

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月5日(05.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/029771 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) *C09B 23/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/071285
- (22) 国際出願日: 2014年8月12日(12.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-177768 2013年8月29日(29.08.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 秋本 賢作 (AKIMOTO, Kensaku); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 青山 洋平 (AOYAMA, Yohei); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 攪上 健二 (KAKIAGE, Kenji); 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修, 外 (HATORI, Osamu et al.); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感型太陽電池

(57) Abstract: The present invention provides a dye-sensitized solar cell which has high photoelectric conversion efficiency and high durability. The present invention is a dye-sensitized solar cell wherein a working electrode, which comprises a dye-supporting metal oxide electrode that is obtained by loading a metal oxide layer with a dye, and a counter electrode face each other with an electrolyte layer being interposed therebetween. The dye contains a cyanine dye, and an electrolyte in the electrolyte layer contains a cobalt-based electrolyte.

(57) 要約: 本発明は、光電変換効率および耐久性の高い色素増感型太陽電池を提供することにある。本発明は、色素が金属酸化物層に担持された色素担持金属酸化物電極を有する作用電極と対向電極が、電解質層を介して対向している色素増感太陽電池であって、色素がシアニン色素を含有するものであり、電解質層中の電解質が、コバルト系電解質を含有するものである。



WO 2015/029771 A1

明 細 書

発明の名称：色素増感型太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感型太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 色素増感型太陽電池は、一般的に、色素の担体として酸化物半導体を有する電極を有しており、かかる色素が入射した光を吸収して励起され、この励起された色素が電子を担体に注入することにより、光電変換を行う。そして、この種の色素増感型太陽電池は、理論上、有機系太陽電池の中では高いエネルギー変換効率が期待でき、また、従来のシリコン半導体を用いた太陽電池より低価格で製造できるため、コスト的に非常に有利であると考えられている。

[0003] 色素増感型太陽電池の光電変換効率は、発電電流と発電電圧の積によって表される。発電電流を向上させる手法としては、色素の光吸収波長域を広げることや、光吸収波長域の異なる複数の色素を同時に用いることなどが検討されている。色素増感型太陽電池に用いられる色素としては、ルテニウム錯体系色素や、シアニン系色素等の有機色素が広く知られており、中でもシアニン系色素は、比較的安定性が高く、また、容易に合成可能であるため、種々の検討がなされている。

例えば、特許文献1には、酸化物半導体電極に吸着するためのアンカー基としてカルボン酸基を有するシアニン系色素が開示されている。

[0004] 一方、発電電圧を向上させる試みとして、電解質を変更する検討が開示されている。具体的には、低コスト等の理由により一般に用いられているヨウ素系電解質に代えて $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ 、 $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$ 、コバルト系電解質等を用いることが検討され、非特許文献1、2や特許文献2で開示されている。また、特許文献3においては、コバルト系電解質を適用した色素増感型太陽電池に用いる色素の検討が開示されている。

先行技術文献

非特許文献

- [0005] 非特許文献1：J. Phys. Chem. B: Appl. Vol. 105. 2001, 6867-6873
非特許文献2：J. Am. Chem. Soc. 124. 2001, 11215-11222

特許文献

- [0006] 特許文献1：US2008236663A1
特許文献2：特開2005-353289号公報
特許文献3：特開2013-077449号公報

発明の概要

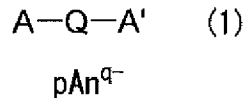
発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、光電変換効率および耐久性の高い色素増感型太陽電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、非ヨウ素系電解質を用いた色素増感型太陽電池に、特定のシアニン色素を担持させた作用電極を用いた場合、上記課題を解決することを知見し、本発明に至ったものである。
- [0009] すなわち本発明は、以下の<1>~<5>を提供するものである。
- [0010] <1>色素が金属酸化物層に担持された色素担持金属酸化物電極を有する作用電極と対向電極が、電解質層を介して対向している色素増感型太陽電池であって、
色素が、シアニン色素を含有するものであり、
電解質層中の電解質が、コバルト系電解質を含有することを特徴とする色素増感型太陽電池。
- [0011] <2>シアニン色素が、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種であることを特徴とする<1>に記載の色素増感型太陽電池。

[化1]



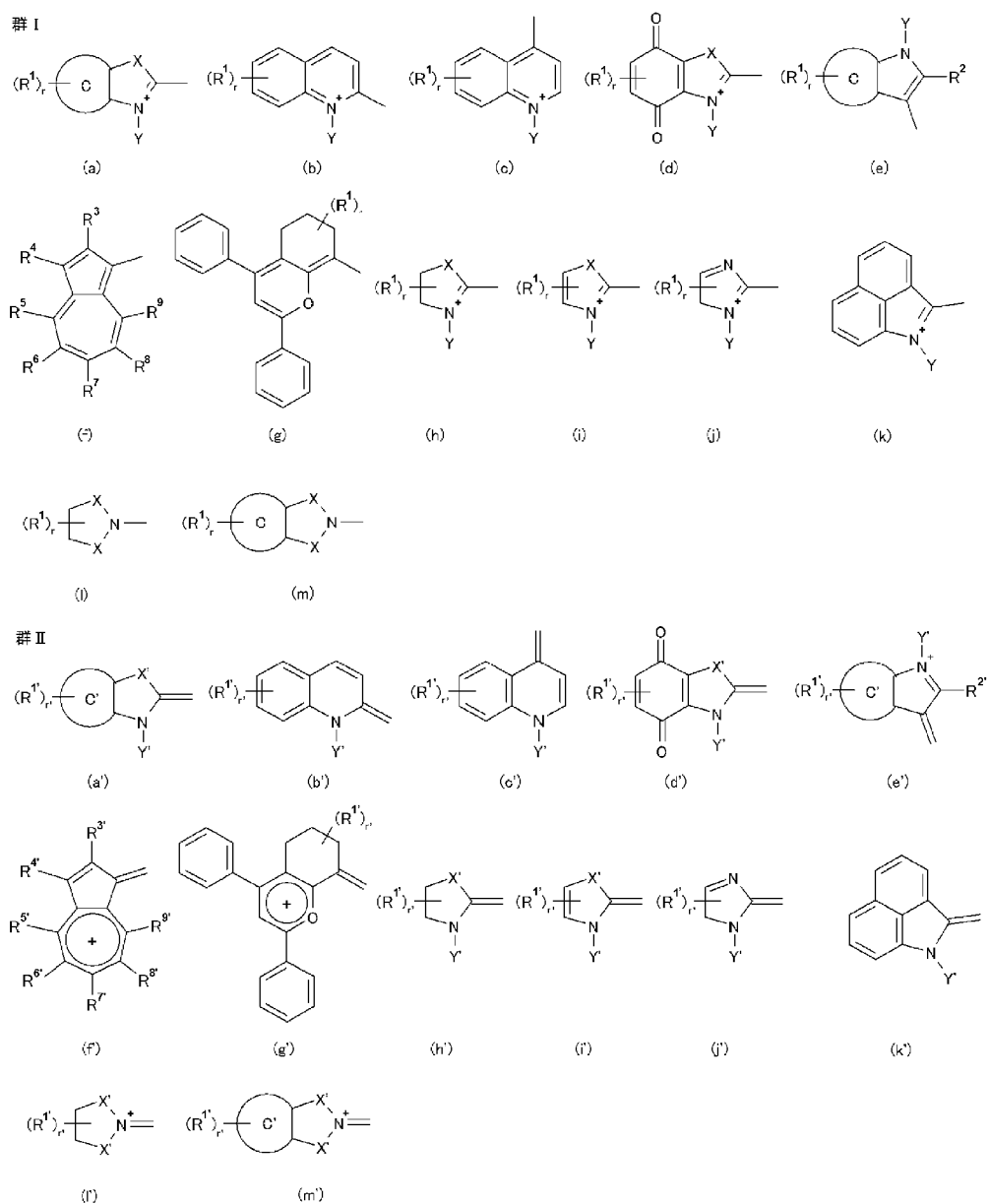
(式中、Aは下記の群Iの(a)～(m)から選ばれる基を表し、A'は下記の群IIの(a')～(m')から選ばれる基を表し、

Qは炭素原子数1～9のメチン鎖を構成し、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、該メチン鎖中の水素原子は水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-\text{NRR}'$ 、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよく、該 $-\text{NRR}'$ 、アリール基、アリールアルキル基およびアルキル基は更に水酸基、ハロゲン原子、シアノ基または NRR' で置換されていてもよく、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{N}=\text{CH}-$ または $-\text{CH}=\text{CH}-$ で中断されてもよく、

RおよびR'は、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基を表し、

A n^{q-} はq価のアニオンを表し、qは1または2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

[化2]



(式中、環Cおよび環C' は、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環またはピリジン環を表し、

R¹およびR^{1'} は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、フェロセニル基、炭素原子数6～30のアリール基、炭素原子数7～30のアリールアルキル基または炭素原子数1～8のアルキル基を表し、

該炭素原子数 6～30 のアリール基、炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基および炭素原子数 1～8 のアルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基またはフェロセニル基で置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されていてもよく、

$R^2 \sim R^9$ および $R^{2'} \sim R^{9'}$ は、 R^1 および $R^{1'}$ と同様の基または水素原子を表し、

X および X' は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-CR^{51}R^{52}-$ 、炭素原子数 3～6 のシクロアルカン-1, 1-ジイル基、 $-NH-$ または NY^2- を表し、

R^{51} および R^{52} は、 R^1 および $R^{1'}$ と同様の基または水素原子を表し、

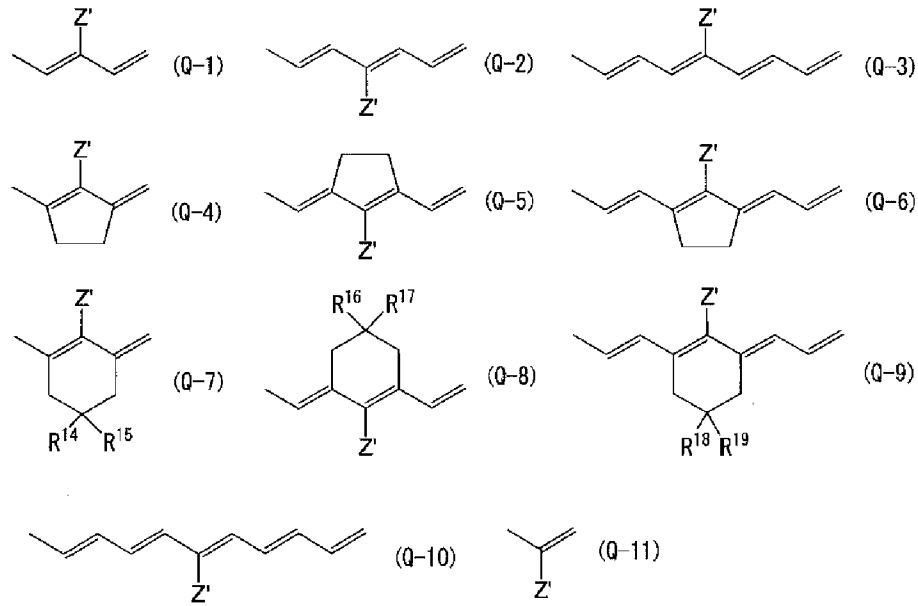
Y 、 Y' および Y^2 は、水素原子、または水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、フェロセニル基、スルホン酸基、リン酸基、 $-SiR^6R^7R^8$ 若しくはニトロ基で置換されてもよい炭素原子数 1～20 のアルキル基、炭素原子数 6～30 のアリール基若しくは炭素原子数 7～30 のアリールアルキル基を表し、

