烷氧基羰基或磺醯基苯基)所示之基、或表示有機金屬錯合物殘基； $R_2$  表示前述式(3001)或(3003)、氫原子、脂肪族烴殘基、或有機金屬錯合物殘基； $m$  為 2 以上且  $R_1$  為存在有複數個時，各自之  $R_1$  可為彼此相同或相異；又， $n$  為 0 以外時， $A_5$ 、 $A_6$  及  $R_2$  中至少 2 個可結合而形成環)。

2.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $m$  爲 1 至 3。

3.如請求項 2 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $m$  爲 1。

4.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $Z_1 \sim Z_3$  爲硫原子。

5.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $l$  及  $n$  爲 0。

6.如請求項 5 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $k$  爲 0。

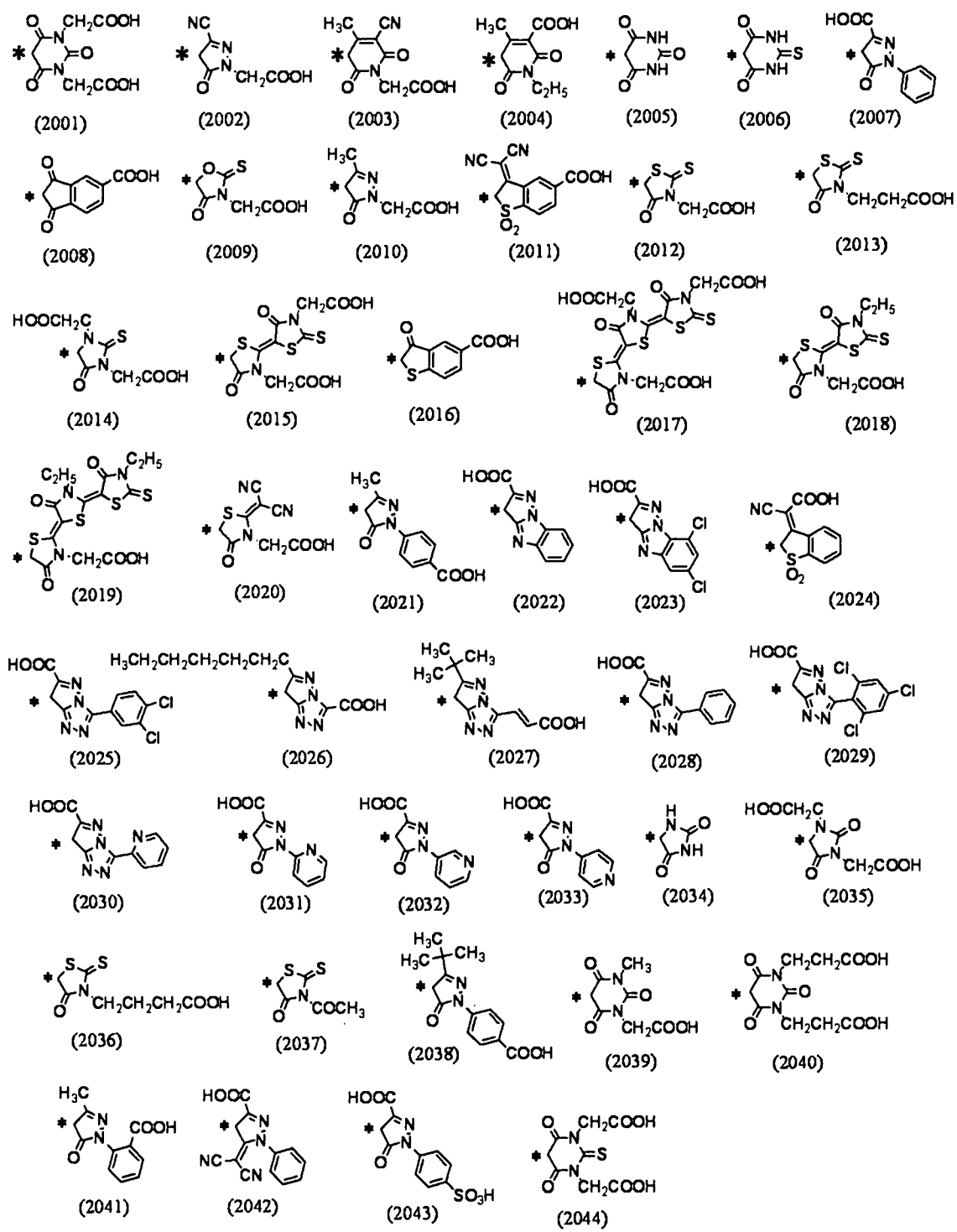
7.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  及  $Y$  之一者爲羧基，且另一者爲羧基、氰基或醯基。

