

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素、色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は各種の光センサー、複写機、太陽電池等に用いられている。この光電変換素子には金属を用いたもの、半導体を用いたもの、有機顔料や色素を用いたもの、あるいはこれらを組み合わせたものなどの様々な方式が実用化されている。とくに、非枯渇性の太陽エネルギーを利用した太陽電池は、燃料が不要であり、無尽蔵のクリーンエネルギーを利用するものとして、その本格的な実用化が大いに期待されている。その中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められてきた。各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループット及び分子修飾には自ずと限界がある。

[0003] そこで色素増感太陽電池の研究が精力的に行われている。特にその契機となったのは、スイス ローザンヌ工科大学の G r a e t z e l 等の研究成果である。彼らは、ポーラス酸化チタン薄膜の表面にルテニウム錯体からなる色素を固定した構造を採用し、アモルファスシリコン並の変換効率を実現した。これにより、色素増感太陽電池が一躍世界の研究者から注目を集めるようになった。

[0004] 現在までに、光電変換素子に使用される金属錯体色素として N 3、N 7 1 9、Z 9 0 7、J 2 等が開発されている。しかしながら、従来の色素増感太陽電池は、一般に光電変換効率および耐久性が十分でない場合が多かった。

従来、金属錯体色素の開発は、金属に配位する配位子として、2 座配位子

と2座配位子の組合せもしくは2座配位子と3座配位子の組合せが盛んに検討（例えば、特許文献1～3参照）されてきたが、耐久性を向上させるには、さらなる検討が必要とされていた。

しかも、太陽電池は原子力発電に代わるエネルギー源としてその注目と期待が高まっており、太陽電池としてのさらなる性能改良が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許出願公開第2012/0111410号明細書

特許文献2：特開2009-51999号公報

特許文献3：国際公開第2009/131183号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献1に記載の金属錯体色素を含め、従来の金属錯体色素は、光電変換効率の向上と耐久性の向上に関して、無機素材のシリコンを使用する太陽電池と比較すると、大幅な向上、改善が必要である。特に有機素材の宿命である耐久性の改善は困難な課題であるがゆえに、新たな開発の切り口を見出すことが重要である。

本発明者らの検討によれば、上記点に加え、得られた光電変換素子、色素増感太陽電池の性能が安定しない、すなわち、同じように作製したとしても作製した光電変換素子や色素増感太陽電池の間で同じ性能が得られない問題があることがわかった。

従って、本発明は、光電変換効率の向上に加え、耐久性が大きく改善され、しかも繰り返し製造してもこれらの性能が安定して維持される光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素を含有する色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、半導体微粒子表面に吸着するためにカルボキシ基のような

酸性基を有する配位子と、酸性基を有さない配位子の関係を検討し、吸着力を高めることで耐久性の向上を図り、配位子間の電子的な相互作用等の配位子間の相互作用に着目し、検討を行った結果、上記の課題解決への手掛りを得るに至り、本発明に至った。

[0008] すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

[0009] (1) 導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、該感光体層が、下記式(1)で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

[0010] $M(LD)(LA)(Z) \cdot (CI)$ 式(1)

[0011] 式(1)において、Mは金属イオンを表す。

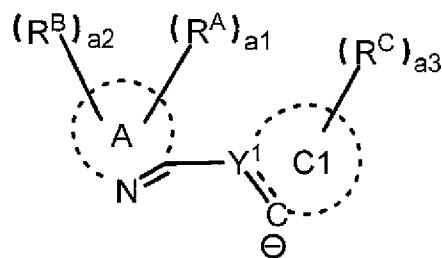
LDは下記式(DL-1)で表される2座の配位子を表す。

LAは下記式(AL-1)または(AL-2)で表される3座の配位子を表す。

Zは単座の配位子を表す。

CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

[0012] [化1]

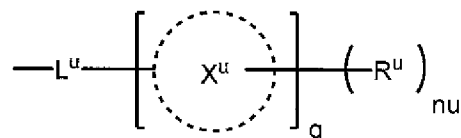


式(DL-1)

[0013] 式(DL-1)中、環Aはピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環を表す。Y¹は炭素原子または窒素原子を表し、環C1は炭素アニオンでMに配位する単環もしくは縮環のアリール環またはヘテロアリール環を表す。R^Aは下記式(U)で表される基である。R^Bは置換基を表す。R^Cはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基またはニトロ基を表す。a1は1~4

の整数を表し、 a_2 は0～3の整数を表し、 a_3 は0または1以上の整数を表す。 R^A 、 R^B および R^C が、各々において、それぞれ複数存在する場合、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

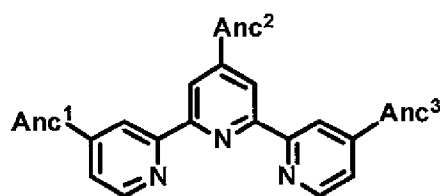
[0014] [化2]



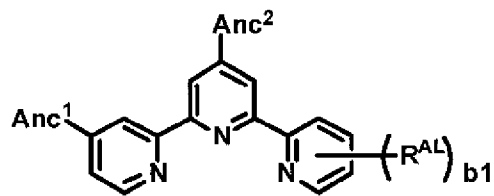
式(U)

[0015] 式(U)中、 L^u は単結合、エチレン基またはエチニレン基を表す。環 X^u はアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、 q は0～2の整数を表す。 R^u は直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基、シリルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ただし、環 X^u がアリーレン基の場合、 R^u は直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基またはシリルオキシ基である。 n_u は1～4の整数を表し、 n_u が2以上のとき、複数の R^u は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[0016] [化3]



式(AL-1)



式(AL-2)

[0017] 式(AL-1)、(AL-2)中、 $Anc^1 \sim Anc^3$ は各々独立に、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ またはこれらのいずれかのプロトンが解離した基を表す。 R^{AL} は置換基を表し、 b_1 は0～4の整数を表す。

(2) M が、 Fe^{2+} 、 Ru^{2+} または Os^{2+} である(1)に記載の光電変換素子。

(3) 環 C_1 が、チオフェン環、フラン環、ピロール環またはベンゼン環で

ある（１）または（２）に記載の光電変換素子。

（４）環 X^u が、ヘテロアリール環基である（１）～（３）のいずれかに記載の光電変換素子。

（５）環 X^u が、チオフェン環基またはフラン環基である（１）～（４）のいずれかに記載の光電変換素子。

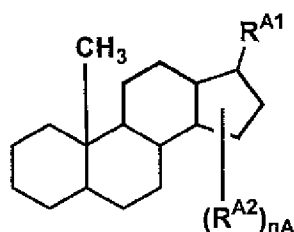
（６） L^u が単結合であり、 q が０であり、 R^u がアミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基である（１）～（５）のいずれかに記載の光電変換素子。

（７）環 A が、ピリジン環である（１）～（６）のいずれかに記載の光電変換素子。

（８） L^A が、式（ $AL-1$ ）で表される（１）～（７）のいずれかに記載の光電変換素子。（９）半導体微粒子に、さらに酸性基を１つ以上有する共吸着剤が担持されてなる（１）～（８）のいずれかに記載の光電変換素子。

（１０）共吸着剤が下記式（ CA ）で表される（９）に記載の光電変換素子。

[0018] [化4]



式（ CA ）

[0019] 式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。 n_A は０以上の整数を表す。

（１１）（１）～（１０）のいずれかに記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。

（１２）下記式（１）で表される金属錯体色素。

[0020] $M(LD)(LA)(Z) \cdot (CI)$ 式（１）

[0021] 式（１）において、 M は金属イオンを表す。

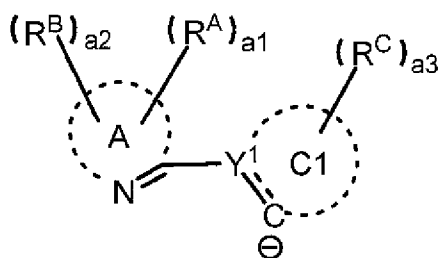
L Dは下記式（DL-1）で表される2座の配位子を表す。

L Aは下記式（AL-1）または（AL-2）で表される3座の配位子を表す。

Zは単座の配位子を表す。

C Iは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

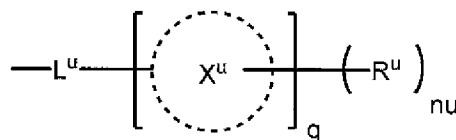
[0022] [化5]



式(DL-1)

[0023] 式（DL-1）中、環Aはピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環を表す。Y¹は炭素原子または窒素原子を表し、環C¹は炭素アニオンでMに配位する単環もしくは縮環のアリール環またはヘテロアリール環を表す。Rᴬは下記式（U）で表される基である。Rᴮは置換基を表す。Rᶜはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基またはニトロ基を表す。a¹は1～4の整数を表し、a²は0～3の整数を表し、a³は0または1以上の整数を表す。Rᴬ、RᴮおよびRᶜが、各々において、それぞれ複数存在する場合、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

[0024] [化6]

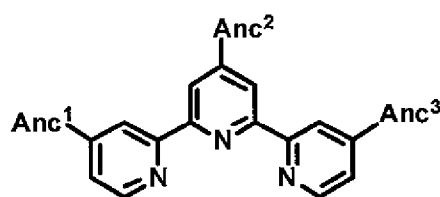


式(U)

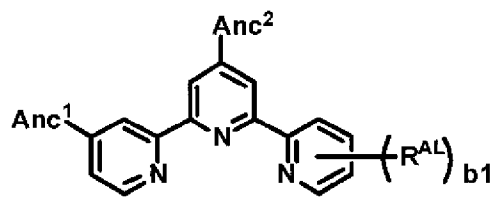
[0025] 式（U）中、Lᵘは単結合、エテニレン基またはエチニレン基を表す。環Xᵘはアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、qは0～2の整数を表す。

。R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基、シリルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ただし、環X^uがアリーレン基の場合、R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基またはシリルオキシ基である。n_uは1～4の整数を表し、n_uが2以上のとき、複数のR^uは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[0026] [化7]



式(AL-1)



式(AL-2)

[0027] 式(AL-1)、(AL-2)中、Anc¹～Anc³は各々独立に、-CO₂H、-SO₃H、-PO₃H₂またはこれらのいずれかのプロトンが解離した基を表す。R^{A1}は置換基を表し、b₁は0～4の整数を表す。

(13) (12)に記載の金属錯体色素を溶解してなる色素溶液。

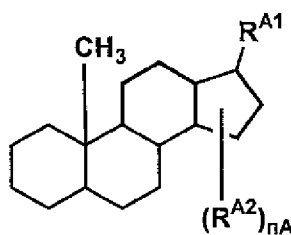
(14) 有機溶媒中に、金属錯体色素を0.001～0.1質量%含有し、含水率が0.1質量%以下である(13)に記載の色素溶液。

(15) 色素溶液が、さらに共吸着剤を含有する(13)または(14)に記載の色素溶液。

(16) 共吸着剤が、下記式(CA)で表される(15)に記載の色素溶液

。

[0028] [化8]



式(CA)

[0029] 式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。 n_A は0以上の整数を表す。

(17) 半導体微粒子を付与した導電性支持体に、(13)～(16)のいずれかに記載の色素溶液から得られてなる組成物を塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としてなる色素増感太陽電池用の色素吸着電極。

(18) (17)に記載の色素増感太陽電池用の色素吸着電極、電解質および対極を用いて組み立てる色素増感太陽電池の製造方法。

[0030] 本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、その前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0031] 本明細書において、特段の断りがない限り、炭素－炭素二重結合については、分子内にE型及びZ型が存在する場合、そのいずれであっても、またそれらの混合物であってもよい。特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等（以下、置換基等という）が複数ある場合、あるいは複数の置換基等を同時もしくは択一的に規定する場合には、特段の断りがない限り、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なってもよい。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。また、複数の置換基等が近接する場合（特に、隣接する場合）には特段の断りがない限り、それらが互いに連結して環を形成してもよい。また、環、例えば脂環、芳香環、ヘテロ環、はさらに縮環して縮合環を形成していてもよい。

本発明においては、各置換基は、特に断らない限り、さらに置換基で置換されていてもよい。

発明の効果

[0032] 本発明により、光電変換効率の向上に加え、耐久性が大きく改善され、しかも繰り返し製造してもこれらの性能が安定して維持される光電変換素子、色素増感太陽電池、金属錯体色素を含有する色素溶液、色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法を提供することが可能となった。

図面の簡単な説明

[0033] [図1]本発明の光電変換素子の一実施態様について、層中の円部分の拡大図も

含めて模式的に示した断面図である。

[図2]本発明の光電変換素子の別の実施態様の色素増感太陽電池を模式的に示す断面図である。

[図3]本発明の実施例で合成した金属錯体色素A-29のDMF溶液での可視吸収スペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0034] <<光電変換素子および色素増感太陽電池>>

本発明の光電変換素子は、例えば、図1に示すように、導電性支持体1、色素（金属錯体色素）21が担持されることにより増感された半導体微粒子22を含む感光体層2、正孔輸送層である電荷移動体層3および対極4からなる。感光体層2を設置した導電性支持体1は光電変換素子10において作用電極として機能する。本実施形態においては、この光電変換素子10を外部回路6で動作手段M（電動モーター）に仕事をさせる電池用途に使用できるようにした色素増感太陽電池を利用したシステム100として示している。

[0035] 本実施形態において受光電極5は、導電性支持体1、および色素（金属錯体色素）21が吸着した半導体微粒子22を含む感光体層2よりなる。感光体層2は目的に応じて設計され、単層構成でも多層構成でもよい。一層の感光体層中の色素（金属錯体色素）21は一種類でも多種類の混合でもよいが、そのうちの少なくとも1種には、後述する本発明の金属錯体色素を用いる。感光体層2に入射した光は色素（金属錯体色素）21を励起する。励起された色素はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が色素（金属錯体色素）21から半導体微粒子22の伝導帯に渡され、さらに拡散によって導電性支持体1に到達する。このとき色素（金属錯体色素）21は酸化体となっているが、電極上の電子が外部回路6で仕事をしながら、対極4を経由して、色素（金属錯体色素）21の酸化体および電解質が存在する感光体層2に戻ることで太陽電池として働く。

[0036] 本発明において、光電変換素子もしくは色素増感太陽電池に用いられる材

料および各部材の作製方法については、この種のものにおいて通常なされる作製方法を採用すればよく、例えば米国特許第4,927,721号明細書、米国特許第4,684,537号明細書、米国特許第5,084,365号明細書、米国特許第5,350,644号明細書、米国特許第5,463,057号明細書、米国特許第5,525,440号明細書、特開平7-249790号公報、特開2004-220974号公報、特開2008-135197号公報を参照することができる。