該 Y 、 Y' および Y^2 中のアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基中のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されていてもよく、

r および r' は、0 または (a)～(e)、(g)～(j)、(l)、(m)、(a')～(e')、(g')～(j')、(l') および (m') において置換可能な数を表す。))

[0012] <3> 上記一般式 (1) で表される化合物が、上記 Q が、下記 (Q-1)～(Q-11) の何れかで表わされる化合物である <2> に記載の色素増感型太陽電池。

[化3]



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} および Z' は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基を表し、該 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基およびアルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基または NRR' で置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されていてもよく、

R および R' は、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基を表す。)

[0013] <4>上記一般式(1)で表される化合物が、上記(a)~(e)、(h)~(m)、(a')~(e')または(h')~(m')から選ばれる基を1または2有する化合物であることを特徴とする<2>又は<3>に記載の色素増感型太陽電池。

[0014] <5>上記一般式(1)で表される化合物が、Aが上記(a)または(h)~(k)から選ばれる基であり、

A'が上記(a')または(h')~(k')から選ばれる基であり、

Qが炭素原子数1、3、5または7のメチン鎖を構成し、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、該メチン鎖中の水素原子は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよく、該 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基およびアルキル基は更に水酸基、ハロゲン原子、シアノ基または NRR' で置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されてもよく、RおよびR'は、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基を表す基である化合物であることを特徴とする<2>~<4>のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、吸収波長領域が広く、且つ、金属酸化物層への吸着性（密着性）に優れるのみならず、エネルギー移動効率にも優れる色素増感型太陽電池が実現される。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の色素増感型太陽電池の一例の断面構成を示す模式図である。
[図2]図1に示した本発明の色素増感型太陽電池の主要部の拡大図である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[0018] 本発明の色素増感型太陽電池の構成は、ヨウ素／ヨウ化物イオン以外の電解質を用い、且つ増感色素にシアニン化合物を用いる点以外は、従来の色素増感型太陽電池と同様とすることができる。以下、本発明の色素増感型太陽電池の代表的な構成例について、図1および図2を参照して説明する。

[0019] 図1は、本発明の色素増感型太陽電池の一例の断面構成を模式的に表すものであり、図2は、図1に示した色素増感型太陽電池の主要部を抜粋して表すものである。この色素増感型太陽電池は、作用電極10と対向電極20とが電解質含有層30を介して対向配置されたものであり、作用電極10および対向電極20のうちの少なくとも一方は、光透過性を有する電極である。

[0020] 作用電極10は、例えば、導電性基板11と、その一方の面（対向電極20の側の面）に設けられた金属酸化物半導体層12と、金属酸化物半導体層12に担持された色素13とを有している。本発明の色素増感型太陽電池においては、色素13が、シアニン色素の少なくとも1種を含有するものであり、電解質含有層30に含まれる電解質が、キノン／ヒドロキノン系電解質、 $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ 、 $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$ 、コバルト系電解質、およびニトロキシラジカル化合物系電解質から少なくとも1種選ばれる電解質を含有するものである。図1に示す例では、色素13の担体である金属酸化物半導体層12と、これに担持された色素13とからなる複合体（担持体）が、本発明における色素担持金属酸化物電極に該当する。

作用電極10は、外部回路に対して、負極として機能するものである。導電性基板11は、例えば、絶縁性の基板11Aの表面に導電層11Bを設けたものである。

[0021] 基板11Aの材料としては、例えば、ガラス、プラスチック等の絶縁性材料が挙げられる。プラスチックは、例えば透明ポリマーフィルムの形態で用いられ、透明ポリマーフィルムを形成するプラスチックとしては、例えば、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAR）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、環状ポリオレフィンあるいはブロム化フェノキシ等が挙げられる。

[0022] 導電層11Bとしては、例えば、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物（ITO）あるいは酸化スズにフッ素をドーパしたもの（FTO：F-SnO₂）等を含む導電性金属酸化物薄膜や、金（Au）、銀（Ag）あるいは白金（Pt）等を含む金属薄膜および金属メッシュ、導電性高分子等で形成されたもの等が挙げられる。

[0023] なお、導電性基板11は、例えば、導電性を有する材料によって単層構造

となるように構成されていてもよく、その場合、導電性基板 11 の材料としては、例えば、酸化インジウム、酸化スズ、インジウムスズ複合酸化物あるいは酸化スズにフッ素をドーピングしたもの等の導電性金属酸化物や、金、銀あるいは白金等の金属や、導電性高分子等が挙げられる。

[0024] 金属酸化物半導体層 12 は、色素 13 を担持する担体であり、例えば、図 2 に示したように多孔質構造を有している。金属酸化物半導体層 12 は、緻密層 12A と多孔質層 12B とから形成されている。緻密層 12A は、導電性基板 11 との界面において形成され、緻密で空隙の少ないものであることが好ましく、膜状であることがより好ましい。多孔質層 12B は、電解質含有層 30 と接する表面において形成され、空隙が多く、表面積の大きな構造であることが好ましく、特に、多孔質の微粒子が付着している構造であることがより好ましい。なお、金属酸化物半導体層 12 は、例えば、膜状の単層構造となるように形成されていてもよい。本発明において、担持とは、色素 13 が、多孔質層 12B と化学的、物理的または電氣的に結合または吸着している状態である。

[0025] 金属酸化物半導体層 12 に含まれる材料（金属酸化物半導体材料）としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化タンタル、酸化バナジウム、酸化イットリウム、酸化アルミニウムあるいは酸化マグネシウム等が挙げられる。中でも、金属酸化物半導体材料としては、高い変換効率が得られるため、酸化チタンおよび酸化亜鉛が好ましい。また、これらの金属酸化物半導体材料は、いずれか 1 種を単独で用いてもよいが、2 種以上を複合（混合、混晶、固溶体、表面被覆等）させて用いてもよく、例えば、酸化チタンおよび酸化亜鉛等の組み合わせで使用することもできる。

[0026] 多孔質構造を有する金属酸化物半導体層 12 の形成方法としては、例えば、電解析出法や、塗布法や、焼成法等が挙げられる。電解析出法により金属酸化物半導体層 12 を形成する場合には、金属酸化物半導体材料の微粒子を含む電解浴液中において、導電性基板 11 の導電層 11B 上にその微粒子を

付着させると共に金属酸化物半導体材料を析出させる。塗布法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成する場合には、金属酸化物半導体材料の微粒子を分散させた分散液（金属酸化物スラリー）を導電性基板 1 1 の上に塗布したのち、分散液中の分散媒を除去するために乾燥させる。焼結法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成する場合には、塗布法と同様にして金属酸化物スラリーを導電性基板 1 1 の上に塗布、乾燥したのち、焼成する。中でも、電解析出法あるいは塗布法により金属酸化物半導体層 1 2 を形成すれば、基板 1 1 A として耐熱性が低いプラスチック材料やポリマーフィルム材料を用いることができるため、フレキシブル性の高い電極を作製することができる。

[0027] また、金属酸化物半導体層 1 2 は、有機塩基、尿素誘導体、環状糖鎖を用いて処理してもよい。有機塩基としては、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン、4-*t*-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン、キノリン、ピペリジン、アミジン等の有機塩基が挙げられる。該処理は、下記で説明する色素 1 3 を吸着させる前でも後でもよい。処理方法としては浸漬処理が挙げられ、処理剤が固体の場合、有機溶媒に溶解した上で浸漬処理すればよい。

[0028] 色素 1 3 は、金属酸化物半導体層 1 2 に対して、例えば吸着しており、光を吸収して励起されることにより、電子を金属酸化物半導体層 1 2 へ注入することが可能な 1 種あるいは 2 種以上の色素（増感色素）を含んでいる。本発明の色素増感太陽電池において、シアニン色素を少なくとも 1 種含むものが色素 1 3 に該当するものである。

[0029] 色素 1 3 は、シアニン色素を少なくとも 1 種含んでいればよく、本発明の効果を損なわない範囲でその他の色素を含んでいてもよい。

[0030] 色素 1 3 に用いるシアニン色素としては、特に限定されるものではないが、上記一般式（1）で表されるシアニン色素の少なくとも 1 種を好ましく用いることができる。

[0031] 上記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^9$ および $R^{1'} \sim R^{9'}$ 並びに X および X' 中の R^{51} および R^{52} で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨ

ウ素が挙げられ、炭素原子数6～30のアリール基としては、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-iso-プロピルフェニル、4-iso-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-iso-ブチルフェニル、4-tert-ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ-tert-ブチルフェニル、2,5-ジ-tert-ブチルフェニル、2,6-ジ-tert-ブチルフェニル、2,4-ジ-tert-ペンチルフェニル、2,5-ジ-tert-アミルフェニル、2,5-ジ-tert-オクチルフェニル、2,4-ジクミルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、(1,1'-ビフェニル)-4-イル、2,4,5-トリメチルフェニル、フェロセニル等が挙げられ、

炭素原子数7～30のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル、フェロセニルメチル、フェロセニルプロピル等が挙げられ、

炭素原子数1～8のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、iso-プロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、iso-ブチル、アミル、iso-アミル、tert-アミル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、iso-ヘプチル、tert-ヘプチル、1-オクチル、iso-オクチル、tert-オクチル等が挙げられる。

上記炭素原子数6～30のアリール基、炭素原子数7～30のアリールアルキル基および炭素原子数1～8のアルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、アミノ基、

アミド基またはフェロセニル基で、置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または二重結合で中断されてもよく、これらの置換および中断の数および位置は任意である。なお、特に断りのない限り、本明細書に記載の各種の基の炭素原子数には、該基を置換又は中断する基の炭素原子数は含まれない。

例えば、上記炭素原子数1～8のアルキル基がハロゲン原子で置換された基としては、例えば、クロロメチル、ジクロロメチル、トリクロロメチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル、ノナフルオロブチル等が挙げられ、

上記炭素原子数1～8のアルキル基が $-O-$ で中断された基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、*i*s*o*-プロピルオキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、*i*s*o*-ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等のアルコキシ基や、2-メトキシエチル、2-(2-メトキシ)エトキシエチル、2-エトキシエチル、2-ブトキシエチル、4-メトキシブチル、3-メトキシブチル等のアルコキシアルキル基等が挙げられ、

上記炭素原子数1～8のアルキル基がハロゲン原子で置換され、且つ $-O-$ で中断された基としては、例えば、クロロメチルオキシ、ジクロロメチルオキシ、トリクロロメチルオキシ、フルオロメチルオキシ、ジフルオロメチルオキシ、トリフルオロメチルオキシ、ノナフルオロブチルオキシ等が挙げられる。

[0032] 上記一般式(1)において、XおよびX'で表される炭素原子数3～6のシクロアルカン-1, 1-ジイル基としては、シクロプロパン-1, 1-ジイル、シクロブタン-1, 1-ジイル、2, 4-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、3, 3-ジメチルシクロブタン-1, 1-ジイル、シクロペンタン-1, 1-ジイル、シクロヘキサン-1, 1-ジイル等が挙げられる。

[0033] 上記一般式(1)において、Y、Y'およびY²で表されるハロゲン原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~30のアリール基および炭素原子数7~30のアリールアルキル基としては、上記R¹等の説明で例示した基が挙げられ、これらの置換基中の水素原子は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、フェロセニル基、スルホン酸基、リン酸基、-SiR⁶R⁷R⁸またはニトロ基で任意の数で置換されてもよい。