8.如請求項 7 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  及  $Y$  之一者爲羧基且另一者爲氰基。

9.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  與  $Y$  結合而形成環構造。

10.如請求項 9 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $X$  與  $Y$  結合而形成之環構造係下述式(2001)~(2044)中之任一者；

【化 3】



(式(2001)～(2044)中，\* 標示係表示式(1)中 X 與 Y 結合之碳原子)。

11.如請求項 10 之光電轉換元件，其中 X 與 Y 結合而形成之環構造係具有羧基作為取代基。

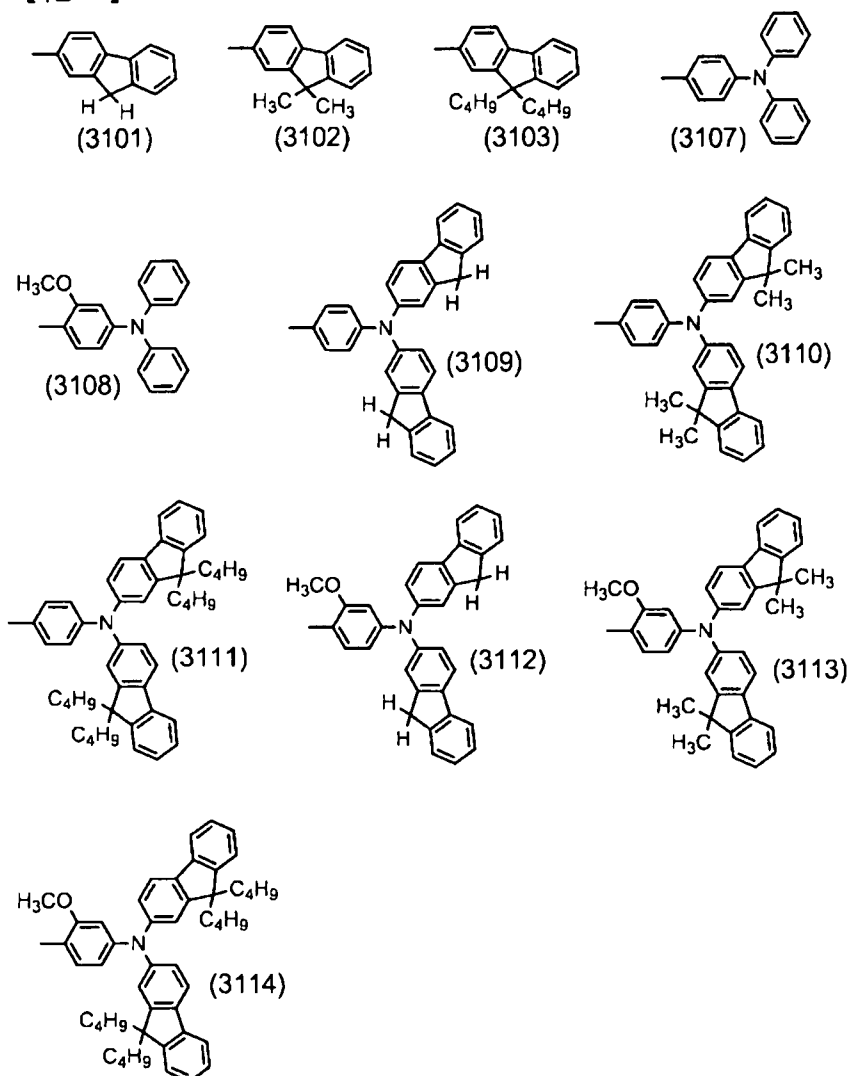
12.如請求項 11 之光電轉換元件，其中式(1)中之 X 與 Y 結合而形成之環構造為式(2007)或(2012)。

13.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $A_1 \sim A_{10}$  為氫原子。

14.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基或式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧基。

15.如請求項 14 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為下述式(3101)~(3114)中任一者所示之基；

## 【化 4】



16.如請求項 15 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為式(3102)、(3103)、(3107)、(3108)、(3110)、(3111)、(3113)或(3114)所示之基。

17.如請求項 16 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_1$  為式(3103)或(3107)所示之基。