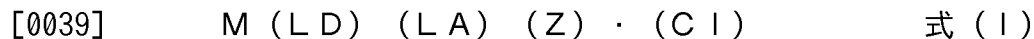
以下、主たる部材について概略を説明する。

[0037] <感光体層>

感光体層は後述する電解質を含み、下記本発明の金属錯体色素を含む増感色素が担持された半導体微粒子を含む層である。

[0038] <<金属錯体色素>>

本発明の金属錯体色素は、下記式(1)で表される。



[0040] 式(1)において、Mは金属イオンを表す。

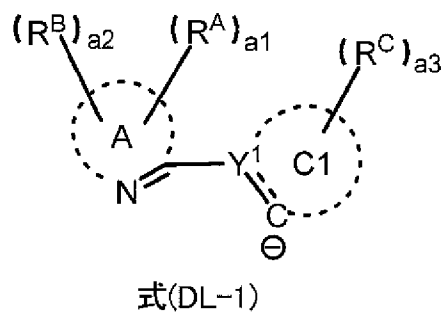
LDは下記式(DL-1)で表される2座の配位子を表す。

LAは下記式(AL-1)または(AL-2)で表される3座の配位子を表す。

Zは単座の配位子を表す。

CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

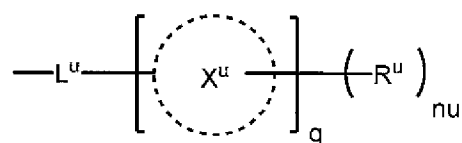
[0041] [化9]



[0042] 式(DL-1)中、環Aはピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環を表す。Y¹は炭素原子または窒素原子を表し、

環C 1は炭素アニオンでMに配位する単環もしくは縮環のアリール環またはヘテロアリール環を表す。R^Aは下記式(U)で表される基である。R^Bは置換基を表す。R^Cはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基またはニトロ基を表す。a 1は1~4の整数を表し、a 2は0~3の整数を表し、a 3は0または1以上の整数を表す。R^A、R^BおよびR^Cが、各々において、それぞれ複数存在する場合、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

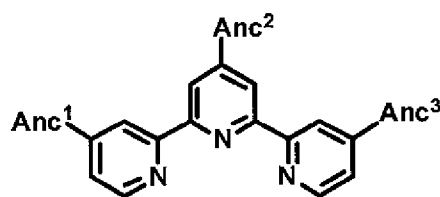
[0043] [化10]



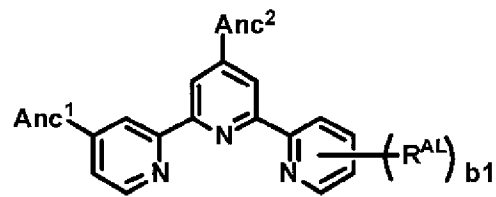
式(U)

[0044] 式(U)中、L^uは単結合、エテニレン基またはエチニレン基を表す。環X^uはアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、qは0～2の整数を表す。R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基、シリルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ただし、環X^uがアリーレン基の場合、R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基またはシリルオキシ基である。n^uは1～4の整数を表し、n^uが2以上のとき、複数のR^uは互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[0045] [化11]



式(AL-1)



式(AL-2)

[0046] 式 (AL-1)、(AL-2) 中、 $Anc^1 \sim Anc^3$ は各々独立に、 $-C$

O_2H 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ またはこれらのいずれかのプロトンが解離した基を表す。 R^{A} は置換基を表し、 b_1 は0～4の整数を表す。

[0047] — 金属イオンM —

Mは金属錯体色素の中心金属イオンを表し、長周期律表上6～12族の金属原子のイオンが挙げられ、より好ましくはRu、Fe、Os、Cu、W、Cr、Mo、Ni、Pd、Pt、Co、Ir、Rh、Re、MnまたはZnのイオンであり、さらに好ましくは Fe^{2+} 、 Ru^{2+} または Os^{2+} であり、最も好ましくは Ru^{2+} である。

[0048] — 配位子LD —

本発明では、配位子LDとして、前記式(DL-1)で表される配位子を使用する。

[0049] 本発明では、本発明の式(1)から明らかなように、配位子LDと配位子LAに特定の配位子構造の化合物を組合せて、金属イオンMに配位させるものであり、配位子LAは、半導体微粒子表面に吸着する酸性基を有する配位子であり、配位子LDは、半導体微粒子表面に吸着することを想定しない配位子である。

本発明においては、配位子LAの半導体微粒子表面への吸着力を高めるため、配位子LDの電子効果、すなわち、配位子LAの酸性基に対して、配位子LAではなく、配位子LDを介して吸着力を調整するものであり、従来のピリジン系配位子よりも π 電子受容性の高い2座の配位子を使用することが有効であると考えられる。さらに、環の変更や置換基修飾による色素の会合抑制、配位力向上が有効であると考えられる。

[0050] このような目的のために有効な配位子LDは、金属イオンMに対して、窒素原子が配位するピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環と、炭素アニオンが配位するアリール環もしくはヘテロアリール環が連結した2座の配位子であって、少なくとも、金属イオンMに対して、窒素原子が配位するピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環に特定の置換基を有する前記式(DL-1)が有

用である。

[0051] 以下に、式（DL-1）で表される配位子を詳細に説明する。

[0052] 環Aは、ピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環を表し、ピリジン環が好ましい。なお、該環AにはR^Aが少なくとも1つ置換する。

[0053] R^Aは前記式（U）を表し、a₁は1～4の整数を表すが、a₁は1または2が好ましく、1がより好ましい。

[0054] 以下に、式（U）で表される基を詳細に説明する。

L^uは単結合、エテニレン基またはエチニレン基を表すが、単結合、エテニレン基が好ましい。

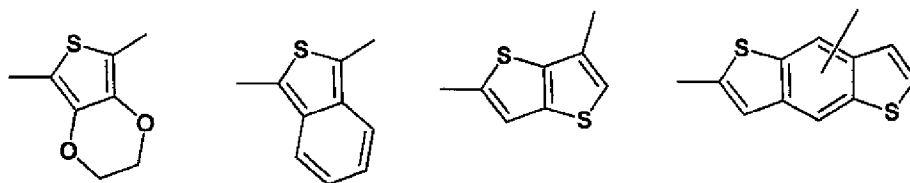
環X^uのアリーレン基におけるアリール環は、環C₁におけるアリール環が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

環X^uのヘテロアリーレン基におけるヘテロアリール環は、環C₁におけるヘテロアリール環が挙げられ、チオフェン環またはフラン環が好ましく、チオフェン環もしくは縮環されたチオフェン環がより好ましい。

チオフェン環に縮環する環は、ベンゼン環、エチレンジオキシ基で環形成された環、チオフェン環もしくはこれらを組み合わせた環が好ましい。

[0055] 上記の縮環したチオフェン環、すなわち2価の縮環したチオフェン環は以下の基が好ましい。

[0056] [化12]



[0057] なお、上記の各環は置換基を有していてもよく、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられる。該置換基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基が好ましい。

[0058] qは0～2の整数を表すが、0または1が好ましく、0がより好ましい。

- [0059] R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基、シリルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表すが、環X^uがアリーレン基またはヘテロアリーレン基の場合、R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基またはシリルオキシ基である。
- [0060] 上記の直鎖もしくは分岐のアルキル基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数3～18がより好ましく、炭素数3～14がさらに好ましく、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、トリデシル等が挙げられ、好ましくは、プロピル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、トリデシルである。
- [0061] 上記のアルコキシ基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数6～8がより好ましく、炭素数6がさらに好ましく、例えば、メトキシ、エトキシ、ヘキシルオキシ、2-エチルペンチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等が挙げられ、好ましくは、ヘキシルオキシ、2-エチルペンチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシである。
- [0062] 上記のアルキルチオ基としては、炭素数1～20が好ましく、炭素数2～8がより好ましく、炭素数6がさらに好ましく、例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、ヘキシルチオ、オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ等が挙げられ、好ましくは、ヘキシルチオ、オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオである。
- [0063] 上記のアルキニル基としては、炭素数2～20が好ましく、炭素数3～13がより好ましく、炭素数7がさらに好ましく、例えば、1-プロピニル、2-プロピニル、2-ブチニル、1-ヘプチニル、1-オクチニル等が挙げられる。
- [0064] 上記のアルケニル基としては、炭素数2～20が好ましく、炭素数3～13がより好ましく、炭素数7がさらに好ましく、例えば、ビニル、アリル、2-プロペニル、2-ブテニル、1-ヘプテニル、オレイル等が挙げられる。

。

[0065] 上記のシリルオキシ基としては、シリル原子に、アルキル基、アリール基が置換したシリルオキシ基が好ましく、置換するアルキル基の炭素数は1～20が好ましく、1～12がより好ましく、3～8がさらに好ましい。置換するアリール基は、炭素数6～20が好ましく、6～12がより好ましい。シリルオキシ基は、このうち、トリアルキルシリルオキシ基が好ましい。

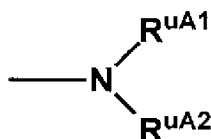
シリルオキシ基としての炭素数は3～60が好ましく、3～40がより好ましく、8～20がさらに好ましい。例えば、トリメチルシリルオキシ、トリエチルシリルオキシ、トリブチルシリルオキシ、ジメチルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ、ベンジルジフェニルシリルオキシ等が挙げられる。

[0066] R^u は、なかでも、 L^u が単結合で、 q が0の場合、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基が好ましい。

R^u は、特に吸収の長波長化の観点から、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基のなかでも、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基が好ましく、アリールアミノ基がより好ましい。アリールアミノ基としては、 N -アルキル- N -アリールアミノ基、ジアリールアミノ基が挙げられ、ジアリールアミノ基が好ましい。

R^u は、下記式(SA)で表される基が好ましい。

[0067] [化13]



式(SA)

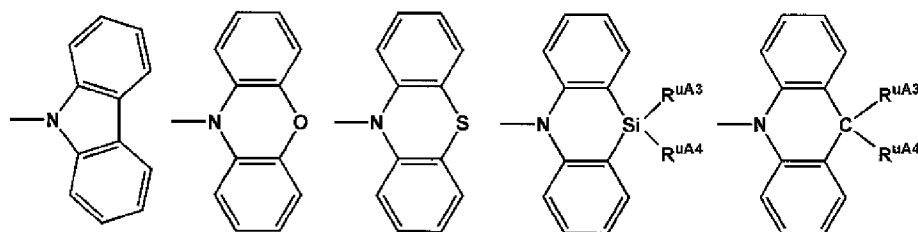
[0068] 式中、 R^{uA1} および R^{uA2} は各々独立にアルキル基またはアリール基を表す。 R^{uA1} と R^{uA2} は互いに結合して環を形成してもよい。 R^{uA1} および R^{uA2} のどちらか一方がアリール基であることが好ましく、 R^{uA1} および R^{uA2} がともにアリール基であることがより好ましい。

[0069] ここで、 R^{uA1} と R^{uA2} が互いに結合して形成された環の基は、5員環また

は6員環の炭素環の基もしくはヘテロ環の基が好ましい。

R^{uA1} と R^{uA2} が互いに結合して形成された環の基は以下の基がさらに好ましい。

[0070] [化14]



[0071] ここで、 R^{uA3} および R^{uA4} は各々独立にアルキル基を表す。

R^{uA3} および R^{uA4} におけるアルキル基の炭素数は1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましく、メチルが特に好ましい。

[0072] 式(U)中、複数の R^u が、互いに結合して形成する環としては、5員環または6員環の炭素環もしくはヘテロ環が好ましい。これらの環は芳香環であっても構わない。好ましい環としては、エチレンジオキシ基で形成される環、アリール環、ヘテロアリール環が挙げられ、該アリール環、ヘテロアリール環は、後述の環C1で挙げるアリール環、ヘテロアリール環が好ましい。

[0073] 上記式(U)で表される基のうち、 R^u は、 L^u が結合する環 X^u の原子の位置に対してオルト位、またはメタ位に結合するのが好ましい。

[0074] 上記式(U)で表される基は、なかでも、 L^u が単結合で、 q が0であって、 R^u がアミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基である場合が好ましく、さらに環Aがピリジン環である場合が、特に好ましい。

[0075] 式(DL-1)において、 Y^1 は炭素原子または窒素原子を表す。

環C1は炭素アニオンで配位する単環もしくは縮環のアリール環またはヘテロアリール環を表す。ここで、 Y^1 と炭素アニオンとの結合は、単結合であっても二重結合であっても構わない。

環C1におけるアリール環はベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

環C1におけるヘテロアリール環は、環構成ヘテロ原子が、酸素原子、硫

黄原子、窒素原子が好ましく、これらが複数組み合わされていてもよい。なお、環構成原子に窒素原子を含む場合、該窒素原子は、Y¹に隣接する場合は、置換基を有する窒素原子が好ましく、Y¹に隣接しない場合は、該窒素原子に水素原子が置換していてもよく、=N-であっても構わないが、置換基を有する窒素原子が好ましい。具体的には、-N(R_x)-のように、R_xが置換基であって、該置換基としては後述の置換基Tが挙げられるが、アルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0076] 環C¹におけるヘテロアリール環は、5員環または6員環が好ましく、5員環がより好ましい。

環C¹は縮環であってもよく、縮環の場合、上記のアリール単環またはヘテロアリール単環に、アリール環、脂環、およびヘテロアリール環を含むヘテロ環が縮環しているものを含む。

アリール環の場合、ナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環にエチレンジオキシで環形成されたものも好ましい。

[0077] ヘテロアリール環は、単環の場合、5員環では、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、フラザン環が挙げられ、縮環の場合は、これらの環にベンゼン環が縮環した環、例えば、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ベンゾイミダゾール環等が挙げられる。また、エチレンジオキシで縮環を形成する環も好ましい。

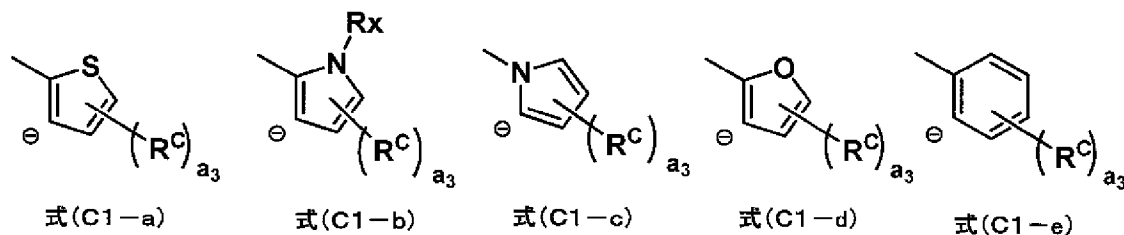
[0078] ヘテロアリール環は、単環の場合、6員環では、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環等が挙げられ、縮環としては、これらの環とベンゼン環との縮環が挙げられる。