また、これらのY、Y'、Y²中のアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基中のメチレン基は、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH-または-CH=CH-で中断されてもよい。例えば、メチル、エチル、プロピル、*iso*-プロピル、ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*iso*-ブチル、アミル、*iso*-アミル、*tert*-アミル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、*iso*-ヘプチル、*tert*-ヘプチル、1-オクチル、*iso*-オクチル、*tert*-オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、*iso*-ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシル等のアルキル基;フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-*iso*-プロピルフェニル、4-*iso*-プロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-*iso*-ブチルフェニル、4-*tert*-ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアリルフェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル、シクロヘキシルフェニル等のアリール基;ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメ

チル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等のアリールアルキル基等が、エーテル結合、チオエーテル結合等で中断されたもの、例えば、2-メトキシエチル、3-メトキシプロピル、4-メトキシブチル、2-ブトキシエチル、メトキシエトキシエチル、メトキシエトキシエトキシエチル、3-メトキシブチル、2-フェノキシエチル、3-フェノキシプロピル、2-メチルチオエチル、2-フェニルチオエチル等が挙げられる。

[0034] 上記一般式(1)における $A n^{\ominus}$ で表されるアニオンとしては、例えば、有機スルホン酸アニオンが挙げられる。有機スルホン酸アニオンとは、有機基を有するスルホン酸アニオンであり、該有機基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、シクロヘキシル等のアルキル基；フェニル、ナフチル等のアリール基、チエニル、ピロリル等の複素環基等が挙げられる。

上記アルキル基、アリール基および複素環基は、ハロゲン原子、カルボン酸基、水酸基、アルキル基、アルコキシ基等で置換されていてもよい。また、上記有機スルホン酸アニオンは、一価でも二価でも三価でもよい。

一価の有機スルホン酸アニオンとしては、メタンスルホン酸アニオン、ドデシルスルホン酸アニオン、ベンゼンスルホン酸アニオン、トルエンスルホン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、ナフタレンスルホン酸アニオン、ジフェニルアミン-4-スルホン酸アニオン、2-アミノ-4-メチル-5-クロロベンゼンスルホン酸アニオン、2-アミノ-5-ニトロベンゼンスルホン酸アニオン、特開平10-235999号公報、特開平10-337959号公報、特開平11-102088号公報、特開2000-108510号公報、特開2000-168223号公報、特開2001-209969号公報、特開2001-322354号公報、特開2006-248180号公報、特開2006-297907号公報、特開平8-253705号公報、特表2004-503379号公報、特開2005-336150号公報、国際公開2006/28006号公報等に記載されたスルホン酸アニオン等の有機スルホン酸アニオン等が挙げられ、二価の有機スルホン酸アニオンとしては、例えば、ベンゼンジスルホン酸アニオン、

ナフタレンジスルホン酸アニオン、ナフタレン-1, 5-ジスルホン酸アニオン、9, 10-ジエトキシアントラセン-2, 6-スルホン酸アニオン、ジフルオロメタンスルホン酸アニオン、テトラフルオロエタンジスルホン酸アニオン等が挙げられ、三価の有機スルホン酸アニオンとしては、ナフタレン-1, 3, 6-トリスルホン酸アニオン、トリフルオロエタントリスルホン酸アニオン等が挙げられる。

この他、一価のアニオンとしては、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオン、フッ素アニオン等のハロゲンアニオン；過塩素酸アニオン、塩素酸アニオン、チオシアン酸アニオン、六フッ化リン酸アニオン、六フッ化アンチモンアニオン、四フッ化ホウ素アニオン、硝酸アニオン、テトラシアノホウ素アニオン等の無機系アニオン；オクチルリン酸アニオン、ドデシルリン酸アニオン、オクタデシルリン酸アニオン、フェニルリン酸アニオン、ノニルフェニルリン酸アニオン、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)ホスホン酸アニオン等の有機リン酸系アニオン；ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸アニオン、ビスパーフルオロブタンスルホニルイミドアニオン、パーフルオロ-4-エチルシクロヘキサンスルホネートアニオン、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ホウ酸アニオン、トリス(フルオロアルキルスルホニル)カルボアニオン、ジベンゾイル酒石酸アニオン等が挙げられる。

[0035] 上記一般式(1)におけるQで表わされる炭素原子数1~9のメチン鎖を構成し、鎖中に環構造を含んでもよい連結基としては、上記(Q-1)~(Q-11)の何れかで表される基が、上記一般式(1)で表される化合物の製造が容易であるため好ましい。炭素原子数1~9のメチン鎖における炭素原子数には、メチン鎖またはメチン鎖中に含まれる環構造をさらに置換する基の炭素原子(例えば、連結基(Q-1)~(Q-11)における両末端の炭素原子、Z'またはR¹⁴~R¹⁹が炭素原子を含む場合はその炭素原子)を含まない。また、製造が容易であり、吸収波長が好適なことから、Qが上記(Q-1)、(Q-2)、(Q-6)又は(Q-9)で表される基である化合物が

好ましい。

[0036] 上記 R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹および Z' で表わされるハロゲン原子、アリアル基、アリアルアルキルまたはアルキル基としては、R¹等の説明で例示したものが挙げられ、R および R' で表されるアリアル基、アリアルアルキル基またはアルキル基としては R¹等の説明で例示したものが挙げられる。

[0037] また、上記一般式 (1) で表される化合物の中でも、上記 (a) ~ (e)、(h) ~ (m)、(a') ~ (e') または (h') ~ (m') から選ばれる基を 1 または 2 有する化合物が好ましい。

[0038] 更に、A が上記 (a) または (h) ~ (k) から選ばれる基であり、A' が上記 (a') または (h') ~ (k') から選ばれる基であり、Q が炭素原子数 1、3、5 または 7 のメチン鎖を構成し、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、該メチン鎖中の水素原子は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、-NRR'、アリアル基、アリアルアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよく、該-NRR'、アリアル基、アリアルアルキル基およびアルキル基は更に水酸基、ハロゲン原子、シアノ基または NRR' で置換されていてもよく、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH- または -CH=CH- で中断されてもよく、R および R' は、アリアル基、アリアルアルキル基またはアルキル基を表す基である化合物がより好ましい。

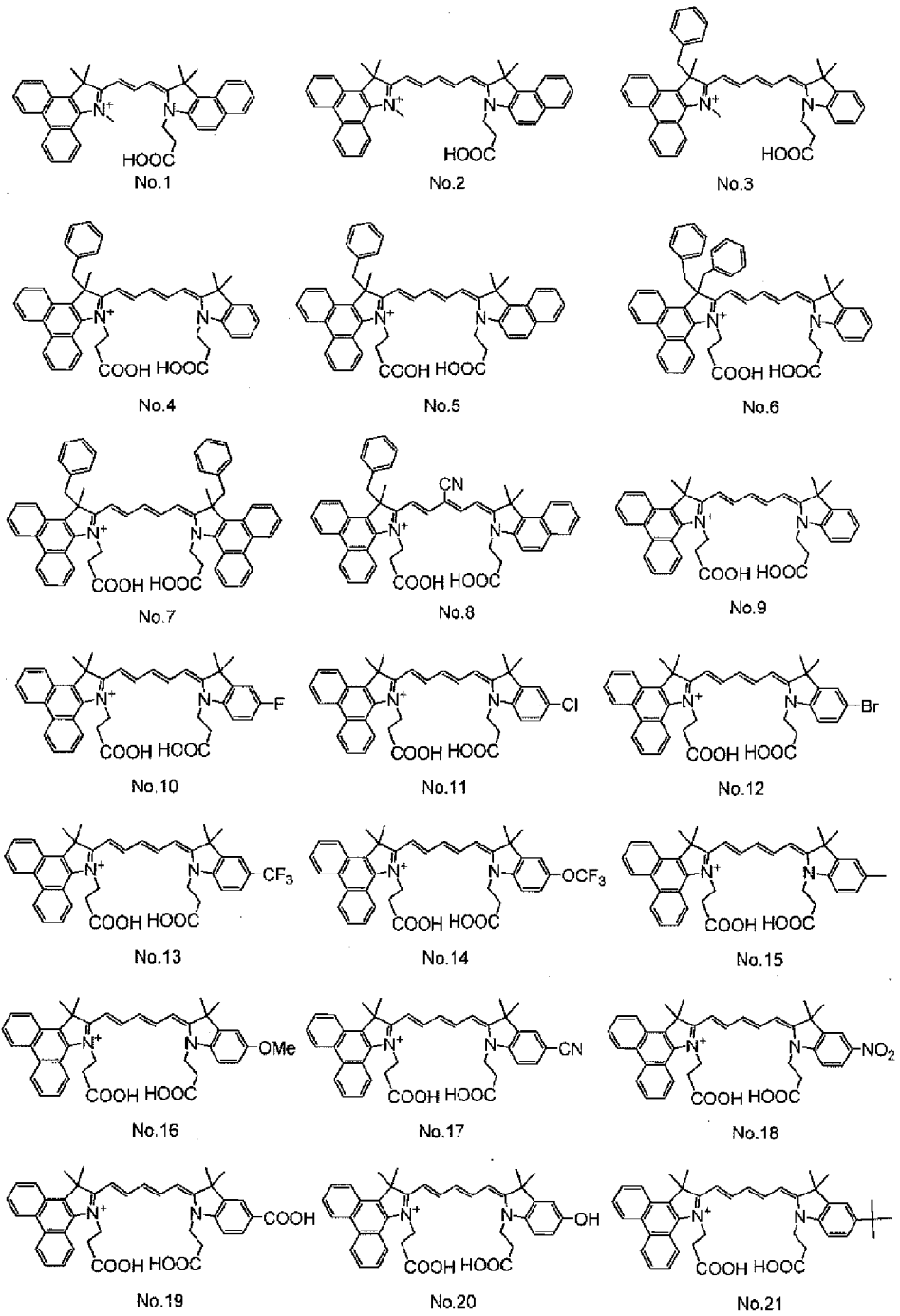
[0039] Y、Y' および Y² が表す基が、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基若しくは SiR⁶R⁷R⁸ で置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 30 のアリアル基若しくは炭素原子数 7 ~ 30 のアリアルアルキル基である化合物は担体への吸着性が高いため好ましい。特に、Y 及び / または Y' が表す基が 1 又は 2 以上のカルボン酸基で置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 30 のアリアル基、若しくは炭素原子数 7 ~ 30 のアリアルアルキル基である化合物が好ましく、とりわけ 1 又は 2 以上のカ

ルボン酸基で置換された炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基である化合物が好ましく、特に 1 又は 2 以上のカルボン酸基で置換された炭素原子数 1 ~ 5 のアルキル基が好ましい。

[0040] 上記一般式 (1) で表される化合物のカチオンの具体例としては、以下の No. 1 ~ 97 が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、例えば、特開 2008-274230 号公報、特開 2010-157373 号公報、国際公開 WO 2010/038589 号などに記載のシアニン色素が好適に用いられる。尚、式中 Me はメチル基、Et はエチル基、Ph はフェニル基を表す。