18.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  為式(3001)所示之基，且  $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基、或為式(3003)所示之基， $R_{14}$  及  $R_{15}$  為苯基或式(3001)所示之基， $R_{12}$  及  $R_{13}$  為氫原子或碳數 1~8 之烷基，且  $R_{16}$  至  $R_{19}$  各自獨立為氫原子或碳數 1 至 4 之烷氧

基。

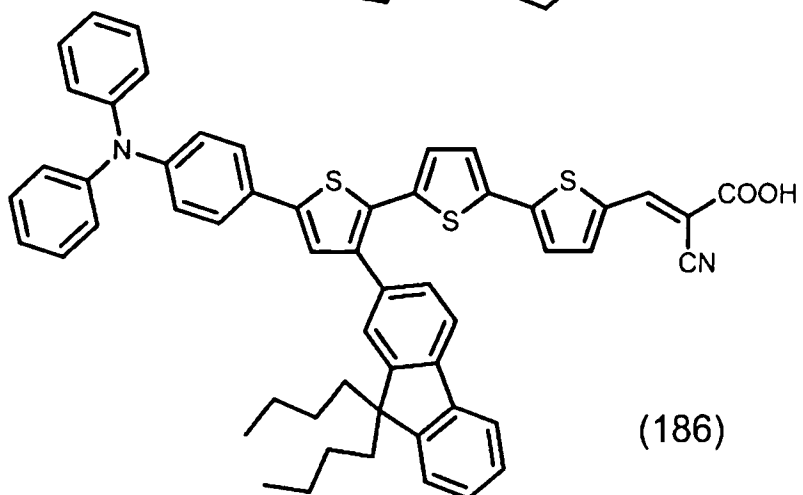
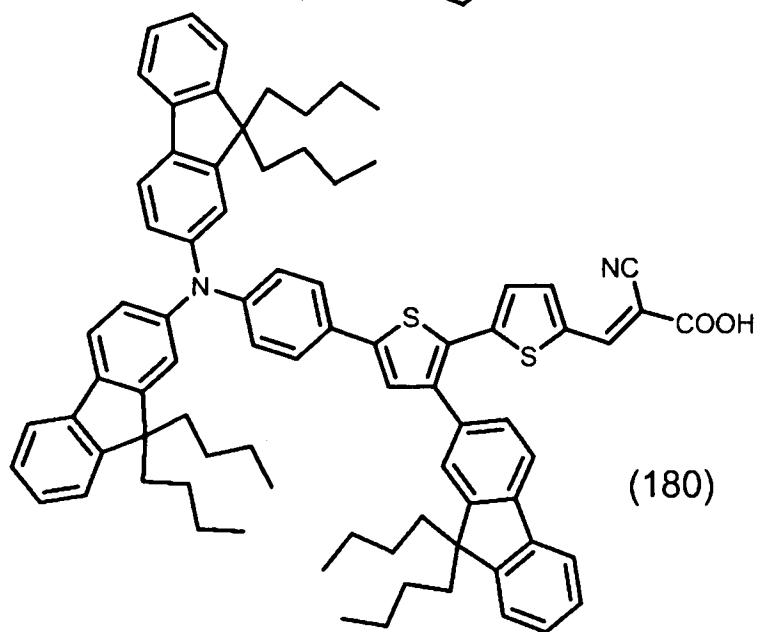
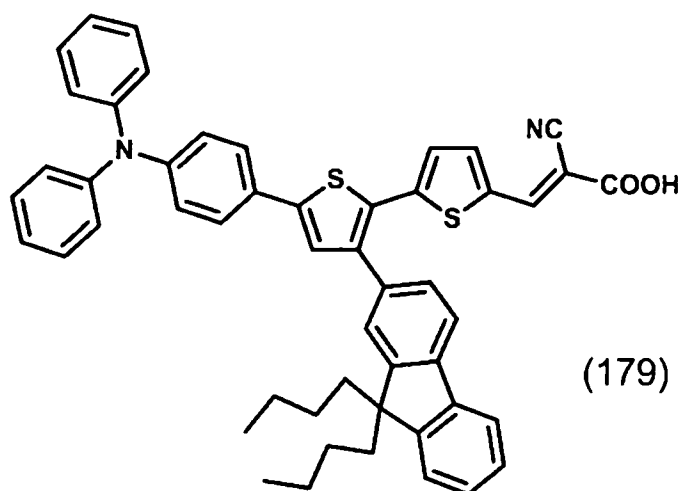
19.如請求項 18 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  爲如請求項 15 中記載之式(3101)～(3114)中任一者所示之基。