[0079] 本発明において、環C¹は、チオフェン環、フラン環、ピロール環、ベンゼン環が好ましい。

環C¹は、下記式(C¹-a)～(C¹-e)で表される環が好ましい。

[0080]

[化15]



[0081] ここで、 R^C および a_3 は、前記式(DL-1)における R^C および a_3 と同義であり、好ましい範囲も同じである。なお、各式における a_3 は、式(C1-a)および(C1-b)では0~2の整数が好ましく、式(C1-c)では0~3の整数が好ましく、式(C1-d)では0~2の整数が好ましく、式(C1-e)では0~4の整数が好ましい。

R_x は、前述の R_x と同じで、置換基を表し、該置換基は、後述の置換基Tが挙げられるが、アルキル基、アリール基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

[0082] 式(DL-1)における R^B は置換基を表し、該置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。なお、 a_2 が2以上の場合、複数存在する R^B は互いに同一でも異なってもよく、 a_3 が2以上の場合、複数存在する R^C は互いに同一でも異なってもよい。

[0083] R^B における置換基は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、ハロゲン原子が好ましく、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基がより好ましい。

[0084] a_2 は、0または1が好ましく、0が特に好ましい。

[0085] R^C は、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基、ニトロ基を表し、アルキル基、ハロゲン原子が好ましい。

- [0086] 上記のアルキル基は、無置換アルキル基、ハロゲン原子が置換したアルキル基が好ましく、なかでもパーハロゲノアルキル基が好ましく、パーフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基が特に好ましい。ハロゲン原子はフッ素原子が好ましい。なお、アルキル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましく、1または2がより好ましく、1が特に好ましい。
- [0087] 上記のシクロアルキル基の炭素数は、3～20が好ましく、3～16がより好ましく、3～12がさらに好ましく、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、3-メチルシクロペンチル、4-メチルシクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、3,5-ジメチルシクロヘキシル等が挙げられる。
- [0088] 上記のアシル基は、ホルミル基、アルキルカルボニル基、アルケニルカルボニル基、シクロアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロ環カルボニル基を含み、アシル基の炭素数は、1～20が好ましく、1～16がより好ましく、1～12がさらに好ましい。例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ピバロイル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル、アクリル、メタクリル、ベンゾイル、ナフトイル、ピリジニルカルボニル等が挙げられる。
- [0089] 上記のアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基の炭素数は1～20が好ましく、1～16がより好ましく、1～8がさらに好ましく、例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、ペンチルスルフィニル、ヘキシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、1-ナフチルスルフィニル、2-ナフチルスルフィニル、p-トルエンスルフィニル等が挙げられる。
- [0090] 上記のアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基の炭素数は1～20が好ましく、1～16がより好ましく、1～8がさらに好ましく、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、フェニルスルホニル、1-ナフチルスルホニル、2-ナフチルスルホニル、p-ト

ルエンシルホニル等が挙げられる。

[0091] a は 0 ～ 2 の整数が好ましく、1 または 2 がより好ましい。

[0092] なお、式 (DL-1) 中、 R^A 、 R^B および R^C における置換基の炭素数の観点からは、炭素数が 6 ～ 40 が好ましく、6 ～ 36 がより好ましく、6 ～ 24 がさらに好ましく、8 ～ 24 が特に好ましい。このため、 R^A 、 R^B および R^C の少なくとも 1 つは、この好ましい範囲の炭素数であることが好ましい。特に、 R^A においては、 R^u が上記炭素数であることが好ましい。

また、 R^A 、 R^B および R^C の炭素数の合計は、6 ～ 50 が好ましく、8 ～ 30 がより好ましく、8 ～ 25 がさらに好ましい。

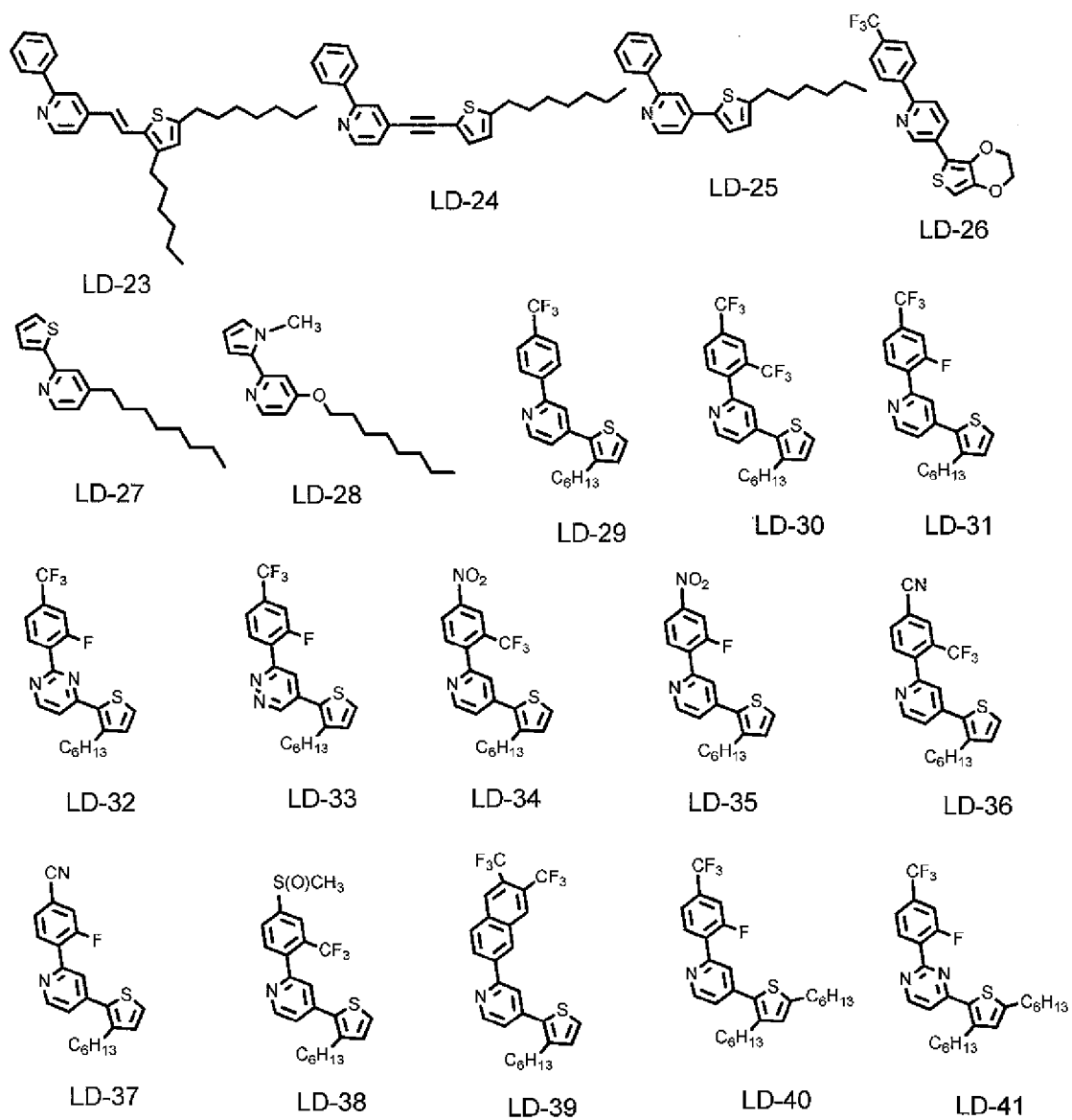
R^A 、 R^B および R^C の少なくとも 1 つが、ヘテロアリール環を含む基であることが好ましく、なかでもチオフェン環を含む基であることが好ましい。

[0093] なかでも、 R^A における R^u がアミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基、特にアリールアミノ基であるものが好ましく、この場合、好ましくは、 L^u が単結合で、 q が 0 の場合である。

[0094] 以下に、本発明の式 (DL-1) で表される配位子の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

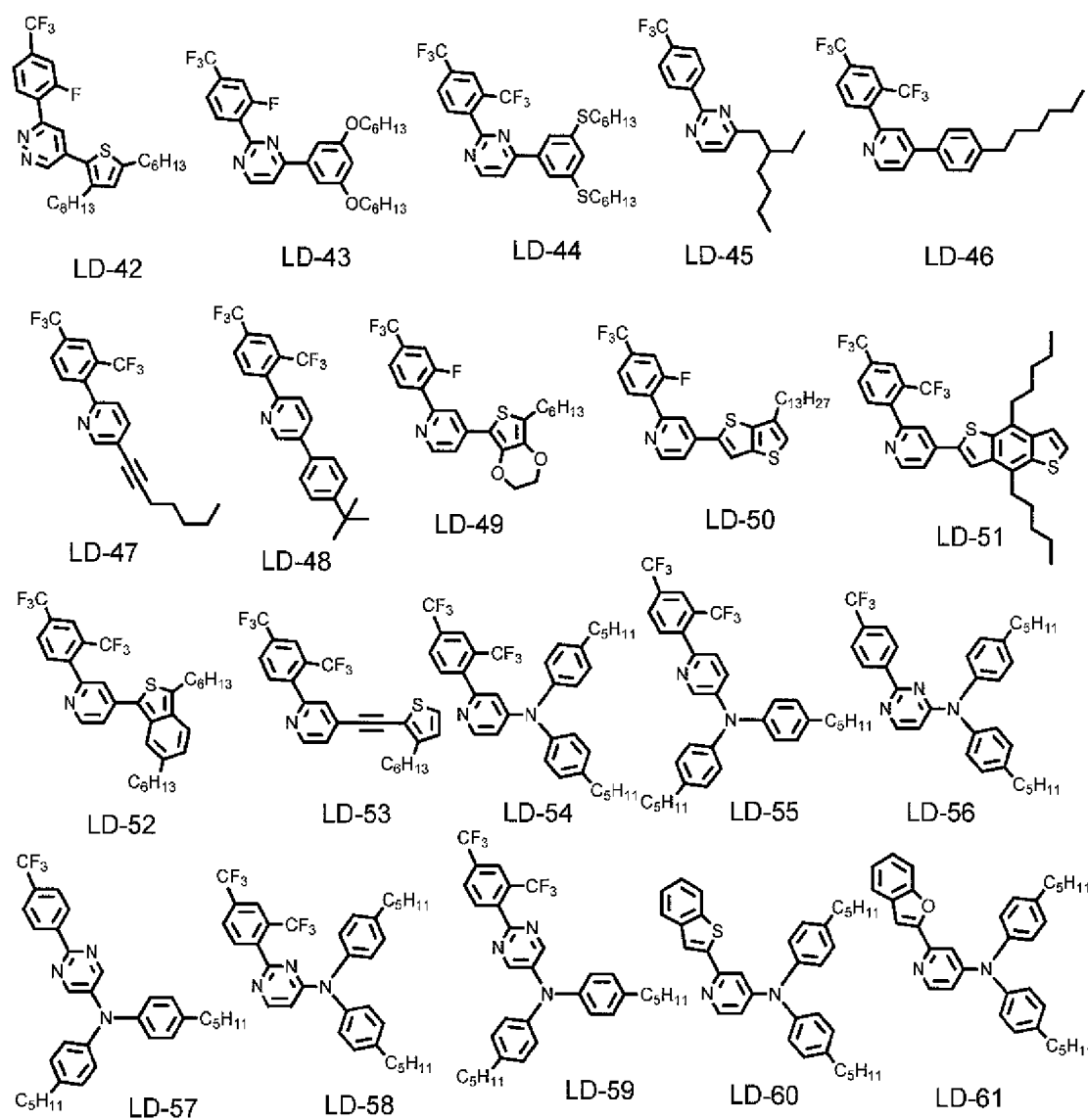
[0095]

[化17]



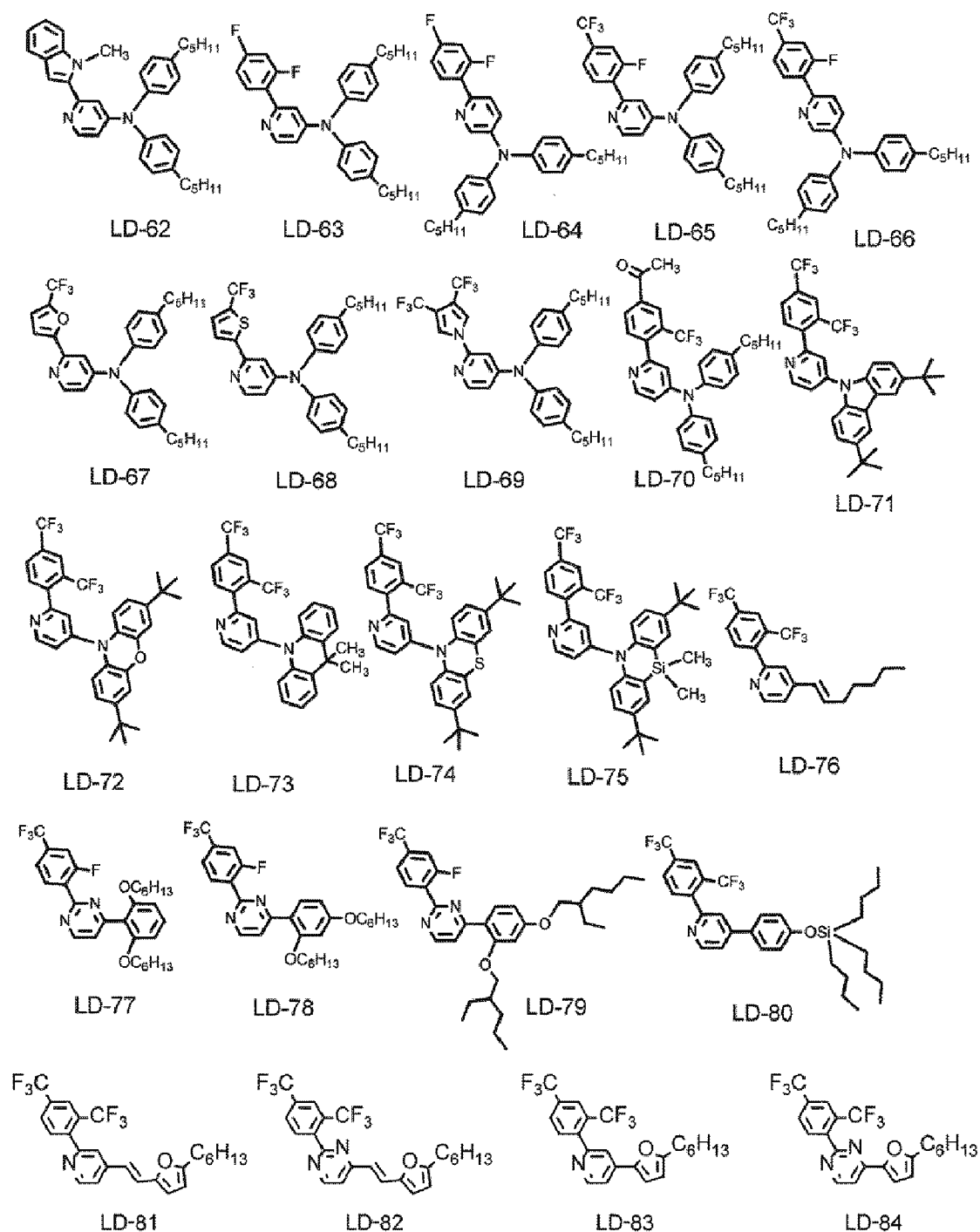
[0097]