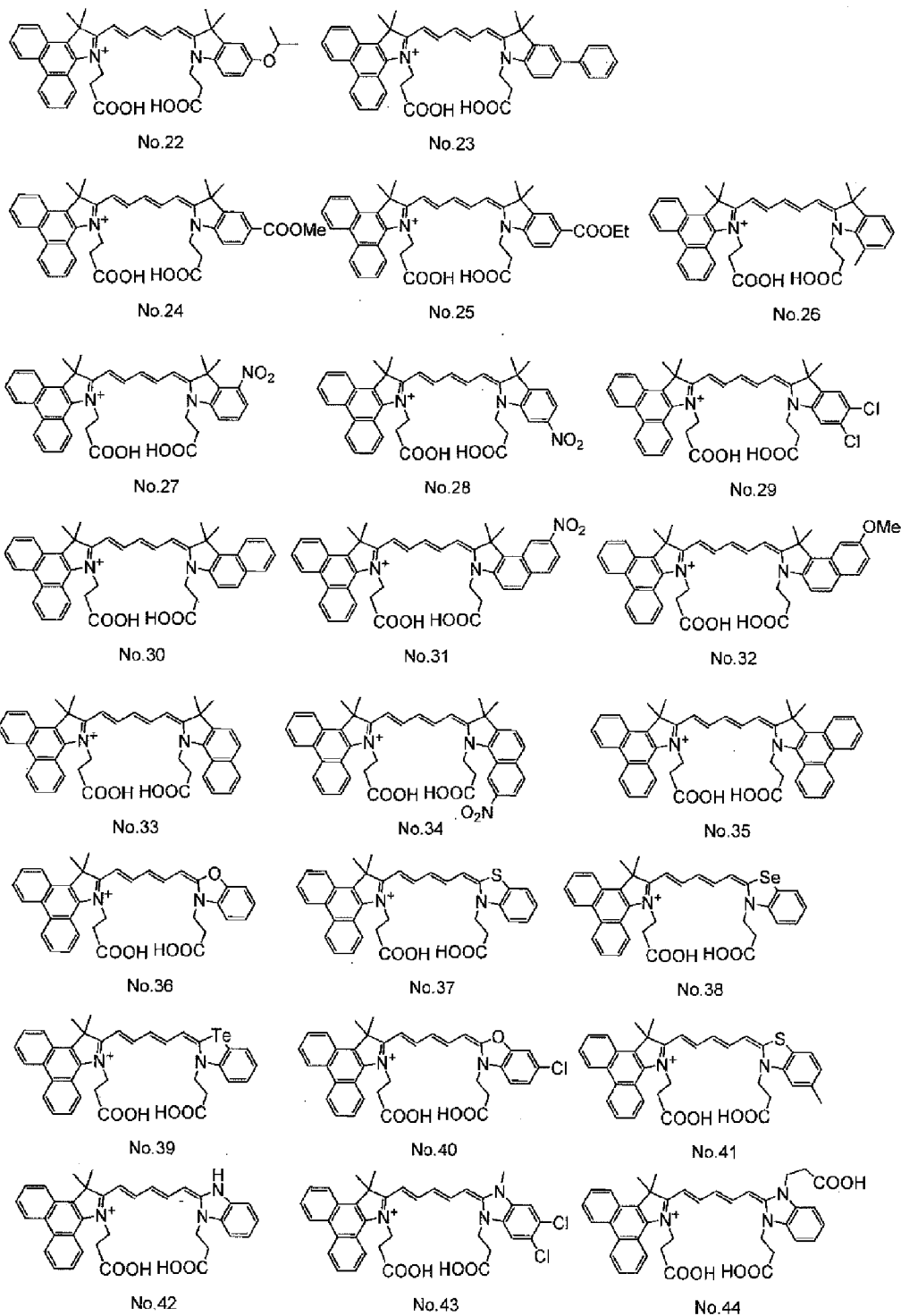
[0041]

[化4]



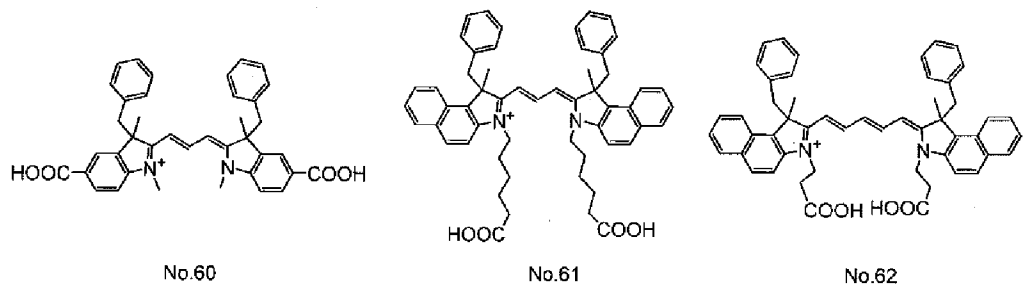
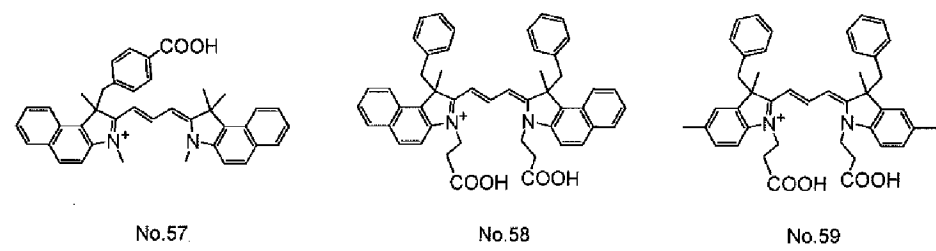
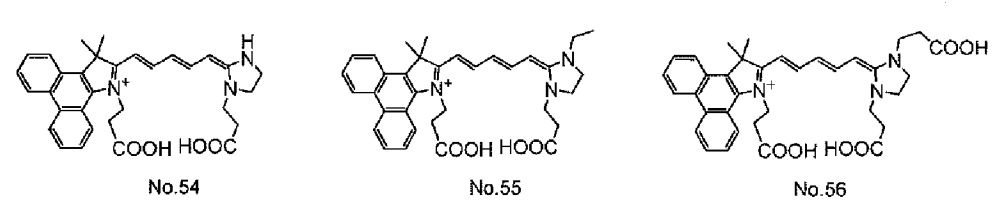
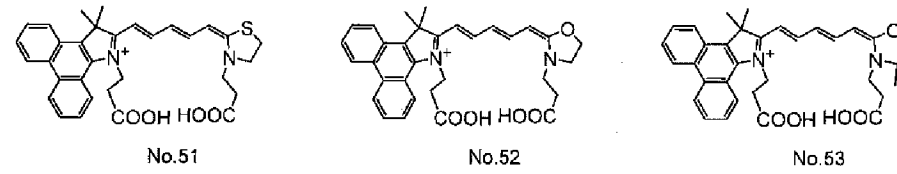
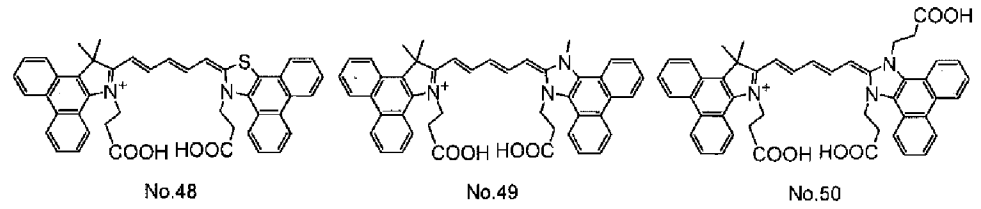
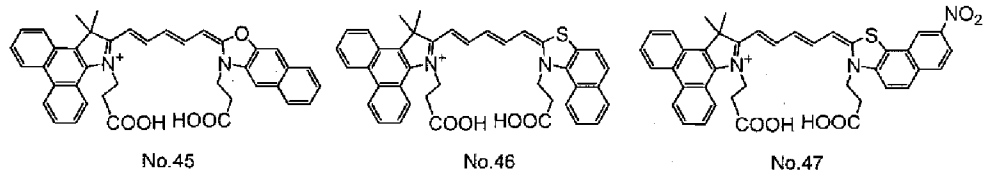
[0042]

[化4A]



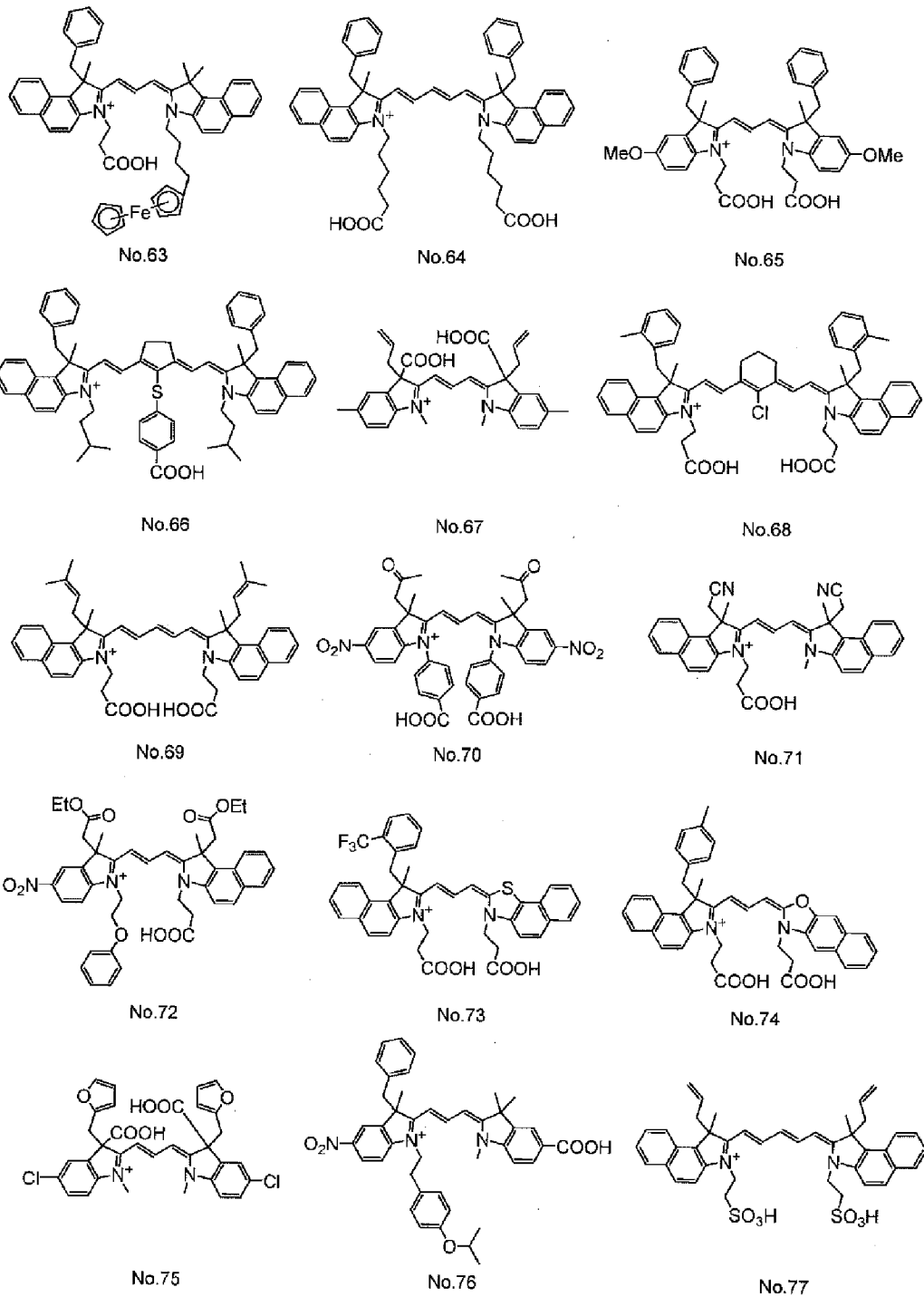
[0043]

[化4B]