20.如請求項 19 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  爲式(3107)、(3108)、(3110)、(3111)、(3113)或(3114)所示之基。

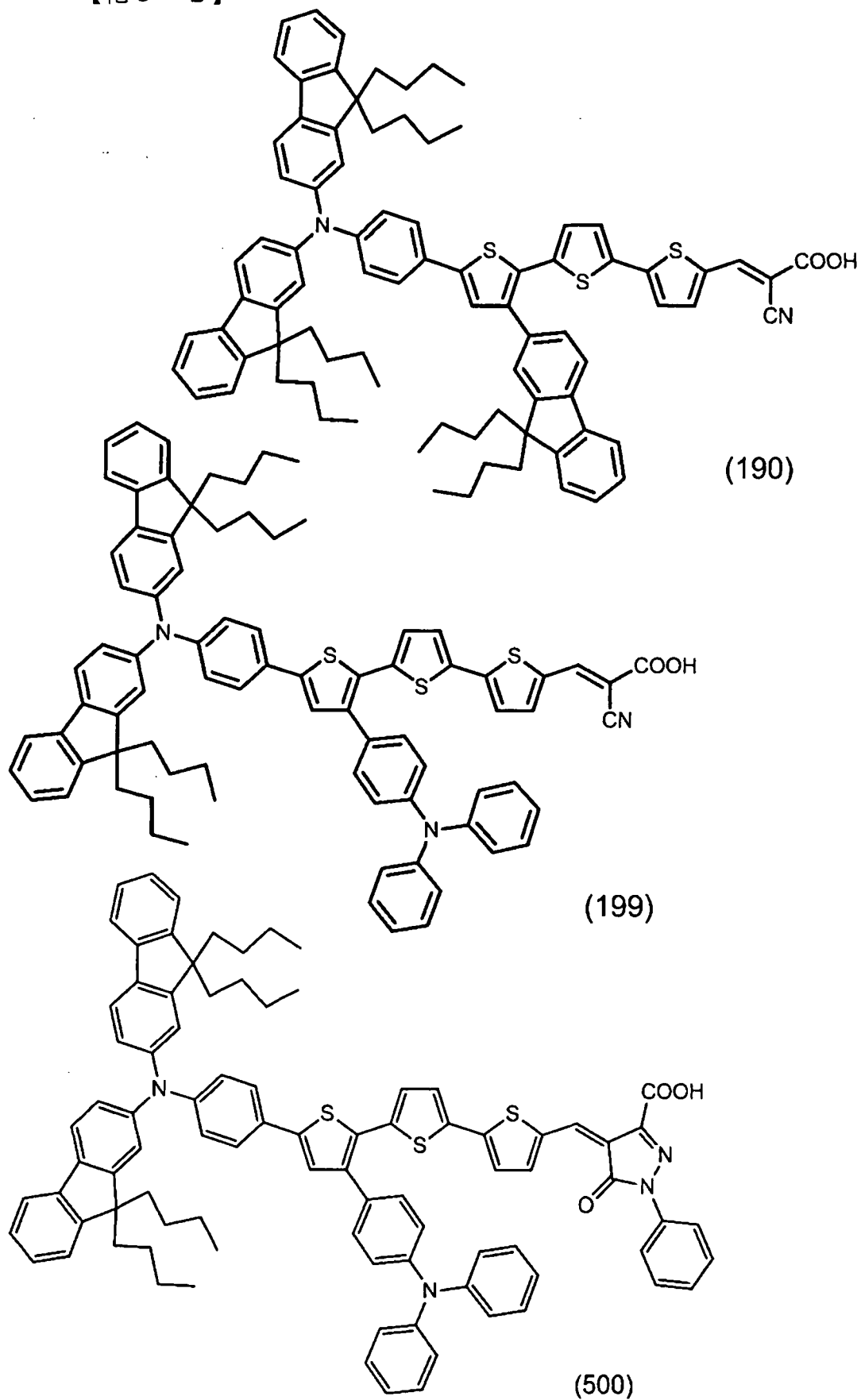
21.如請求項 20 之光電轉換元件，其中式(1)中之  $R_2$  爲式(3107)或(3111)所示之基。

22.如請求項 1 之光電轉換元件，其中式(1)所示之次甲基系色素爲下述式(179)～(500)中之任一者；

【化 5 - 1】



【化 5 - 2】



23. 一種太陽能電池，其係使用如請求項 1 至 22 中任

一項之光電轉換元件。

24.一種如請求項 1 中記載之式(1)所示之次甲基系化合物。