[化18]



[0098]

[化19]



[0099] — 配位子 L A —

本発明において、配位子 L A は、前記式 (A L - 1) または (A L - 2) で表される配位子である。

[0100] 式 (A L - 1) および (A L - 2) において、 $Anc^1 \sim Anc^3$ は、 $-C$

O_2H 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}_2$ 、またはこれらのプロトンが解離した基を表す。

ここで、プロトンが解離した基とは、例えば、上記のアニオンもしくはその塩であり、金属イオンMとの配位のためにはアニオンが好ましい。例えば、 $-\text{CO}_2^-$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}^-$ 、 $-\text{PO}_3^{2-}$ である。

本発明においては、 $-\text{CO}_2\text{H}$ もしくはそのプロトンが解離した基が好ましい。

[0101] 式(A L-2)において、 R^{AL} は置換基を表し、該置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。

R^{AL} は、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、置換アミノ基が好ましい。ここで、置換アミノ基としては、アルキルスルホンアミド基が好ましく、アルキル基の炭素数は特に限定されないが、好ましくは1～6である。また、芳香族ヘテロ環基としてはチエニル基、フラニル基が好ましく、チエニル基がより好ましい。

b 1は0～4の整数を表すが、0または1が好ましく、1がより好ましい。

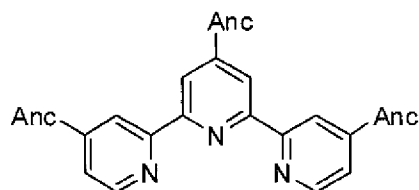
[0102] 以下に、配位子L Aの具体例を示すが、これによって、本発明がこれらに限定されない。

なお、下記構造において、 $\text{Anc}^1 \sim \text{Anc}^3$ は解離可能なプロトンが解離していない状態で表記したが、これらのプロトンが解離して、テトラブチルアンモニウムイオン($^+\text{NBu}_4$)、トリエチルアンモニウムイオン($^+\text{NHEt}_3$)、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、セシウムイオン等とイオン対を形成した塩となってもよい。

[0103] 式(A L-1)で表される配位子の具体例

[0104]

[化20]

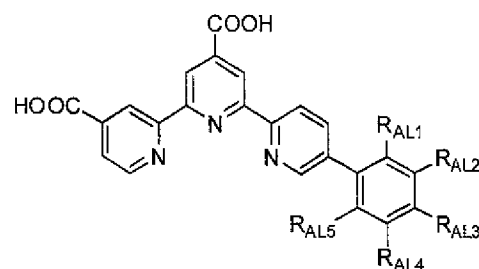


LA-1-1 Anc = COOH

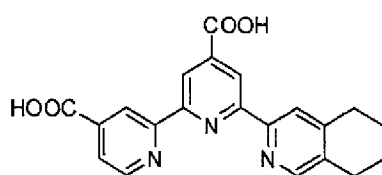
LA-1-2 Anc = SO₃HLA-1-3 Anc = PO₃H₂

[0105] 式 (AL-2) で表される配位子の具体例

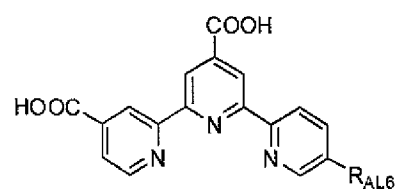
[0106] [化21]



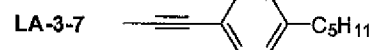
	—R _{AL1}	—R _{AL2}	—R _{AL3}	—R _{AL4}	—R _{AL5}
LA-2-1	—CH ₃	—H	—H	—H	—H
LA-2-2	—H	—CH ₃	—H	—H	—H
LA-2-3	—CH ₃	—H	—H	—CH ₃	—H
LA-2-4	—CH ₃	—H	—H	—H	—CH ₃
LA-2-5	—H	—CH ₃	—H	—CH ₃	—H
LA-2-6	—CH ₃	—H	—CH ₃	—H	—CH ₃
LA-2-7	—CH ₃	—H	—H	—H	— <i>i</i> -C ₃ H ₇
LA-2-8	—H	— <i>i</i> -C ₃ H ₇	—H	—H	—H
LA-2-9	—H	— <i>t</i> -C ₄ H ₉	—H	—H	—H
LA-2-10	—C ₆ H ₅	—H	—H	—H	—H
LA-2-11	—H	—C ₆ H ₅	—H	—H	—H
LA-2-12	—CF ₃	—H	—H	—H	—H
LA-2-13	—H	—CF ₃	—H	—H	—H
LA-2-14	—H	—H	—CF ₃	—H	—H
LA-2-15	—H	—CF ₃	—H	—CF ₃	—H
LA-2-16	—F	—H	—H	—H	—H
LA-2-17	—H	—F	—H	—H	—H
LA-2-18	—H	—H	—F	—H	—H
LA-2-19	—F	—H	—F	—H	—H
LA-2-20	—F	—H	—H	—F	—H
LA-2-21	—H	—CN	—H	—H	—H



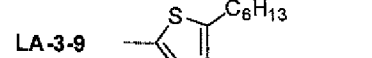
LA-4-1

—R_{AL6}LA-3-1 —CH₂CH₃LA-3-2 —CH₂CH₂CH₂CH₂CH₃LA-3-3 —*i*-C₄H₉LA-3-4 —*t*-C₄H₉LA-3-5 —CH₂C₆H₅

LA-3-6



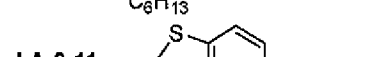
LA-3-7

LA-3-8 —NH₂SO₂CH₃

LA-3-9



LA-3-10



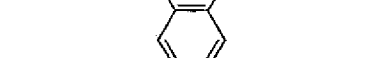
LA-3-11



LA-3-12



LA-3-13



LA-3-14

[0107] — 配位子 Z —

Zは、単座の配位子を表す。Zは、例えば、アシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、チオシアネート基、イソチオシアネート基、シアネート基、イソシアネート基、セレネート基、イソセレネート基、イソセレノシアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基およびアリールオキシ基からなる群より選ばれた基で配位する単座の配位子またはハロゲン原子、ホスフィン配位子、カルボニル、ジアルキルケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミドおよびチオ尿素からなる群より選ばれる単座の配位子を挙げることができる。Zとして好ましくは、イソチオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、ハロゲン原子またはシアノ基である。なお配位子Zがアルキル部位、アルケニル部位、アルキニル部位、アルキレン部位等を含む場合、それらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール部位、ヘテロ環部位、シクロアルキル部位等を含む場合、それらは置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。

[0108] — 電荷中和対イオン C I —

C Iは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。一般に、色素が陽イオンまたは陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を有するかどうかは、金属錯体色素中の金属、配位子および置換基に依存する。

置換基が解離性基を有することなどにより、金属錯体色素は解離して負電荷を有していてもよい。この場合、金属錯体色素全体の電荷はC Iにより電氣的に中性とされる。

[0109] 対イオンC Iが正の対イオンの場合、例えば、対イオンC Iは、無機もしくは有機のアンモニウムイオン（例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等）、ホスホニウムイオン（例えばテトラアルキルホ

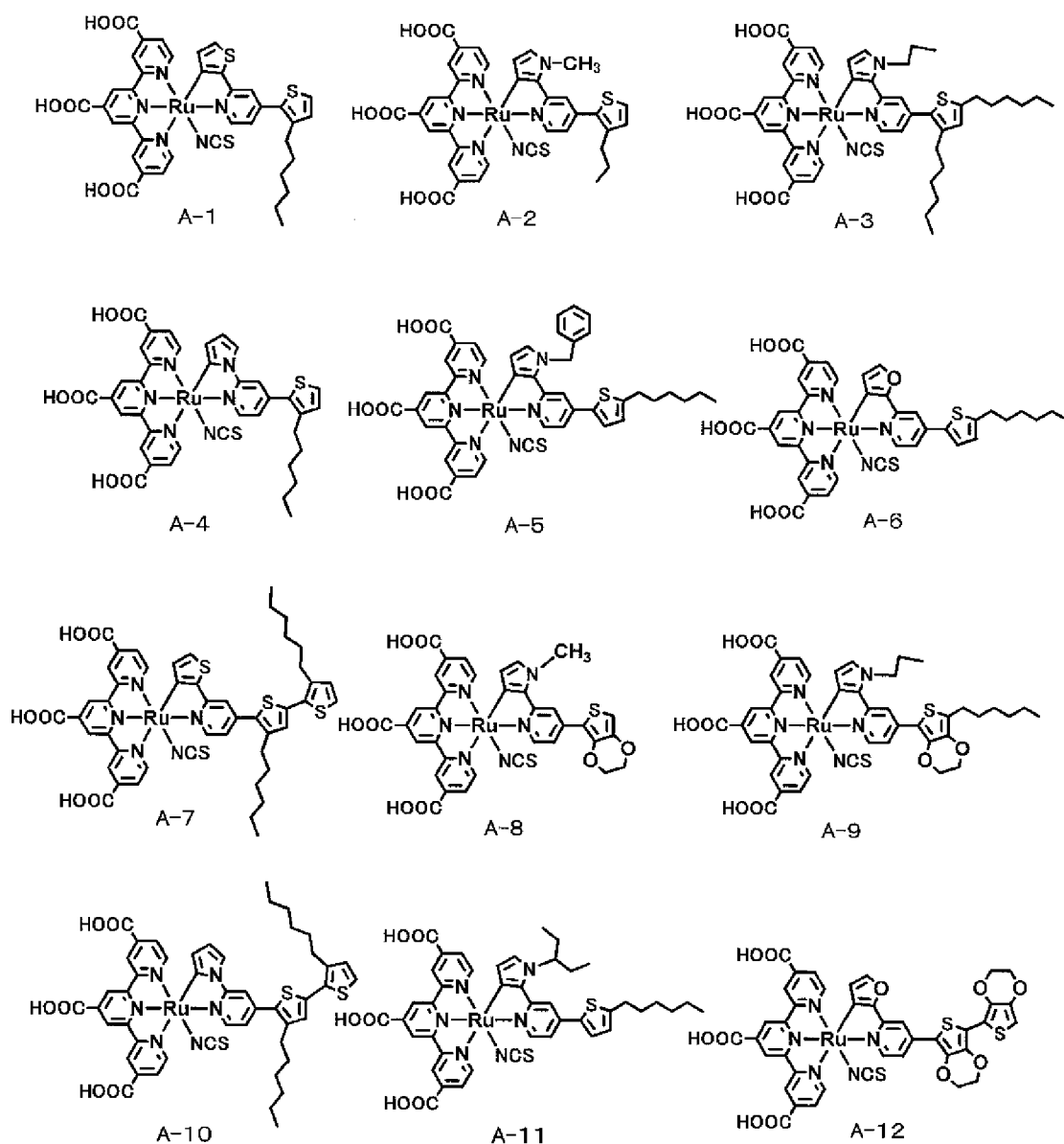
スホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン等)、アルカリ金属イオン、金属錯体イオンまたはプロトンである。正の対イオンとしては、無機もしくは有機のアンモニウムイオン(トリエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等)またはプロトンが好ましい。

[0110] 対イオンC⁺が負の対イオンの場合、例えば、対イオンC⁺は、無機陰イオンでも有機陰イオンでもよい。例えば、水酸化物イオン、ハロゲン陰イオン(例えば、フッ化物イオン、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等)、置換もしくは無置換のアルキルカルボン酸イオン(酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン等)、置換もしくは無置換のアリールカルボン酸イオン(安息香酸イオン等)、置換もしくは無置換のアルキルスルホン酸イオン(メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン等)、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロロベンゼンスルホン酸イオン等)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン等)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン等)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロホスフェートイオンまたはピクリン酸イオンが挙げられる。さらに電荷均衡対イオンとして、イオン性ポリマーあるいは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよく、金属錯イオン〔例えばビス(ベンゼン-1,2-ジチオラト)ニッケル(II)等〕も使用可能である。負の対イオンとしては、ハロゲン陰イオン、置換もしくは無置換のアルキルカルボン酸イオン、置換もしくは無置換のアルキルスルホン酸イオン、置換もしくは無置換のアリールスルホン酸イオン、アリールジスルホン酸イオン、過塩素酸イオンまたはヘキサフルオロホスフェートイオンが好ましく、ハロゲン陰イオンまたはヘキサフルオロホスフェートイオンがより好ましい。

[0111] 以下に、本発明の金属錯体色素の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。なお、下記構造において、式(1)におけるC⁺はプロトンとし