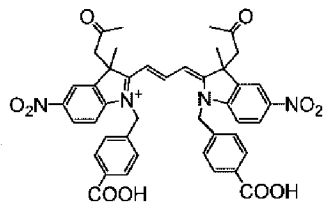
[0044]

[化4C]

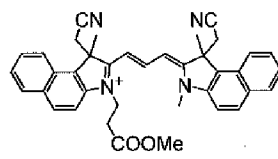


[0045]

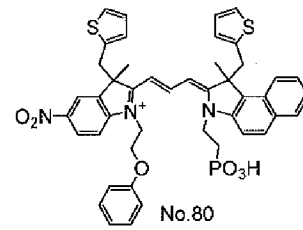
[化4D]



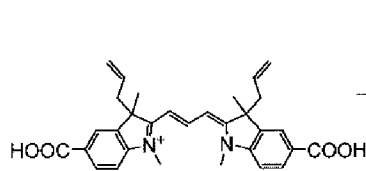
No.78



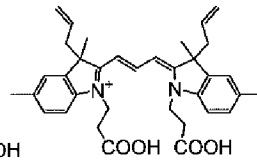
No.79



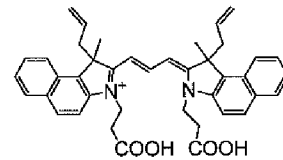
No.80



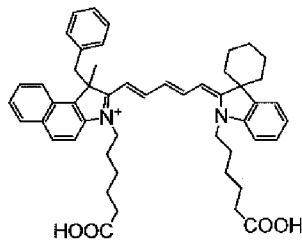
No.81



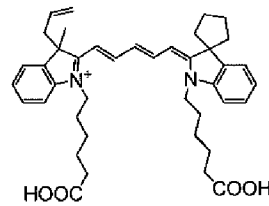
No.82



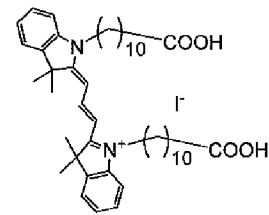
No.83



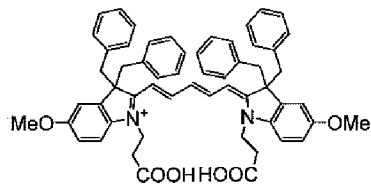
No.84



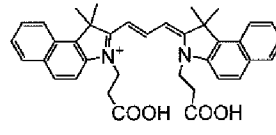
No.85



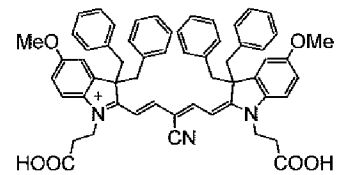
No.86



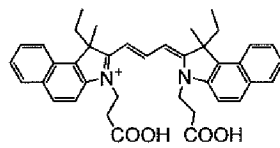
No.87



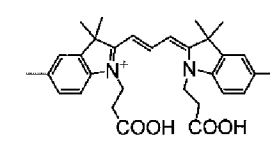
No.88



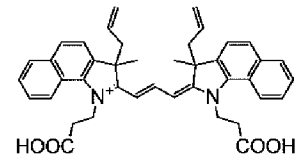
No.89



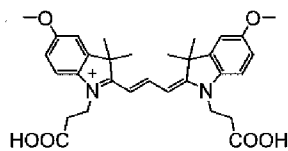
No.90



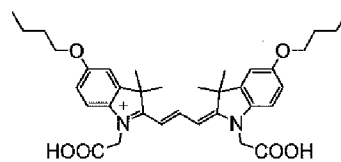
No.91



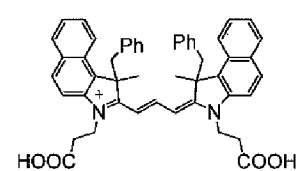
No.92



No.93



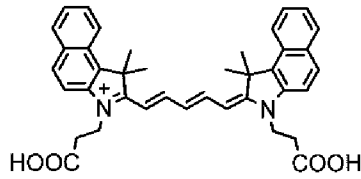
No.94



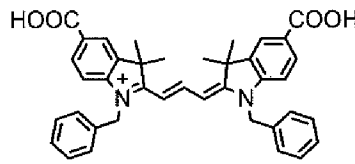
No.95

[0046]

[化4E]



No.96



No.97

[0047] 上記一般式（1）で表される化合物以外に色素13として用いることができる化合物としては、上記一般式（1）以外の色素化合物（以下、他の有機色素という）および有機金属錯体化合物が挙げられ、好ましくは金属酸化物半導体層12（担体）に吸着できる基を有する色素が好ましい。金属酸化物半導体層12（担体）に吸着できる基としては、上記のカルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、 $SiR^6R^7R^8$ 等が挙げられる。

[0048] 他の有機色素としては、エオシンY、ジプロモフルオレセイン、フルオレセイン、ローダミンB、ピロガロール、ジクロロフルオレセイン、エリスロシンB（エリスロシンは登録商標）、フルオレシン、マーキュロクロム、メロシアニンジスアゾ系色素、トリスアゾ系色素、アントラキノン系色素、多環キノン系色素、インジゴ系色素、ジフェニルメタン系色素、トリメチルメタン系色素、キノリン系色素、ベンゾフェノン系色素、ナフトキノン系色素、ペリレン系色素、フルオレノン系色素、スクワリリウム系色素、アズレニウム系色素、ペリノン系色素、キナクリドン系色素、無金属フタロシアニン系色素、無金属ポルフィリン系色素または無金属アザポルフィリン系色素等が挙げられる。

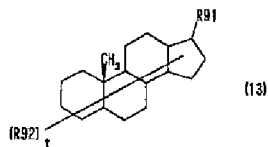
有機金属錯体化合物としては、芳香族複素環内にある窒素アニオンと金属カチオンとで形成されるイオン性の配位結合と、窒素原子またはカルコゲン原子と金属カチオンとの間に形成される非イオン性配位結合の両方を有する有機金属錯体化合物や、酸素アニオンまたは硫黄アニオンと金属カチオンとで形成されるイオン性の配位結合と、窒素原子またはカルコゲン原子と金属

カチオンとの間に形成される非イオン性配位結合の両方を有する有機金属錯体化合物等が挙げられる。具体的には、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、鉄フタロシアニン等の金属フタロシアニン系色素、金属ナフタロシアニン系色素、金属ポルフィリン系色素、金属アザポルフィリン系色素ならびにルテニウム、鉄、オスミウムを用いたビピリジル金属錯体、ターピリジル金属錯体、フェナントロリン金属錯体、ビスンコニン酸金属錯体、アゾ金属錯体あるいはキノリノール金属錯体等のルテニウム錯体等が挙げられる。

[0049] 本発明で用いる色素13において、シアニン色素の割合は通常10質量%以上で用いられ、好ましくは30質量%以上であり、さらに好ましくは40質量%以上である。

[0050] また、色素13は、上記した色素の他に、1種あるいは2種以上の添加剤を含んでいてもよい。この添加剤としては、例えば、色素中の化合物の会合を抑制する会合抑制剤が挙げられ、具体的には、化学式(13)で表されるコール酸系化合物等である。これらは単独で用いてもよいし、複数種を混合して用いてもよい。

[0051] [化5]



(式中、R91は酸性基またはアルコキシシリル基を有するアルキル基である。R92は化学式中のステロイド骨格を構成する炭素原子の何れかに結合する基を表し、水酸基、ハロゲン基、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、複素環基、アシル基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、オキソ基、酸性基あるいはアルコキシシリル基またはそれらの誘導体であり、それらは同一であってもよいし異なってもよい。tは1以上5以下の整数である。化学式中のステロイド骨格を構成する炭素原子と炭素原子との間の結合

は、単結合であってもよいし、二重結合であってもよい。)

[0052] 対向電極20は、例えば、導電性基板21に導電層22が設けられたものであり、外部回路に対して正極として機能するものである。導電性基板21の材料としては、例えば、作用電極10の導電性基板11の基板11Aの材料と同様のものが挙げられる。導電層22は、1種あるいは2種以上の導電材と、必要に応じて結着材を含んで構成されている。導電層22に用いられる導電材としては、例えば、白金、金、銀、銅(Cu)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、アルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)あるいはインジウム(In)等の金属、炭素(C)、または導電性高分子等が挙げられる。また、導電層22に用いられる結着材としては、例えば、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、セルロース、メラミン樹脂、フロロエラストマーまたはポリイミド樹脂等が挙げられる。なお、対向電極20は、例えば、導電層22の単層構造であってもよい。

[0053] 本発明に用いられる電解質含有層30は、コバルト系の酸化還元対を有するレドックス電解質を含んで構成されている。コバルト系の酸化還元対としては、2価と3価のコバルト錯体の組み合わせが挙げられる。

[0054] 上記の2価と3価のコバルト錯体の組み合わせとしては、下記一般式(2)で表される化合物が挙げられる。

[化5A]

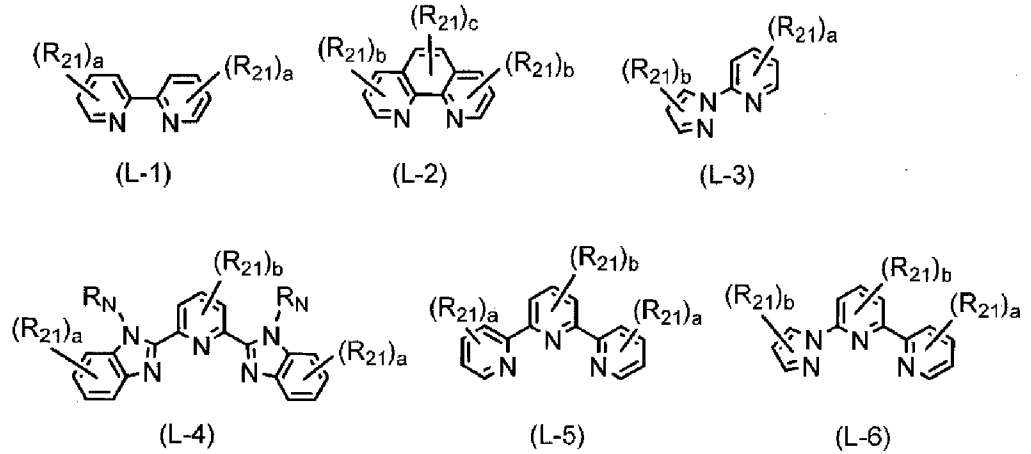


(式中、Lは単座～3座の配位子を表し、n1は2～6の整数を表し、Xは電荷を中和させるの対イオンが必要な場合の対イオンを表し、n2は電荷を中性に保つ係数を表す。)

[0055] 上記一般式(2)におけるLが表す単座～3座の配位子としては特に限定されず、公知のものが用いられるが、好ましくは、下記一般式(L-1)～(L-6)の何れかで表される2座又は3座の配位子を少なくとも一つ有し

ている。更に好ましくは、Lは、一般式(L-1)～(L-6)で表される2座又は3座の配位子から選ばれる何れか1種又は2種以上であり、特に好ましくは(L-1)、(L-2)又は(L-4)である。その他、Lが表す公知の配位子としては、ハロゲン原子等が挙げられる。

[0056] [化5B]