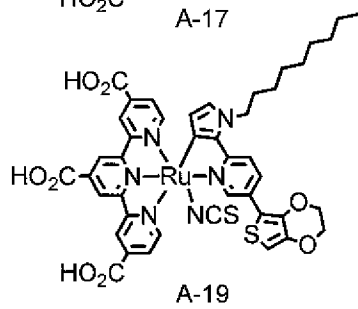
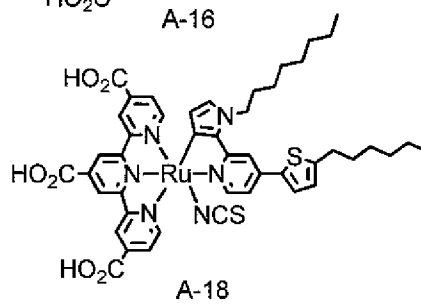
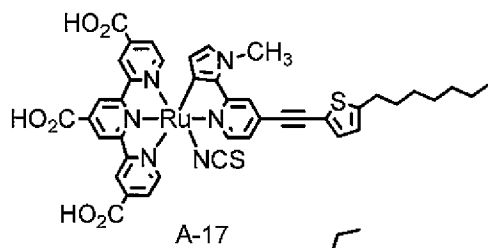
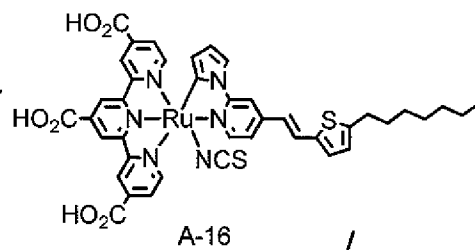
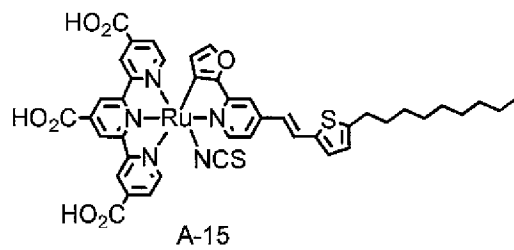
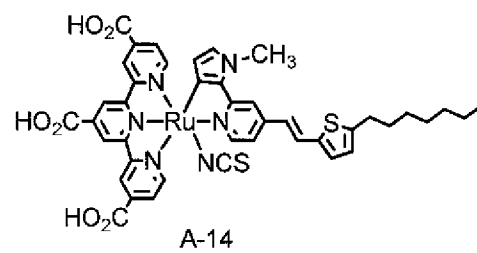
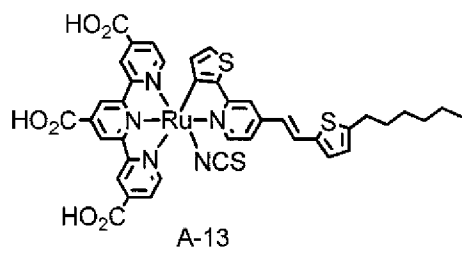
て標記したが、テトラブチルアンモニウムイオン ($+NBu_4$) やナトリウムイオン等でもよい。

[0112] [化22]



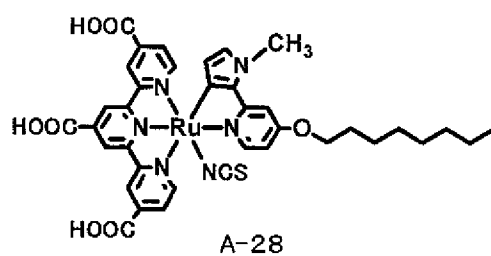
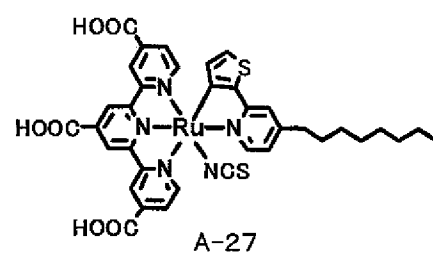
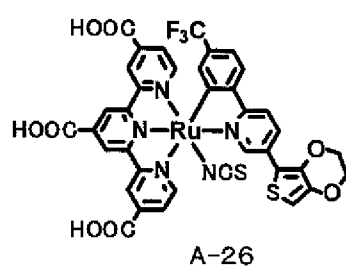
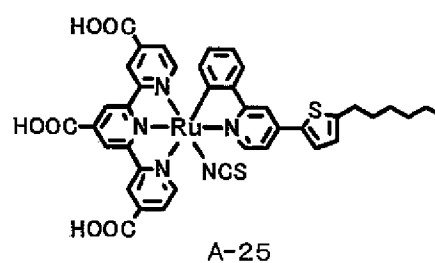
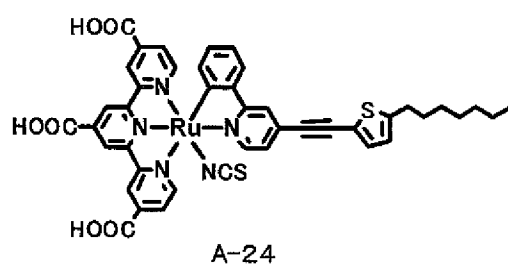
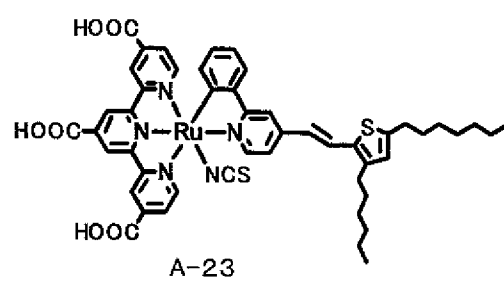
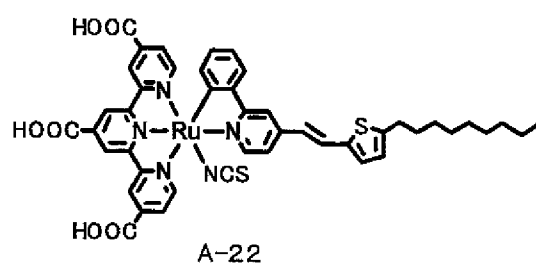
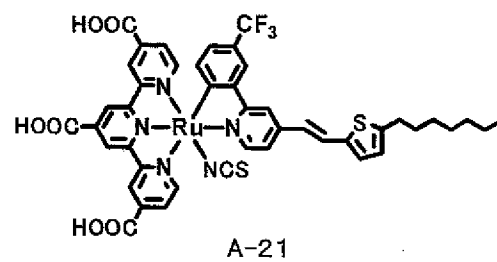
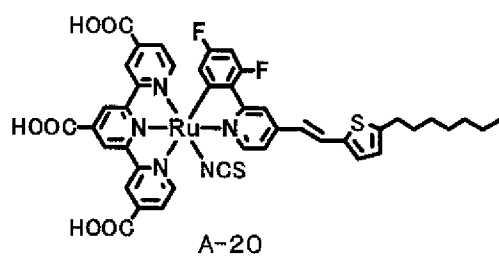
[0113]

[化23]



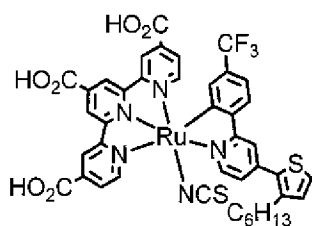
[0114]

[化24]

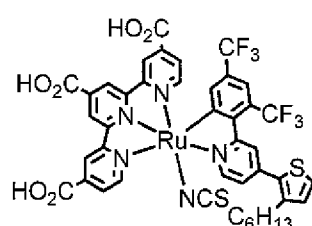


[0115]

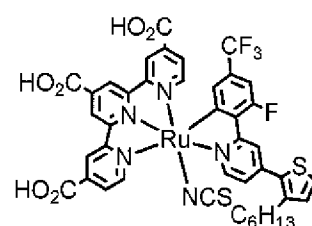
[化25]



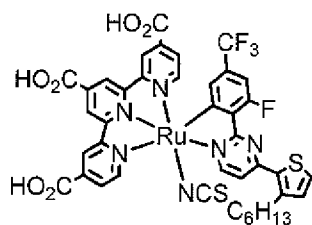
A-29



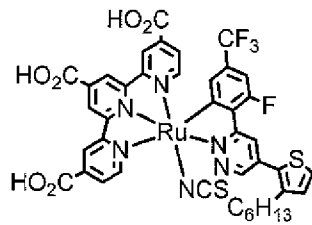
A-30



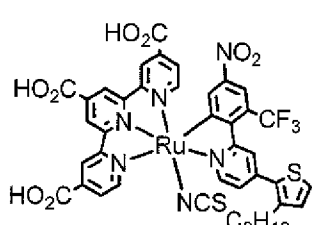
A-31



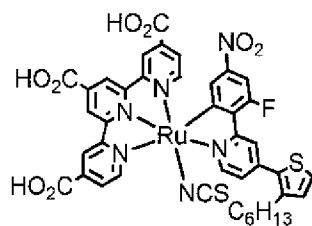
A-32



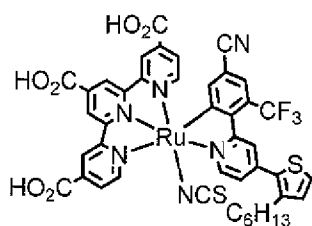
A-33



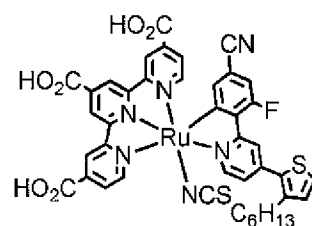
A-34



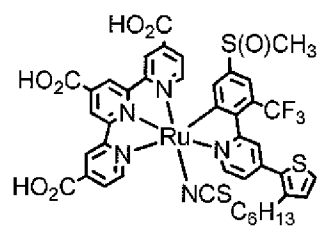
A-35



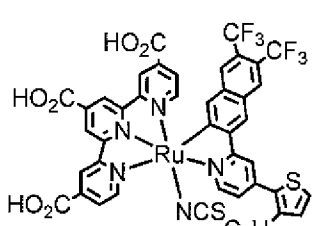
A-36



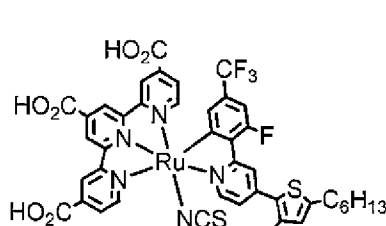
A-37



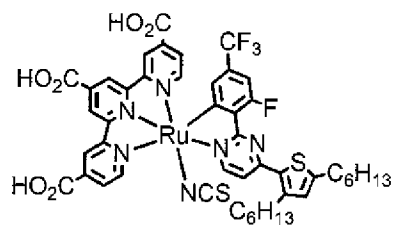
A-38



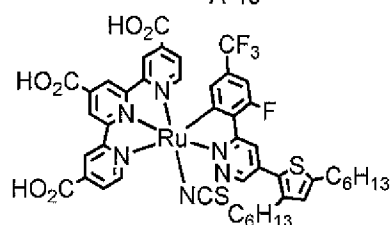
A-39



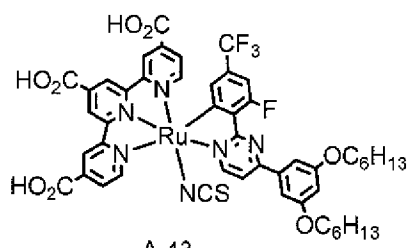
A-40



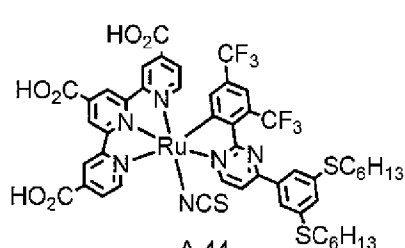
A-41



A-42

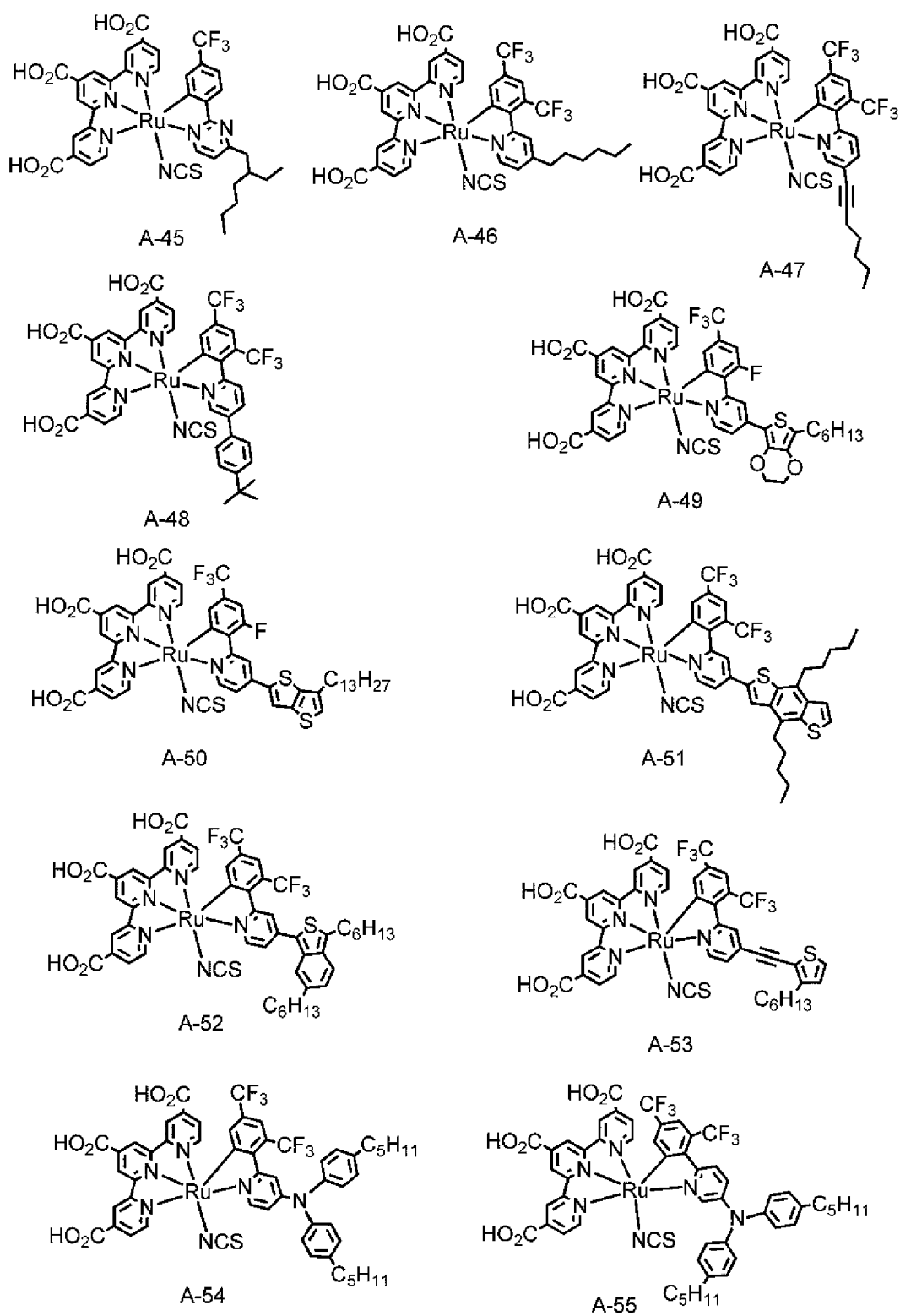


A-43



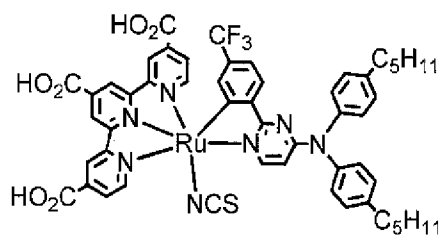
A-44

[0116] [化26]

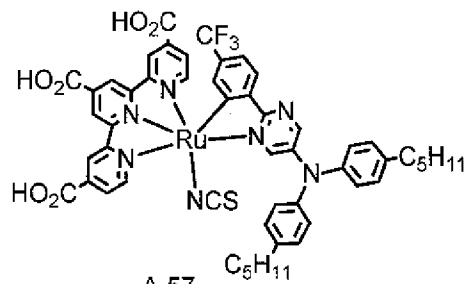


[0117]

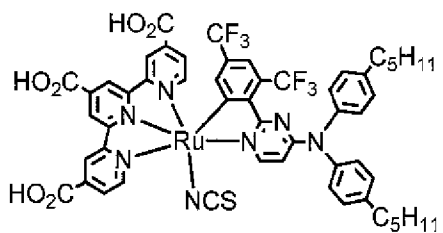
[化27]



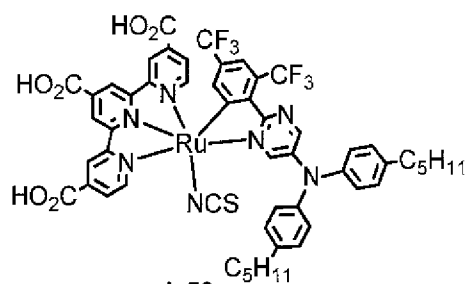
A-56



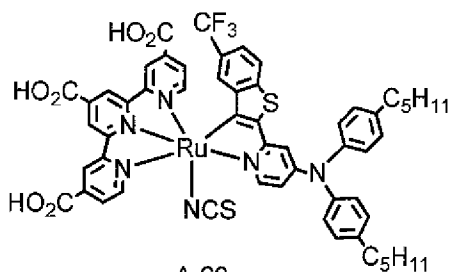
A-57



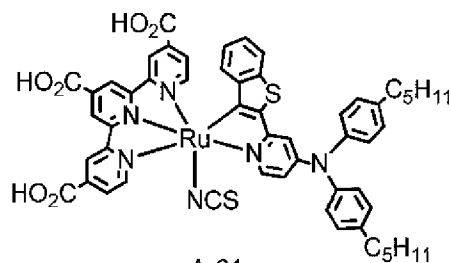
A-58



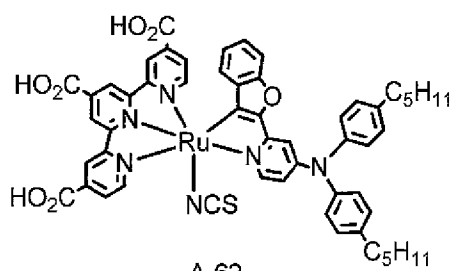
A-59



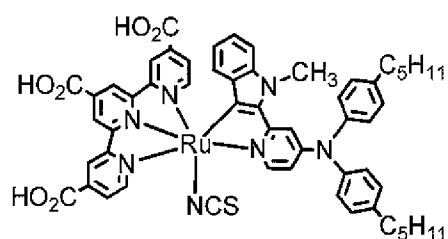
A-60



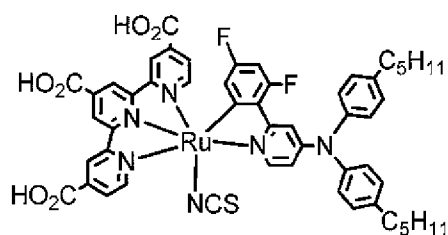
A-61



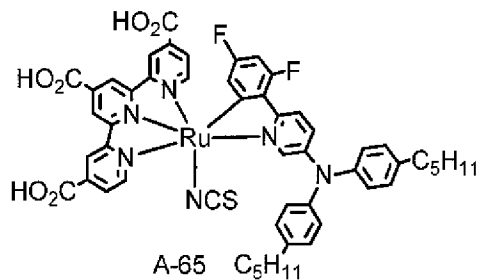
A-62



A-63



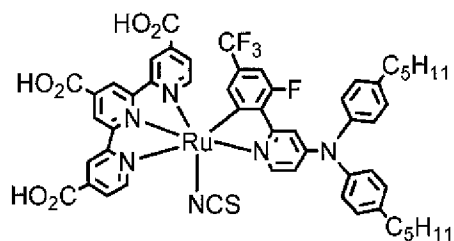
A-64



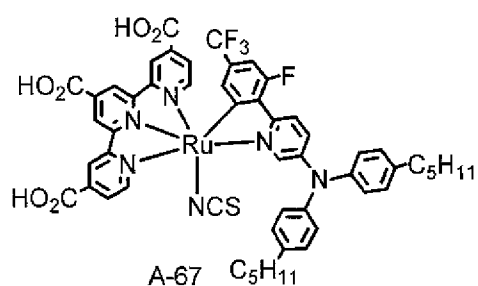
A-65

[0118]

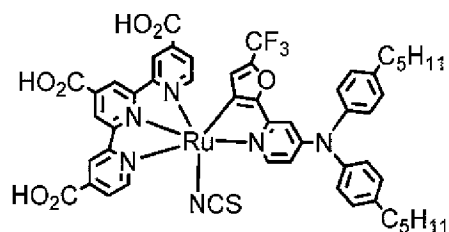
[化28]



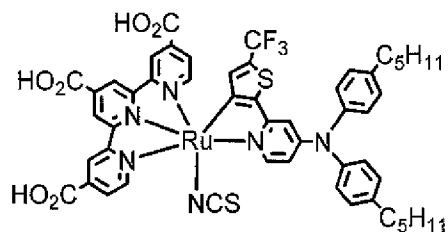
A-66



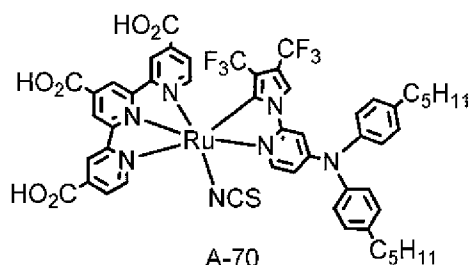
A-67



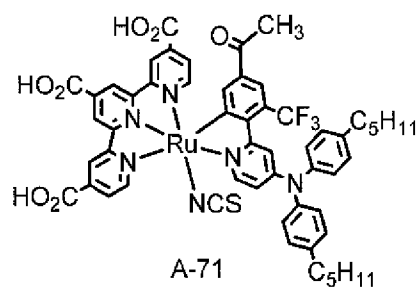
A-68



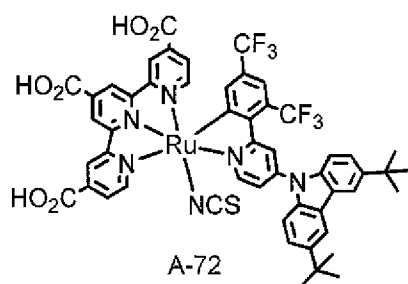
A-69



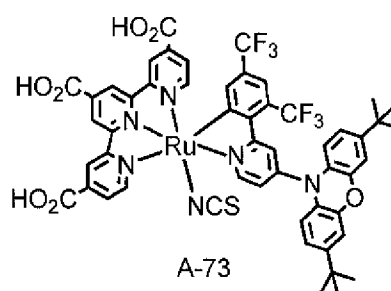
A-70



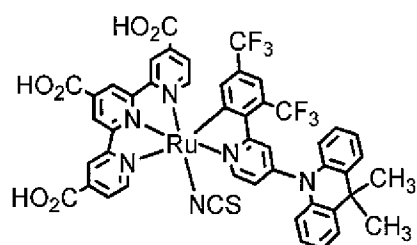
A-71



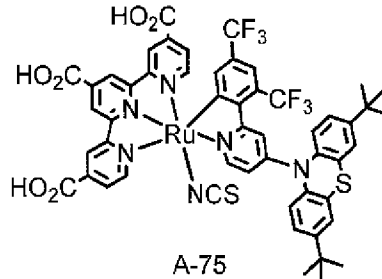
A-72



A-73



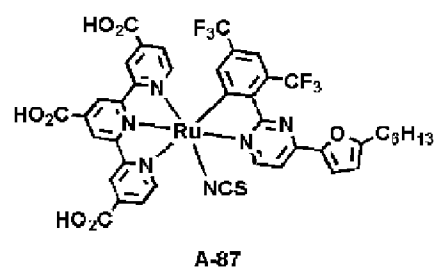
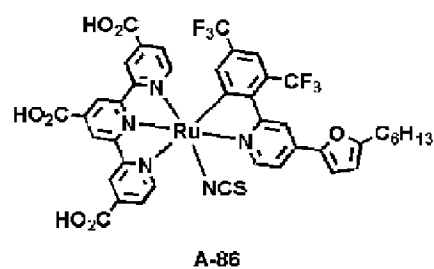
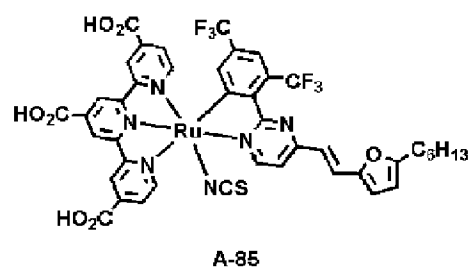
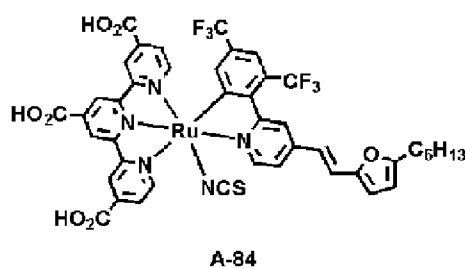
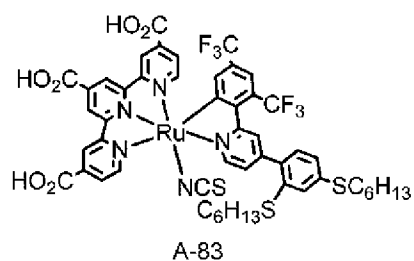
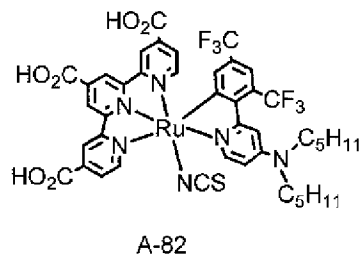
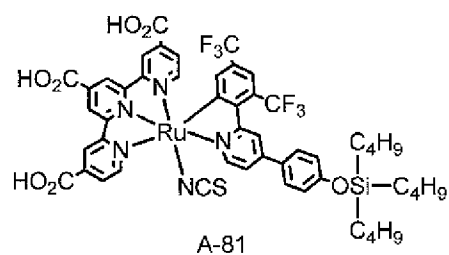
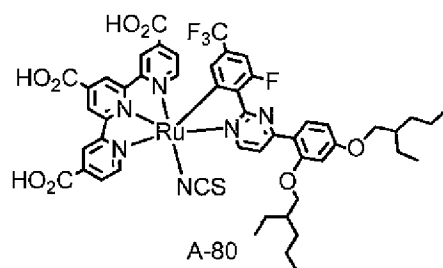
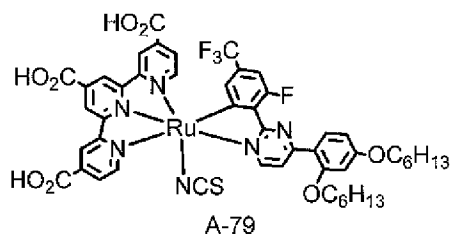
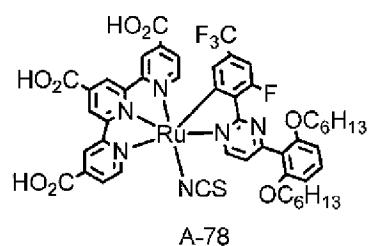
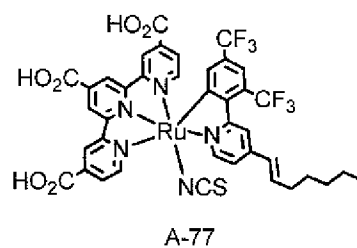
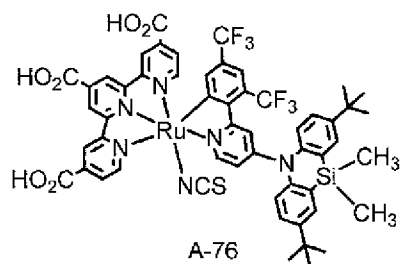
A-74



A-75

[0119]

[化29]



[0120] 本発明の金属錯体色素は、特開2009-51999号公報、Chemistry – A European Journal, 17 (39), 10871~10878 (2011)、Angewandte Chemie, 84, 824~826 (1972)、Dalton Transactions, 5, 770~772 (2009)、特開2001-291534号公報や当該公報に引用された方法に準じた方法、Angew. Chem. Int. Ed., 50, 2054~2058 (2011)に記載の方法に準じた方法で容易に合成することができる。

[0121] 本発明の金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは300~1000nmの範囲であり、より好ましくは350~950nmの範囲であり、特に好ましくは370~900nmの範囲である。

[0122] 本発明においては、本発明の金属錯体色素と他の色素を併用してもよい。

併用する色素としては、特表平7-500630号公報に記載のRu錯体色素（特に第5頁左下欄5行目~第7頁右上欄7行目に例1~例19で合成された色素）、特表2002-512729号公報に記載のRu錯体色素（特に第20頁の下から3行目~第29頁23行目に例1~例16で合成された色素）、特開2001-59062号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0087~0104に記載の色素）、特開2001-6760号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0093~0102に記載の色素）、特開2001-253894号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0009~0010に記載の色素）、特開2003-212851号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0005に記載の色素）、国際公開第2007/91525号パンフレットに記載のRu錯体色素（特に、[0067]に記載の色素）、特開2001-291534号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0120~0144に記載の色素）、特開2012-012570号公報に記載のRu錯体色素（特に、段落番号0095~0103に記載の色素）、国際公開第2013/47615号パンフレットに記載のRu錯体色素（特に、[0078]~[0082]に記載の色素

）、特開平１１－２１４７３０号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００３６～００４７に記載の色素）、特開２０１２－１４４６８８号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００３９～００４６および段落番号００５４～００６０に記載の色素）、特開２０１２－８４５０３号公報に記載のスクアリリウムシアニン色素（特に、段落番号００６６～００７６などに記載の色素）、特開２００４－０６３２７４号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００１７～００２１に記載の色素）、特開２００５－１２３０３３号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００２１～００２８に記載の色素）、特開２００７－２８７６９４号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００９１～００９６に記載の色素）、特開２００８－７１６４８号公報に記載の有機色素（特に、段落番号００３０～００３４に記載の色素）、国際公開第２００７／１１９５２５号パンフレットに記載の有機色素（特に、〔００２４〕に記載の色素）、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 1～5 (2010) 等に記載のポルフィリン色素、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 8358 (2007) 等に記載のフタロシアニン色素が挙げられる。