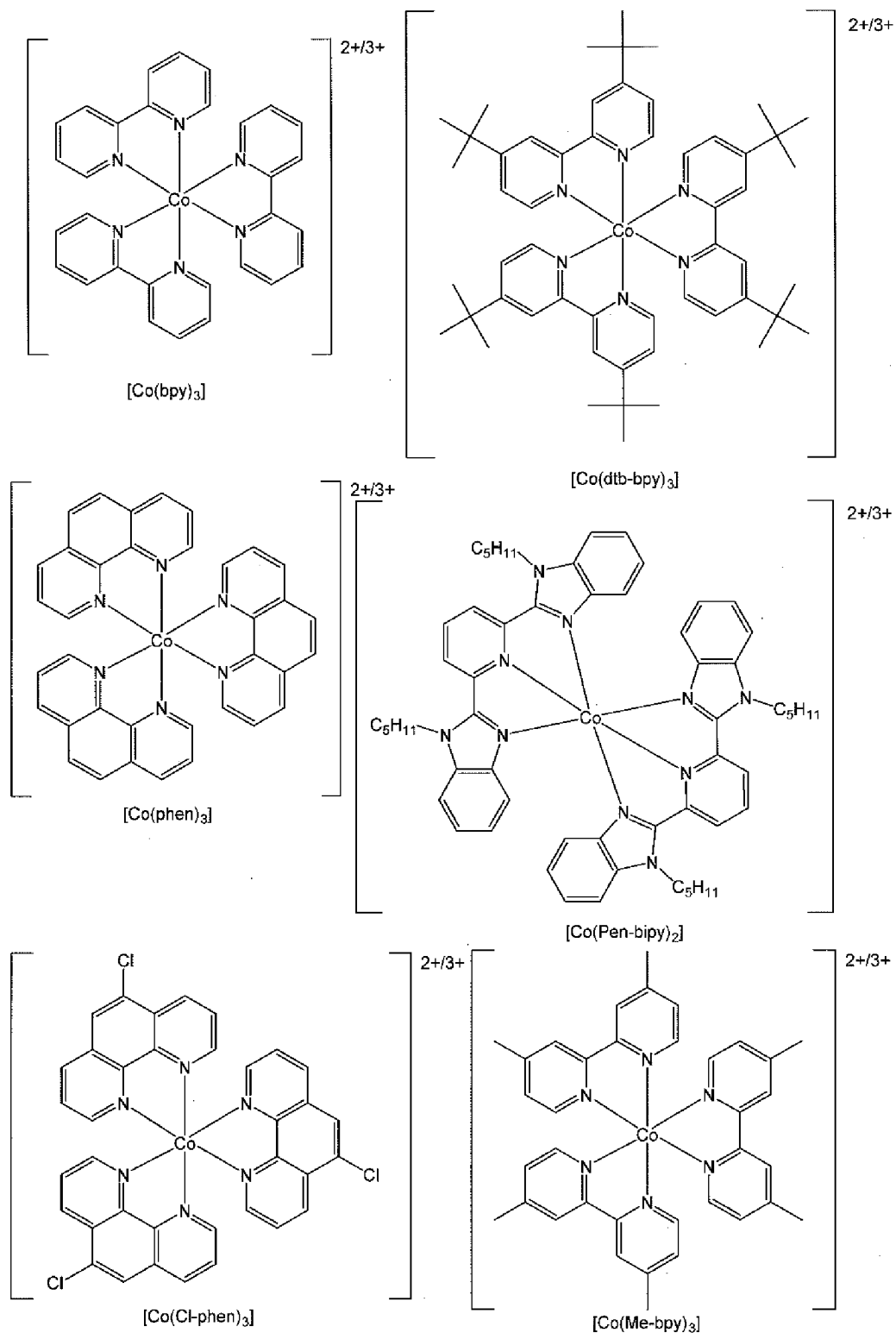
(式中、 R_{21} は、上記 R^1 と同様の基を表し、 R_N は、上記 Y と同様の基を表し、 a は0～4の整数を表し、 b は0～3の整数を表し、 c は0～2の整数を表す。)

[0057] 上記一般式(2)における X は、電荷を中和させるものであり、正のイオンであっても負のイオンであってもよい。正のイオンである場合、アンモニウムイオン、アルカリ金属イオン、プロトンなどが挙げられ、負のイオンである場合、上述の A_n と同様の基が挙げられる。本発明の色素増感型太陽電池に用いる場合において、上記一般式(2)における X は、負のイオンであることが好ましく、シアニン色素のアニオンと同一のアニオンであることがより好ましい。

[0058] 2価と3価のコバルト錯体の組み合わせにおいて、2価のコバルト錯体と3価のコバルト錯体との質量比は限定されないが、通常、前者：後者が100：100～100：1の範囲で用いられ、好ましくは100：50～100：5であり、より好ましくは100：35～100：8である。

[0059] 一般式(2)で表されるコバルト錯体におけるカチオンの具体例としては、以下の〔化6〕に示すカチオンが挙げられる。しかし、本発明で用いるコバルト系電解質は、これらに限定されるものではない。

[0060] [化6]



[0061] また、電解質含有層30は、コバルト系電解質に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、その他の電解質を含んでいてもよい。その他の電解質としては、例えば、ヨウ化物塩とヨウ素単体とを組み合わせたもの、または臭化物塩と臭素とを組み合わせたもの等のハロゲン化物塩とハロゲン単体とを組み合わせたもの、キノン／ヒドロキノン系、ニトロキシラジカル化合物系、Cu錯体系、チオレート／ジスルフィド錯体系等が挙げられる。このハロゲン化物塩としては、ハロゲン化セシウム、ハロゲン化四級アルキルアンモニウム類、ハロゲン化イミダゾリウム類、ハロゲン化チアゾリウム類、ハロゲン化オキサゾリウム類、ハロゲン化キノリニウム類あるいはハロゲン化ピリジニウム類等が挙げられる。具体的には、ヨウ化物塩としては、例えば、ヨウ化セシウムや、テトラエチルアンモニウムヨード、テトラプロピルアンモニウムヨード、テトラブチルアンモニウムヨード、テトラペンチルアンモニウムヨード、テトラヘキシルアンモニウムヨード、テトラヘプチルアンモニウムヨードあるいはトリメチルフェニルアンモニウムヨード等の4級アルキルアンモニウムヨード類や、3-メチルイミダゾリウムヨードあるいは1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨード等のイミダゾリウムヨード類や、3-エチル-2-メチル-2-チアゾリウムヨード、3-エチル-5-(2-ヒドロキシエチル)-4-メチルチアゾリウムヨードあるいは3-エチル-2-メチルベンゾチアゾリウムヨード等のチアゾリウムヨード類や、3-エチル-2-メチル-ベンゾオキサゾリウムヨード等のオキサゾリウムヨード類や、1-エチル-2-メチルキノリニウムヨード等のキノリニウムヨード類や、ピリジニウムヨード類等が挙げられる。また、臭化物塩としては、例えば、四級アルキルアンモニウムブロミド等が挙げられる。

[0062] 本発明の色素増感型太陽電池において、電解質含有層30が含む電解質中、コバルト系電解質が占める割合は、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、70質量%以上であること

が特に好ましい。また、電解質含有層30が含む電解質は、キノン／ハイドロキノン系電解質、 $(\text{SCN})_2/\text{SCN}^-$ 電解質、 $(\text{SeCN})_2/\text{SeCN}^-$ 電解質、コバルト系電解質、およびニトロキシラジカル化合物系電解質から少なくとも1種選ばれる電解質が30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがさらに好ましく、70質量%以上であることが特に好ましい。

[0063] 電解質含有層30には、上記したレドックス電解質を溶媒に対して溶解させた液状の電解質（電解液）を用いてもよいし、電解液を高分子物質中に保持させた固体高分子電解質を用いてもよい。また、電解液とカーボンブラック等の粒子状の炭素材料とを混合して含む擬固体状（ペースト状）の電解質を用いてもよい。このようなレドックス電解質は、イオン性液体や有機溶媒を含んでいてもよい。イオン性液体としては、特に限定されず、公知のイオン性液体を用いることができる。有機溶媒としては、電気化学的に不活性なものが挙げられ、例えば、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、プロピオニトリル、ブチロニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル、バレロニトリル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、N-メチルピロリドン、ペンタノール、キノリン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、プロピレンカーボネートあるいは1,4-ジオキサン等が挙げられる。イオン性液体と有機溶媒は同時に用いることができ、それぞれ複数種を用いることもできる。

[0064] また、電解質含有層30には、色素増感型太陽電池の発電効率向上、耐久性向上等の目的で、非円環状糖類（特開2005-093313号公報）、ピリジン系化合物（特開2003-331936号公報）、尿素誘導体（特開2003-168493号公報）等を添加してもよい。

[0065] この色素増感型太陽電池では、作用電極10に担持された色素13に対して光（太陽光または、太陽光と同等の紫外光、可視光あるいは近赤外光）が照射されると、その光を吸収して励起した色素13が電子を金属酸化物半導

体層 12 へ注入する。その電子が隣接した導電層 11B に移動したのち外部回路を經由して、対向電極 20 に到達する。一方、電解質含有層 30 では、電子の移動に伴い酸化された色素 13 を基底状態に戻す（還元する）ように、電解質が酸化される。この酸化された電解質が上記した電子を受け取ることによって還元される。このようにして、作用電極 10 および対向電極 20 の間における電子の移動と、これに伴う電解質含有層 30 における酸化還元反応とが繰り返される。これにより、連続的な電子の移動が生じ、定常的に光電変換が行われる。

[0066] 本発明の色素増感型太陽電池は、例えば、以下のように製造することができる。

[0067] まず、作用電極 10 を作製する。最初に、導電性基板 11 の導電層 11B が形成されている面に多孔質構造を有する金属酸化物半導体層 12 を電解析出法や焼成法により形成する。電解析出法により形成する場合には、例えば、金属酸化物半導体材料となる金属塩を含む電解浴を、酸素や空気によるバブリングを行いながら、所定の温度とし、その中に導電性基板 11 を浸漬し、対極との間で一定の電圧を印加する。これにより、導電層 11B 上に、多孔質構造を有するように金属酸化物半導体材料を析出させる。この際、対極は、電解浴中において適宜運動させるようにしてもよい。また、焼成法により形成する場合には、例えば、金属酸化物半導体材料の粉末を分散媒に分散させることにより調製した金属酸化物スラリーを導電性基板 11 に塗布して乾燥させたのち焼成し、多孔質構造を有するようにする。続いて、有機溶媒にシアニン色素を含む色素 13 を溶解した色素溶液を調製する。この色素溶液に金属酸化物半導体層 12 が形成された導電性基板 11 を浸漬することにより、金属酸化物半導体層 12 に色素 13 を担持させる。

[0068] 上記色素溶液における色素 13 の濃度は、 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ が好ましく、 $5.0 \times 10^{-5} \sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ がより好ましい。上記色素溶液に用いる有機溶媒は、色素 13 を溶解できるものであれば特に制限はなく、具体例としては、トルエン、ベンゼン、キシレン

等の炭化水素類；メタノール、エタノール、*t*-ブタノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルジグリコール等のエーテルアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸メトキシエチル等のエステル類；アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル類；2，2，3，3-テトラフルオロプロパノール等のフッ化アルコール類；メチレンジクロライド、ジクロロエタン、クロロホルム等の塩素化炭化水素類；アセトニトリル、テトラヒドロフラン等が挙げられ、これらの有機溶媒を任意に混合してもよい。好ましくは、アルコール類が挙げられる。

[0069] 次に、導電性基板21の片面に導電層22を形成することにより、対向電極20を作製する。導電層22は、例えば、導電材をスパッタリングすることにより形成する。

[0070] 最後に、作用電極10の色素13を担持した面と、対向電極20の導電層22を形成した面とが所定の間隔を保つと共に対向するように、封止剤等のスペーサ（図示せず）を介して貼り合わせ、例えば、電解質の注入口を除いて全体を封止する。続いて、作用電極10と対向電極20との間に、電解液を注入したのち注入口を封止することにより、電解質含有層30を形成する。これにより図1および図2に示した色素増感型太陽電池100が完成する。