併用する色素として好ましくは、Ru錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、または有機色素が挙げられる。

[0123] 本発明の金属錯体色素と他の色素を併用する場合、本発明の金属錯体色素の質量／他の色素の質量の比は、 $95/5 \sim 10/90$ が好ましく、 $95/5 \sim 50/50$ がより好ましく、 $95/5 \sim 60/40$ がさらに好ましく、 $95/5 \sim 65/35$ が特に好ましく、 $95/5 \sim 70/30$ が最も好ましい。

[0124] — 導電性支持体 —

導電性支持体は、金属のように支持体そのものに導電性があるものか、または表面に導電膜層を有するガラスもしくはプラスチックの支持体であるのが好ましい。プラスチックの支持体としては、例えば、特開２００１－２９１５３４号公報の段落番号０１５３に記載の透明ポリマーフィルムが挙げら

れる。支持体としては、ガラスおよびプラスチックの他、セラミック（特開 2005-135902 号公報）、導電性樹脂（特開 2001-160425 号公報）を用いてもよい。導電性支持体上には、表面に光マネージメント機能を施してもよく、例えば、特開 2003-123859 号公報に記載の高屈折膜および低屈折率の酸化物膜を交互に積層した反射防止膜を有してもよく、特開 2002-260746 号公報に記載のライトガイド機能を有してもよい。

[0125] 導電膜層の厚さは 0.01～30 μm であることが好ましく、0.03～25 μm であることが更に好ましく、特に好ましくは 0.05～20 μm である。

[0126] 導電性支持体は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは光の透過率が 10% 以上であることを意味し、50% 以上であることが好ましく、80% 以上であることが特に好ましい。透明導電性支持体としては、ガラスもしくはプラスチックに導電性の金属酸化物を塗設したものが好ましい。金属酸化物としてはスズ酸化物が好ましく、インジウムスズ酸化物、フッ素ドーパド酸化物が特に好ましい。このときの導電性の金属酸化物の塗布量は、ガラスもしくはプラスチックの支持体 1 m^2 当たり 0.1～100 g が好ましい。透明導電性支持体を用いる場合、光は支持体側から入射させることが好ましい。

[0127] — 半導体微粒子 —

半導体微粒子は、好ましくは金属のカルコゲニド（例えば酸化物、硫化物、セレン化物等）またはペロブスカイトの微粒子である。金属のカルコゲニドとしては、好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、もしくはタンタルの酸化物、硫化カドミウム、セレン化カドミウム等が挙げられる。ペロブスカイトとしては、好ましくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム等が挙げられる。これらのうち酸化チタン（チタニア）、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンが特

に好ましい。

[0128] チタニアの結晶構造としては、アナターゼ型、ブルッカイト型、またはルチル型が挙げられ、アナターゼ型、ブルッカイト型が好ましい。チタニアナノチューブ・ナノワイヤー・ナノロッドをチタニア微粒子に混合するか、または半導体電極として用いてもよい。

[0129] 半導体微粒子の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で1次粒子として0.001~1 μm 、分散物の平均粒径として0.01~100 μm であることが好ましい。半導体微粒子を導電性支持体上に塗設する方法として、湿式法、乾式法、その他の方法が挙げられる。

[0130] 透明導電膜と半導体層（感光体層）の間には、電解質と電極が直接接触することによる逆電流を防止するため、短絡防止層を形成することが好ましい。光電極と対極の接触を防ぐために、スペーサーやセパレータを用いることが好ましい。半導体微粒子は多くの色素を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子を支持体上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常5000倍程度である。一般に、半導体微粒子を含む層（感光体層）の厚みが大いほど単位面積当たりに担持できる色素の量が増えるため光の吸収効率が上がるが、発生した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。半導体層である感光体層の好ましい厚みは素子の用途によって異なるが、典型的には0.1~100 μm である。色素増感太陽電池として用いる場合は、1~50 μm が好ましく、3~30 μm がより好ましい。半導体微粒子は、支持体に塗布した後に粒子同士を密着させるために、100~800℃の温度で10分~10時間焼成してもよい。支持体としてガラスを用いる場合、製膜温度は60~400℃が好ましい。

[0131] なお、半導体微粒子の支持体1 m^2 当たりの塗布量は0.5~500 g、さらには5~100 gが好ましい。色素の使用量は、全体で、支持体1 m^2 当たり0.01~100ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1~50ミリ

モル、特に好ましくは0.1～10ミリモルである。この場合、本発明の金属錯体色素の使用量は5モル%以上とすることが好ましい。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は半導体微粒子1gに対して0.001～1ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1～0.5ミリモルである。このような色素量とすることによって、半導体微粒子における増感効果が十分に得られる。

前記色素が塩である場合、前記特定の金属錯体色素の対イオンは特に限定されず、例えばアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオン等が挙げられる。

[0132] 色素を吸着させた後に、アミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。好ましいアミン類としてピリジン類（例えば4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン）等が挙げられる。これらは液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

[0133] 本発明の光電変換素子（例えば光電変換素子10）および色素増感太陽電池（例えば色素増感太陽電池20）においては、少なくとも上記の本発明の金属錯体色素を使用する。

[0134] — 電荷移動体層 —

本発明の光電変換素子に用いられる電荷移動体層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する層であり、受光電極（光電極）と対極（対向電極）との間に設けられる。電荷移動体層は電解質を含む。電解質の例としては、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体電解質、酸化還元対を有機溶媒に溶解した液体をポリマーマトリクスに含浸したいわゆるゲル電解質、酸化還元対を含有する熔融塩などが挙げられる。光電変換効率を高めるためには液体電解質が好ましい。液体電解質の溶媒はニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が用いられるが、ニトリル化合物が好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0135] 酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体）が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨ

ウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムがより好ましい)との組み合わせ、アルキルビオローゲン(例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート)とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン類(例えばヒドロキノン、ナフトヒドロキノン等)とその酸化体との組み合わせ、2価と3価の鉄錯体の組み合わせ(例えば赤血塩と黄血塩の組み合わせ)、2価と3価のコバルト錯体の組み合わせ等が挙げられる。これらのうち、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせまたは2価と3価のコバルト錯体の組み合わせが好ましい。

[0136] 前記コバルト錯体は、なかでも下記式(CC)で表される錯体が好ましい。

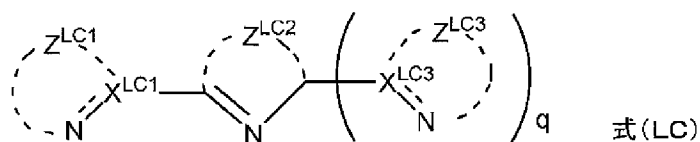
[0137] $\text{Co}(\text{LL})_m \text{a}(\text{X})_m \text{b} \cdot \text{Cl}$ 式(CC)

[0138] 式(CC)において、LLは2座または3座の配位子を表す。Xは単座の配位子を表す。maは0～3の整数を表す。mbは0～6の整数を表す。Clは電荷を中和させるのに対イオンが必要な場合の対イオンを表す。

[0139] Clは前記式(I)におけるClが挙げられる。

LLは下記式(LC)で表される配位子が好ましい。

[0140] [化30]



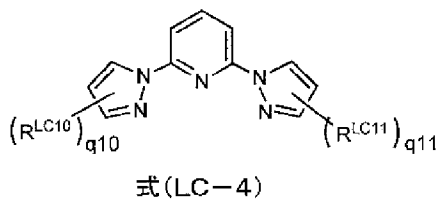
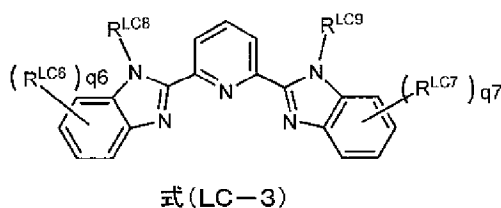
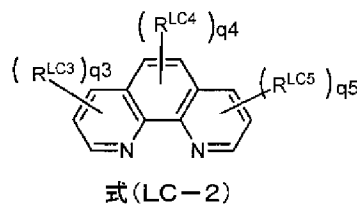
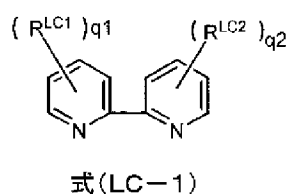
[0141] 式(LC)において、 X^{LC1} および X^{LC3} は各々独立に炭素原子または窒素原子を表す。ここで、 X^{LC1} が炭素原子の場合、 X^{LC1} と隣接するN原子の結合は二重結合($\text{X}^{\text{LC1}}=\text{N}$)を表し、 X^{LC3} が炭素原子の場合、 X^{LC3} と隣接するN原子の結合は二重結合($\text{X}^{\text{LC3}}=\text{N}$)を表し、 X^{LC1} が窒素原子の場合、 X^{LC1} と隣接するN原子の結合は単結合($\text{X}^{\text{LC1}}-\text{N}$)を表し、 X^{LC3} が窒素原子の場合、 X^{LC3} と隣接するN原子の結合は単結合($\text{X}^{\text{LC3}}-\text{N}$)を表す。

Z^{LC1} 、 Z^{LC2} および Z^{LC3} は各々独立に、5員環または6員環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。 Z^{LC1} 、 Z^{LC2} および Z^{LC3} は置換基を有していてもよく、置換基を介して隣接する環と閉環していてもよい。該置換基としては、後述の置換基Tが挙げられる。 q は0または1を表す。なお、 q が0の場合、 X^{LC3} が Z^{LC2} で形成される5員環または6員環に結合する位置の炭素原子は、水素原子、または Z^{LC3} で形成されるヘテロ環基以外の置換基が結合する。

[0142] 式(CC)中、Xはハロゲンイオンが好ましい。

[0143] 上記式(LC)で表される配位子は、下記式(LC-1)～(LC-4)で表される配位子がより好ましい。

[0144] [化31]



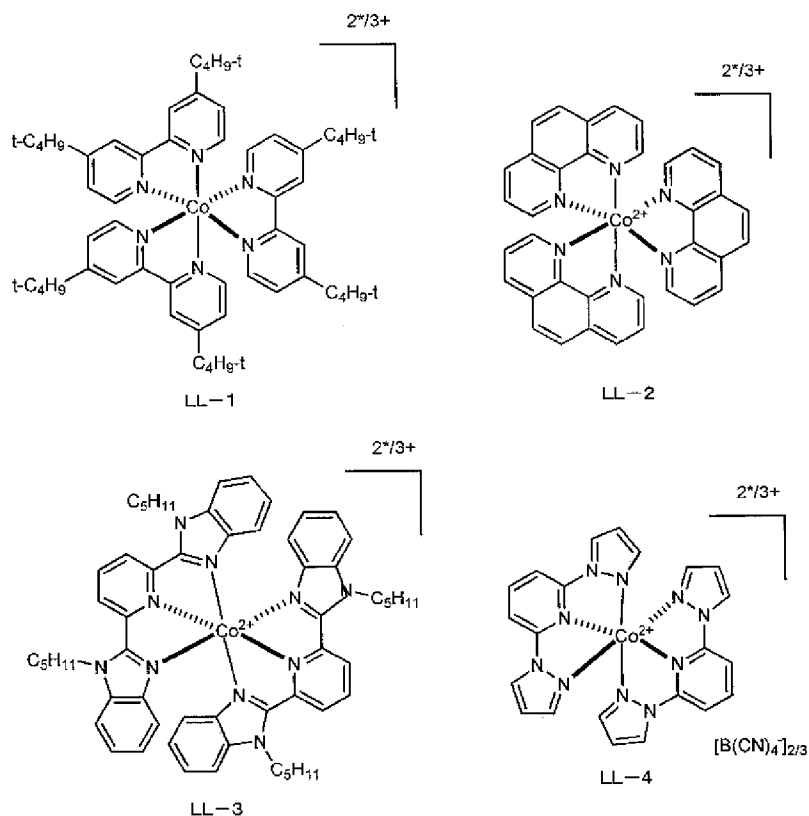
[0145] $R^{LC1} \sim R^{LC11}$ は各々独立に置換基を表す。 $q1$ 、 $q2$ 、 $q6$ および $q7$ は各々独立に、0～4の整数を表す。 $q3$ 、 $q5$ 、 $q10$ および $q11$ は各々独立に、0～3の整数を表す。 $q4$ は0～2の整数を表す。

[0146] 式(LC-1)～(LC-4)において、 $R^{LC1} \sim R^{LC11}$ における置換基は、例えば、脂肪族基、芳香族基、複素環基等が挙げられる。置換基の具体的な例としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、ヘテロ環基等を挙げることができる。好ましい例としては、アルキル基（例えばメチル、エチル、*n*-ブチル、*n*-ヘキシル、イソブチル、*sec*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ドデシル、

シクロヘキシル、ベンジル等)、アリール基(例えばフェニル、トリル、ナフチル等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシ等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ、*n*-ブチルチオ、*n*-ヘキシルチオ、2-エチルヘキシルチオ等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ、ナフトキシ等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等)、ヘテロ環基(例えば、2-チエニル、2-フリル等)を挙げることができる。

[0147] 式(LC)で表される配位子を有するコバルト錯体の具体例としては、例えば以下の錯体が挙げられる。

[0148] [化32]



[0149] 電解質として、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせを用いる場合、5員環または6員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩をさらに併用するのが好ましい。

[0150] 酸化還元対を溶かす有機溶媒としては、非プロトン性の極性溶媒(例えばアセトニトリル、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、ジメチルホルムアミド、

ジメチルスルホキシド、スルホラン、1, 3-ジメチルイミダゾリノン、3-メチルオキサゾリジノン等）が好ましい。ゲル電解質のマトリクスに使用されるポリマー（ポリマーマトリクス）としては、例えばポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオリド等が挙げられる。溶融塩としては、例えばヨウ化リチウムと他の少なくとも1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。この場合のポリマーの添加量は1～50質量%である。また、 γ -ブチロラクトンを電解液に含んでもよく、これによりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり変換効率が向上する。

[0151] 電解質への添加物として、前述の4-tert-ブチルピリジンのほか、アミノピリジン系化合物、ベンズイミダゾール系化合物、アミノトリアゾール系化合物およびアミノチアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、アミノトリアジン系化合物、尿素誘導体、アミド化合物、ピリミジン系化合物および窒素を含まない複素環を加えることができる。