実施例

[0071] 以下、実施例および比較例を挙げて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0072] 次に、以下の手順により、上記の実施形態で説明した色素増感型太陽電池100を作製した。

[0073] <酸化チタン担体（作用電極）の製造（導電性基板11）>

縦2.0cm×横1.5cm×厚さ1.1mmの導電性ガラス基板（F-SnO₂）よりなる導電性基板11を用意した。続いて、導電性基板11に、

縦0.5cm×横0.5cmの四角形を囲むように厚さ70 μ mのマスキングテープを貼り、この四角形の部分に金属酸化物スラリー3cm³を一様の厚さとなるように塗布して乾燥させた。金属酸化物スラリーとしては、10重量%となるように酸化チタン粉末(TiO₂、Solaronix社製TitanoxideD)を、水に懸濁したものをを用いた。続いて、導電性基板11上のマスキングテープを剥がし取り、この基板を電気炉により450°Cで焼成し、厚さ約5 μ mの金属酸化物半導体層12を形成した。

[0074] <酸化亜鉛担体(作用電極)の製造(導電性基板11)>

上記酸化チタン担体と同様の手法により、酸化チタン粉末の代わりに酸化亜鉛粉末(平均粒径20nm、堺化学工業社製FINEX-50)を金属スラリーにして作製した酸化亜鉛を担体とする導電性基板11を形成した。

[0075] <色素の担持(作用電極10の製造)>

[表1]に記載の色素を3×10⁻⁴mol/dm³の濃度になるようにエタノールに溶解させて、色素溶液を調製した。続いて、あらかじめ作成した金属酸化物半導体層12を有する導電性基板11を前記の色素溶液に浸漬し、色素13を担持させた作用電極10を作製した。尚、シアニン色素とその他の色素を併用した場合は、それぞれの色素濃度が3×10⁻⁴mol/dm³となるように溶解させ作製した。

[0076] <色素増感型太陽電池の製造および変換効率評価>

図1に示すように、作製した作用電極10と、導電性基板21としてITO電極(西野田電工(株)製)上に黒鉛微粒子(導電層22)をコーティングして作製した対向電極20とを、スペーサー(63 μ m)を介して対向させ、それらの間に電解質含有層30を配し、これらをクリップで固定し、電解質含有層30に[表1]に記載の電解液を浸透させ、色素増感型太陽電池を作製した。セル上部を開口部1cm²のマスクで覆い、AM-1.5G、100mW/cm²のソーラーシミュレーターで測定した。結果を[表1]に示す。

[0077]

[表1]

	担体	色素			電解液	変換効率 /%
		シアニン色素		その他の色素		
		カチオン	アニオン			
実施例 1	ZnO	No. 89	I ⁻	-	電解液 1	1.03
実施例 2	ZnO	No. 89	(CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻	-	電解液 1	0.95
実施例 3	ZnO	No. 90	I ⁻	-	電解液 1	1.44
実施例 4	TiO ₂	No. 90	I ⁻	-	電解液 1	1.48
実施例 5	ZnO	No. 89	I ⁻	色素 1	電解液 1	2.60
実施例 6	ZnO	No. 90	I ⁻	色素 1	電解液 1	2.80
実施例 7	TiO ₂	No. 90	I	色素 1	電解液 1	2.81
実施例 8	TiO ₂	No. 91	I ⁻	-	電解液 1	1.33
実施例 9	TiO ₂	No. 92	I ⁻	-	電解液 1	1.67
実施例 10	TiO ₂	No. 93	I ⁻	-	電解液 1	1.61
実施例 11	TiO ₂	No. 94	I ⁻	-	電解液 1	1.22
実施例 12	TiO ₂	No. 95	I ⁻	-	電解液 1	1.58
実施例 13	TiO ₂	No. 96	I ⁻	-	電解液 1	1.55
実施例 14	TiO ₂	No. 97	I ⁻	-	電解液 1	1.19
実施例 15	TiO ₂	No. 93	BF ₄ ⁻	-	電解液 1	1.52
実施例 16	TiO ₂	No. 93	PF ₆ ⁻	-	電解液 1	1.70
実施例 17	TiO ₂	No. 93	BF ₄ ⁻	-	電解液 2	1.69
実施例 18	TiO ₂	No. 93	B(CN) ₄ ⁻	-	電解液 3	1.66
実施例 19	TiO ₂	No. 93	(CF ₃ SO ₂) ₂ N	-	電解液 4	1.59
実施例 20	TiO ₂	No. 90	I	-	電解液 5	1.44
実施例 21	TiO ₂	No. 90	I ⁻	-	電解液 6	1.48
実施例 22	TiO ₂	No. 90	I ⁻	-	電解液 7	1.43
実施例 23	ZnO	No. 89	I ⁻	-	電解液 8	1.12
比較例 1	ZnO	-	-	色素 2	電解液 1	0.34
比較例 2	ZnO	-	-	色素 3	電解液 1	0.00
比較例 3	ZnO	No. 90	I	-	電解液 9	1.15

[0078] <電解液 1 ~ 8>

表 2 に記載の組成比で、2 価のコバルト錯体 (0. 2 2 m o l / d m³)、3 価のコバルト錯体 (0. 0 2 2 m o l / d m³)、過塩素酸リチウム (0. 1 m o l / d m³) を、それぞれ所定の濃度になるように溶媒に混合したものである。

[0079]

[表2]

	2 価のコバルト錯体	3 価のコバルト錯体	溶媒
電解液 1	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_3$	MeCN
電解液 2	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{BF}_4]_2$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{BF}_4]_3$	MeCN
電解液 3	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_2$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{B}(\text{CN})_4]_3$	MeCN
電解液 4	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_2$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]_3$	MeCN
電解液 5	$[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_2$	$[\text{Co}(\text{phen})_3][\text{PF}_6]_3$	MeCN
電解液 6	$[\text{Co}(\text{Cl-phen})_3][\text{PF}_6]_2$	$[\text{Co}(\text{Cl-phen})_3][\text{PF}_6]_3$	MeCN
電解液 7	$[\text{Co}(\text{Me-bpy})_3][\text{PF}_6]_2$	$[\text{Co}(\text{Me-bpy})_3][\text{PF}_6]_3$	MeCN
電解液 8	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_2$	$[\text{Co}(\text{bpy})_3][\text{PF}_6]_3$	PC

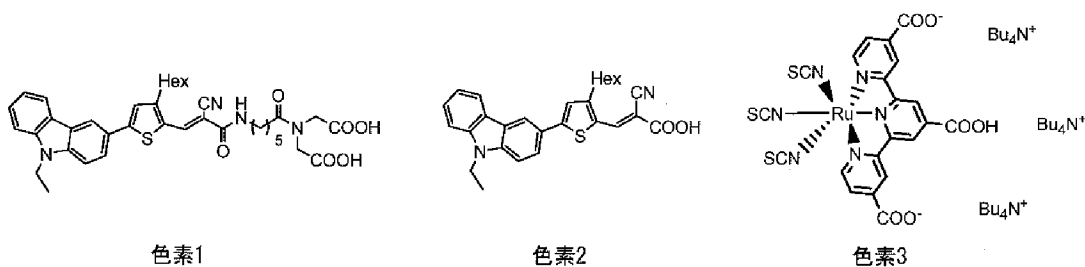
MeCN : アセトニトリル

PC : プロピレンカーボネート

[0080] <電解液 9>

アセトニトリルに対して、4-*t*-ブチルピリジン(0.5 mol/dm³)、ヨウ化リチウム(0.5 mol/dm³)、ヨウ素(0.05 mol/dm³)を、それぞれ所定の濃度になるように混合したもの。

[0081] [化7]



(式中、Hex はヘキシル基であり、Bu はブチル基である。)

符号の説明

- [0082] 10 作用電極
- 11 導電性基板
- 11A 基板
- 11B 導電層
- 12 金属酸化物半導体層

- 1 2 A 緻密層
- 1 2 B 多孔質層
- 1 3 色素
- 2 0 対向電極
- 2 1 導電性基板
- 2 2 導電層
- 3 0 電解質含有層
- 1 0 0 色素増感型太陽電池

請求の範囲

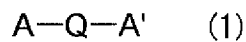
[請求項1] 色素が金属酸化物層に担持された色素担持金属酸化物電極を有する作用電極と対向電極が、電解質層を介して対向している色素増感型太陽電池であって、

色素が、シアニン色素を含有するものであり、

電解質層中の電解質が、コバルト系電解質を含有することを特徴とする色素増感型太陽電池。

[請求項2] シアニン色素が、下記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の色素増感型太陽電池。

[化1]



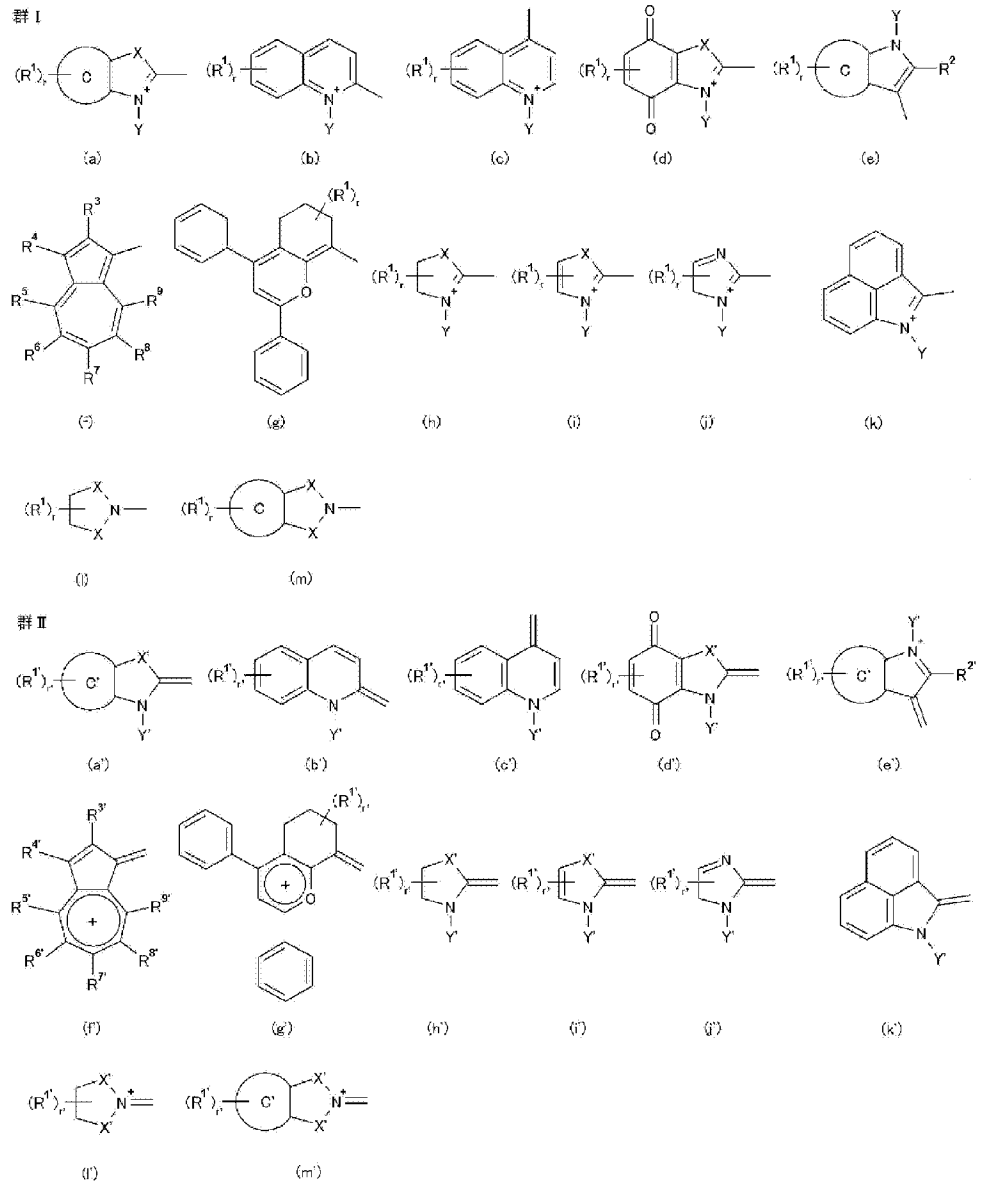
(式中、Aは下記の群Iの(a)～(m)から選ばれる基を表し、A'は下記の群IIの(a')～(m')から選ばれる基を表し、

Qは炭素原子数1～9のメチン鎖を構成し、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、該メチン鎖中の水素原子は水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよく、該 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基およびアルキル基は更に水酸基、ハロゲン原子、シアノ基または NRR' で置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されてもよく、

RおよびR'は、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基を表し、

An^{q-} はq価のアニオンを表し、qは1または2を表し、pは電荷を中性に保つ係数を表す。)

[化2]



(式中、環Cおよび環C' は、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環またはピリジン環を表し、

R¹およびR^{1'} は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、フェロセニル基、炭素原子数6～30のアリール基、炭素原子数7～30のアリールアルキル基または炭素原子数1～8のアルキル基を表し、

該炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基、炭素原子数 7 ~ 30 のアリールアルキル基および炭素原子数 1 ~ 8 のアルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基またはフェロセニル基で置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されていてもよく、

$R^2 \sim R^9$ および $R^{2'} \sim R^{9'}$ は、 R^1 および $R^{1'}$ と同様の基または水素原子を表し、

X および X' は、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 $-CR^{51}R^{52}-$ 、炭素原子数 3 ~ 6 のシクロアルカン-1, 1-ジイル基、 $-NH-$ または NY^{2-} を表し、

R^{51} および R^{52} は、 R^1 および $R^{1'}$ と同様の基または水素原子を表し、

Y 、 Y' および Y^2 は、水素原子、または水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基、フェロセニル基、スルホン酸基、リン酸基、 $-SiR^6R^7R^8$ 若しくはニトロ基で置換されてもよい炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 30 のアリール基若しくは炭素原子数 7 ~ 30 のアリールアルキル基を表し、

該 Y 、 Y' および Y^2 中のアルキル基、アリール基およびアリールアルキル基中のメチレン基は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されていてもよく、

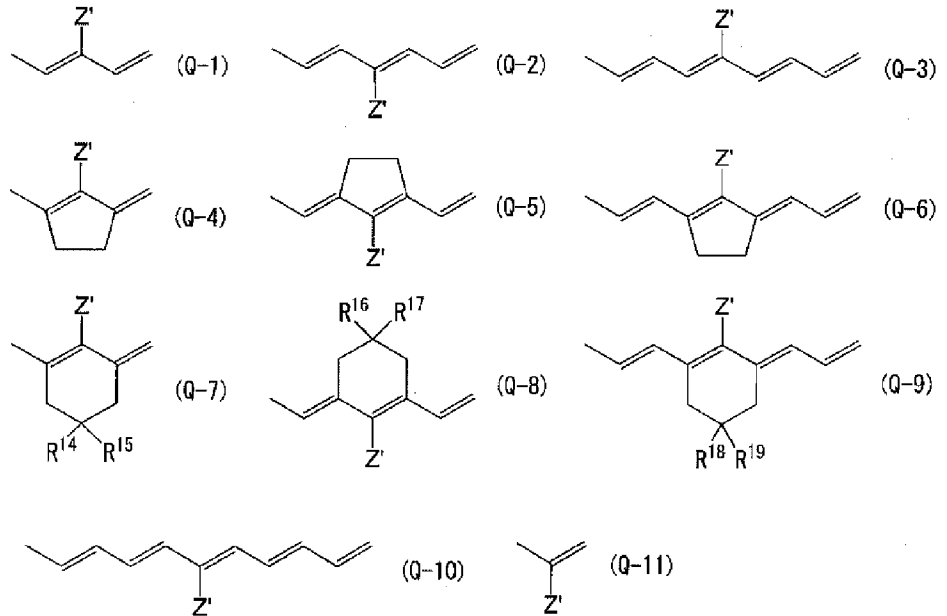
r および r' は、0 または (a) ~ (e)、(g) ~ (j)、(l)、(m)、(a') ~ (e')、(g') ~ (j')、(l') および (m') において置換可能な数を表す。))

[請求項3]

上記一般式 (1) で表される化合物が、上記 Q が、下記 (Q-1) ~ (Q-11) の何れかで表わされる化合物である請求項 2 に記載の

色素増感型太陽電池。

[化3]



(式中、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹およびZ' は、各々独立に、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、-NRR'、アリアル基、アリアルアルキル基またはアルキル基を表し、該-NRR'、アリアル基、アリアルアルキル基およびアルキル基は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基またはNRR' で置換されていてもよく、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-SO₂-、-NH-、-CONH-、-NHCO-、-N=CH-または-CH=CH-で中断されていてもよく、

RおよびR' は、アリアル基、アリアルアルキル基またはアルキル基を表す。)

[請求項4] 上記一般式(1)で表される化合物が、上記(a)~(e)、(h)~(m)、(a')~(e')または(h')~(m')から選ばれる基を1または2有する化合物であることを特徴とする請求項2又は3に記載の色素増感型太陽電池。

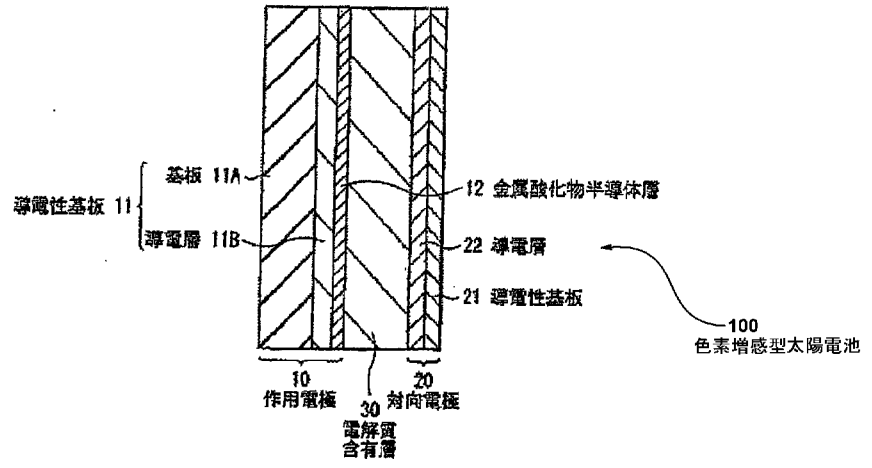
[請求項5] 上記一般式(1)で表される化合物が、Aが上記(a)または(h)

) ~ (k) から選ばれる基であり、

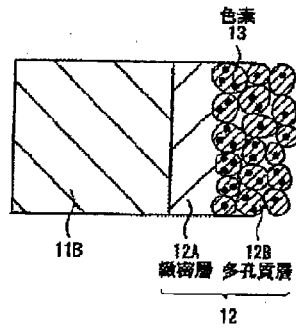
A' が上記 (a') または (h') ~ (k') から選ばれる基であり、

Qが炭素原子数1、3、5または7のメチン鎖を構成し、鎖中に環構造を含んでもよい連結基を表し、該メチン鎖中の水素原子は、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基で置換されていてもよく、該 $-NRR'$ 、アリール基、アリールアルキル基およびアルキル基は更に水酸基、ハロゲン原子、シアノ基または NRR' で置換されていてもよく、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CONH-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-N=CH-$ または $-CH=CH-$ で中断されてもよく、RおよびR'は、アリール基、アリールアルキル基またはアルキル基を表す基である化合物であることを特徴とする請求項2~4のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/071285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/20(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01G9/20, C09B23/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/133488 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), claims 1, 14; paragraphs [0037], [0136], [0148]; fig. 5 & JP 5301749 B & KR 10-2013-0128014 A & TW 201301638 A	1 2-5
X Y	JP 2013-025949 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims 1, 8; paragraphs [0023], [0074] (Family: none)	1 2-5

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

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 17 October, 2014 (17.10.14)	Date of mailing of the international search report 28 October, 2014 (28.10.14)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/071285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-157373 A (TDK Corp.), 15 July 2010 (15.07.2010), claim 1; paragraphs [0057] to [0160] & US 2011/0253218 A1 & EP 2372829 A1 & WO 2010/074203 A1 & CN 102265454 A	2-5
Y	WO 2010/038589 A1 (TDK Corp.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraphs [0002], [0008] to [0010], [0043] & JP 5442625 B & US 2011/0155249 A1 & EP 2330680 A1 & CN 102187513 A & KR 10-2011-0008324 A	2-5
A	JP 2008-274230 A (ADEKA Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), entire text & US 2010/0003445 A1 & EP 2130875 A1 & WO 2008/123404 A1 & KR 10-2009-0127400 A & TW 200844182 A & CN 101589113 A	1-5
P,X	JP 2014-078472 A (NEC Corp.), 01 May 2014 (01.05.2014), paragraphs [0027], [0040] (Family: none)	1
P,X	JP 2014-127252 A (NEC Corp.), 07 July 2014 (07.07.2014), paragraphs [0025], [0041] (Family: none)	1

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i, C09B23/00(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01G9/20, C09B23/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/133488 A1 (積水化学工業株式会社) 2012. 10. 04, [請求項 1], [請求項 14], [0037], [0136], [0148], [図 5] & JP 5301749 B & KR 10-2013-0128014 A & TW 201301638 A	1 2-5
X Y	JP 2013-025949 A (住友金属鉱山株式会社) 2013. 02. 04, 【請求項 1】、【請求項 8】、【0023】、【0074】 (ファミリーなし)	1 2-5
<input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 17. 10. 2014	国際調査報告の発送日 28. 10. 2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号	特許庁審査官 (権限のある職員) 富士 美香 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9 2 7 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-157373 A (TDK株式会社) 2010. 07. 15, 【請求項 1】 , 【0057】 - 【0160】 & US 2011/0253218 A1 & EP 2372829 A1 & WO 2010/074203 A1 & CN 102265454 A	2-5
Y	WO 2010/038589 A1 (TDK株式会社) 2010. 04. 08, [0002], [0008] - [0010], [0043] & JP 5442625 B & US 2011/0155249 A1 & EP 2330680 A1 & CN 102187513 A & KR 10-2011-0008324 A	2-5
A	JP 2008-274230 A (株式会社ADEKA) 2008. 11. 13, 全文 & US 2010/0003445 A1 & EP 2130875 A1 & WO 2008/123404 A1 & KR 10-2009-0127400 A & TW 200844182 A & CN 101589113 A	1-5
P, X	JP 2014-078472 A (日本電気株式会社) 2014. 05. 01, 【0027】 , 【0040】 (ファミリーなし)	1
P, X	JP 2014-127252 A (日本電気株式会社) 2014. 07. 07, 【0025】 , 【0041】 (ファミリーなし)	1