[0152] また、光電変換効率を向上するために、電解液の水分を制御する方法をとってもよい。水分を制御する好ましい方法としては、濃度を制御する方法や脱水剤を共存させる方法を挙げることができる。ヨウ素の毒性軽減のために、ヨウ素とシクロデキストリンの包摂化合物の使用をしてもよく、水分を常時補給する方法を用いてもよい。また環状アミジンを用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0153] 電解質として溶融塩を用いてもよく、好ましい溶融塩としては、イミダゾリウムまたはトリアゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、オキサゾリウム系、ピリジニウム系、グアニジウム系およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらカチオン系に対して特定のアニオンと組み合わせてもよい。これらの溶融塩に対しては添加物を加えてもよい。液晶性の置換基を持ってもよい。また、四級アンモニウム塩系の溶融塩を用いてもよい。

[0154] これら以外の溶融塩としては、例えば、ヨウ化リチウムと他の少なくとも

1種類のリチウム塩（例えば酢酸リチウム、過塩素酸リチウム等）にポリエチレンオキシドを混合することにより、室温での流動性を付与したもの等が挙げられる。

[0155] 電解質と溶媒からなる電解液にゲル化剤を添加してゲル化させることにより、電解質を擬固体化してもよい（擬固体化された電解質を、以下、「擬固体電解質」ともいう。）。ゲル化剤としては、分子量1000以下の有機化合物、分子量500～5000の範囲のSi含有化合物、特定の酸性化合物と塩基性化合物からできる有機塩、ソルビトール誘導体、ポリビニルピリジンが挙げられる。

[0156] また、マトリックス高分子、架橋型高分子化合物またはモノマー、架橋剤、電解質および溶媒を高分子中に閉じ込める方法を用いてもよい。

マトリックス高分子として好ましくは、含窒素複素環を主鎖あるいは側鎖の繰り返し単位中に持つ高分子およびこれらを求電子性化合物と反応させた架橋体、トリアジン構造を持つ高分子、ウレイド構造をもつ高分子、液晶性化合物を含むもの、エーテル結合を有する高分子、ポリフッ化ビニリデン系、メタクリレート・アクリレート系、熱硬化性樹脂、架橋ポリシロキサン、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアルキレングリコールとデキストリンなどの包摂化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子などが挙げられる。これらにアルカリ膨潤型高分子、一つの高分子内にカチオン部位とヨウ素との電荷移動錯体を形成できる化合物を持った高分子などを添加してもよい。

[0157] ポリマーマトリックスとして、2官能以上のイソシアネートと、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基などの官能基とを反応させた架橋ポリマーを含む系を用いても良い。また、ヒドロシル基と二重結合性化合物による架橋高分子、ポリスルホン酸またはポリカルボン酸などを2価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法などを用いてもよい。

[0158] 上記擬固体電解質との組み合わせで好ましく用いることができる溶媒としては、特定のリン酸エステル、エチレンカーボネートを含む混合溶媒、特定

の比誘電率を持つ溶媒等が挙げられる。固体電解質膜あるいは細孔に液体電解質溶液を保持させてもよく、その方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタなどの布状固体が挙げられる。

[0159] 以上の液体電解質および擬固体電解質の代わりに、p型半導体あるいはホール輸送材料などの固体電荷輸送層、例えば、CuI、CuNCsなどを用いることができる。また、Nature, vol. 486, p. 487 (2012) 等に記載の電解質を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いてもよい。有機ホール輸送材料として好ましくは、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリピロールおよびポリシランなどの導電性高分子および2個の環がC、Siなど四面体構造をとる中心元素を共有するスピロ化合物、トリアリールアミンなどの芳香族アミン誘導体、トリフェニレン誘導体、含窒素複素環誘導体、液晶性シアノ誘導体が挙げられる。

[0160] 酸化還元対は、電子のキャリアになるので、ある程度の濃度が必要である。好ましい濃度としては合計で0.01モル/L以上であり、より好ましくは0.1モル/L以上であり、特に好ましくは0.3モル/L以上である。この場合の上限は特に制限はないが、通常5モル/L程度である。

[0161] — 共吸着剤 —

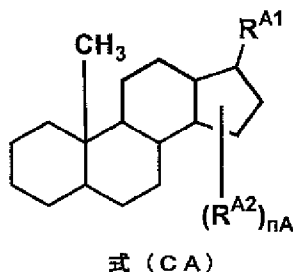
本発明の光電変換素子においては、本発明の金属錯体色素または必要により併用する色素とともに共吸着剤を使用することが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシ基もしくはその塩）を1つ以上有する共吸着剤が好ましく、脂肪酸やステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。脂肪酸は、飽和脂肪酸でも不飽和脂肪酸でもよく、例えばブタン酸、ヘキサン酸、オクタン酸、デカン酸、ヘキサデカン酸、ドデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸等が挙げられる。

ステロイド骨格を有する化合物として、コール酸、グリココール酸、ケノデオキシコール酸、ヒオコール酸、デオキシコール酸、リトコール酸、ウルソデオキシコール酸等が挙げられる。好ましくはコール酸、デオキシコール

酸、ケノデオキシコール酸であり、さらに好ましくはケノデオキシコール酸である。

[0162] 好ましい共吸着剤は、下記式 (CA) で表される化合物である。

[0163] [化33]



[0164] 式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。 nA は0以上の整数を表す。

酸性基は、式 (AL-1)、(AL-2) 中の $An c^1 \sim An c^3$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{A1} は、これらの中でも、カルボキシ基またはスルホ基もしくはそれらの塩が置換したアルキル基が好ましく、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2CO_2H$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2CONHCH_2CH_2SO_3H$ がさらに好ましい。

[0165] R^{A2} としては、後述の置換基Tが挙げられるが、中でもアルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基、アルキルアミノカルボニルオキシ基、アリールアミノカルボニルオキシ基が好ましく、アルキル基、ヒドロキシ基、アシルオキシ基がより好ましい。

nA は2～4が好ましい。

[0166] これらの具体的化合物としては、上述のステロイド骨格を有する化合物として例示した化合物が挙げられる。

[0167] 本発明で用いられる共吸着剤は、半導体微粒子に吸着させることにより、色素の非効率な会合を抑制する効果および半導体微粒子表面から電解質中のレドックス系への逆電子移動を防止する効果がある。共吸着剤の使用量は特に限定されないが、上記色素1モルに対して、好ましくは1～200モル、さらに好ましくは10～150モル、特に好ましくは20～50モルである。

ことが、上記の作用を効果的に発現させられ、好ましい。

[0168] <置換基 T>

本明細書において化合物（錯体、色素を含む）の表示については、当該化合物そのもののほか、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、本明細書において置換または無置換を明記していない置換基（連結基および配位子についても同様）については、その基に任意の置換基を有していてもよい意味である。これは置換または無置換を明記していない化合物についても同義である。好ましい置換基としては、下記置換基 T が挙げられる。

また、本明細書において、単に置換基としてしか記載されていない場合は、この置換基 T を参照するものであり、また、各々の基、例えば、アルキル基、が記載されているのみの場合は、この置換基 T の対応する基における好ましい範囲、具体例が適用される。

[0169] 置換基 T としては、下記のものが挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数 1～20 で、例えばメチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル、トリフルオロメチル等）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2～20 で、例えば、ビニル、アリル、オレイル等）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20 で、例えば、エチニル、ブチニル、フェニルエチニル等）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数 3～20 で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル等）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数 5～20 で、例えばシクロペンテニル、シクロヘキセニル等）、アリール基（好ましくは炭素数 6～26 で、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル等）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数 2～20 で、少なくとも 1 つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有する 5 員環または 6 員環のヘテロ環基がより好ましく、例えば、2-ピリジル、4-ピリジル、2-イミダゾリル、2-ベンゾイミダゾリル、2-チアゾリル、2-オキサゾリル等）、アルコキシ基（好ましくは

炭素数 1 ～ 20 で、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシ、ベンジルオキシ等)、アルケニルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ～ 20 で、例えば、ビニルオキシ、アリルオキシ等)、アルキニルオキシ基(好ましくは炭素数 2 ～ 20 で、例えば、2-プロピニルオキシ、4-ブチニルオキシ等)、シクロアルキルオキシ基(好ましくは炭素数 3 ～ 20 で、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ、4-メチルシクロヘキシルオキシ等)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数 6 ～ 26 で、例えば、フェノキシ、1-ナフチルオキシ、3-メチルフェノキシ、4-メトキシフェノキシ等)、ヘテロ環オキシ基(例えば、イミダゾリルオキシ、ベンゾイミダゾリルオキシ、チアゾリルオキシ、ベンゾチアゾリルオキシ、トリアジニルオキシ、プリニルオキシ)、

[0170] アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 2 ～ 20 で、例えば、エトキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニル等)、シクロアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数 4 ～ 20 で、例えば、シクロプロピルオキシカルボニル、シクロペンチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル等)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数 6 ～ 20 で、例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等)、アミノ基(好ましくは炭素数 0 ～ 20 で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、N, N-ジメチルアミノ、N, N-ジエチルアミノ、N-エチルアミノ、N-アリルアミノ、N-(2-プロピニル)アミノ、N-シクロヘキシルアミノ、N-シクロヘキセニルアミノ、アニリノ、ピリジルアミノ、イミダゾリルアミノ、ベンゾイミダゾリルアミノ、チアゾリルアミノ、ベンゾチアゾリルアミノ、トリアジニルアミノ等)、スルファモイル基(好ましくは炭素数 0 ～ 20 で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールのスルファモイル基が好ましく、例えば、N, N-ジメチルスルファモイル、N-シクロヘキシルスルファモイル、N-フェニルスルファモイル等)、アシル基(好ましく

は炭素数 1 ～ 20 で、例えば、アセチル、シクロヘキシルカルボニル、ベンゾイル等)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、例えば、アセチルオキシ、シクロヘキシルカルボニルオキシ、ベンゾイルオキシ等)、カルバモイル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのカルバモイル基が好ましく、例えば、N, N-ジメチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-フェニルカルバモイル等)、

[0171] アシルアミノ基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 のアシルアミノ基、例えば、アセチルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、ベンゾイルアミノ等)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数 0 ～ 20 で、アルキル、シクロアルキルもしくはアリーのスルホンアミド基が好ましく、例えば、メタンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、N-メチルメタンスルホンアミド、N-シクロヘキシルスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド等)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオ等)、シクロアルキルチオ基(好ましくは炭素数 3 ～ 20 で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、4-メチルシクロヘキシルチオ等)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6 ～ 26 で、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ等)、アルキル、シクロアルキルもしくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、ベンゼンスルホニル等)、

[0172] シリル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリル基が好ましく、例えば、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリル、ジメチルフェニルシリル等)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、アルキル、アリール、アルコキシおよびアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましく、例えば、トリエチルシリルオキシ、トリフェニルシリルオキシ、ジエ

チルベンジルシリルオキシ、ジメチルフェニルシリルオキシ等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等)、カルボキシ基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、ハウ酸基であり、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子であり、特に好ましくはアルキル基、アルケニル基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基またはシアノ基が挙げられる。

[0173] 化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。

[0174] <対極(対向電極)>

対極は、色素増感太陽電池(光電気化学電池)の正極として働くものであることが好ましい。対極は、通常前述の導電性支持体と同義であるが、強度が十分に保たれるような構成では支持体は必ずしも必要でない。対極の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光体層に光が到達するためには、前述の導電性支持体と対極との少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の色素増感太陽電池においては、導電性支持体が透明であって太陽光を支持体側から入射させるのが好ましい。この場合、対極は光を反射する性質を有することがさらに好ましい。色素増感太陽電池の対極としては、金属もしくは導電性の酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、白金を蒸着したガラスが特に好ましい。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

[0175] 本発明は、特許第4260494号公報、特開2004-146425号

公報、特開2000-340269号公報、特開2002-289274号公報、特開2004-152613号公報、特開平9-27352号公報に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。また、特開2004-152613号公報、特開2000-90989号公報、特開2003-217688号公報、特開2002-367686号公報、特開2003-323818号公報、特開2001-43907号公報、特開2000-340269号公報、特開2005-85500号公報、特開2004-273272号公報、特開2000-323190号公報、特開2000-228234号公報、特開2001-266963号公報、特開2001-185244号公報、特表2001-525108号公報、特開2001-203377号公報、特開2000-100483号公報、特開2001-210390号公報、特開2002-280587号公報、特開2001-273937号公報、特開2000-285977号公報、特開2001-320068号公報等に記載の光電変換素子、色素増感太陽電池に適用することができる。

[0176] <<色素溶液、それを用いた色素吸着電極および色素増感太陽電池の製造方法>>

本発明においては、本発明の金属錯体色素を含有する色素溶液を使用して色素吸着電極を製造することが好ましい。

このような色素溶液には、本発明の金属錯体色素が溶媒に溶解されてなり、必要により共吸着剤や他の成分を含んでもよい。

使用する溶媒としては、特開2001-291534号公報に記載の溶媒が挙げられるが特に限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール類、アミド類、ニトリル類、炭化水素類、および、これらの2種以上の混合溶媒が好ましい。混合溶媒としては、アルコール類と、アミド類、ニトリル類または炭化水素類から選択される溶媒との混合溶媒が好ましい。さらに好ましくはアルコール類とアミド類、アルコール類と炭化水素類の混合溶媒、特に好ましくはアルコール類とアミド類の混合溶媒である。

。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドが好ましい。

[0177] 色素溶液は共吸着剤を含有することが好ましく、共吸着剤としては、前述の共吸着剤が好ましく、なかでも前記式 (C A) で表される化合物が好ましい。

ここで、本発明の色素溶液は、光電変換素子や色素増感太陽電池を製造する際に、この溶液をこのまま使用できるように、金属錯体色素や共吸着剤の濃度が調整されている色素溶液が好ましい。本発明においては、本発明の金属錯体色素を 0.001～0.1 質量%含有することが好ましい。

[0178] 色素溶液は、水分含有量を調整することが特に好ましく、従って、本発明では水の含有量（含有率）を 0～0.1 質量%に調整することが好ましい。

同様に、光電変換素子や色素増感太陽電池における電解液の水分含有量の調整も、本発明の効果を効果的に奏するために好ましく、このため、この電解液の水分含有量（含有率）を 0～0.1 質量%に調整することが好ましい。この電解液の調整は、色素溶液で行うのが特に好ましい。

[0179] 本発明では、上記色素溶液を用いて、半導体電極が備える半導体微粒子表面に金属錯体色素を担持させてなる色素増感太陽電池用の半導体電極である色素吸着電極が好ましい。

すなわち、色素増感太陽電池用の色素吸着電極は、上記色素溶液から得られてなる組成物を、半導体微粒子を付与した導電性支持体上に塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としたものが好ましい。

本発明では、この色素増感太陽電池用の色素吸着電極を使用し、電解質、および対極を準備し、これらを用いて組み立てることで、色素増感太陽電池を製造することが好ましい。

実施例

[0180] 以下に実施例に基づき本発明について更に詳細に説明するが、本発明がこれに限定して解釈されない。

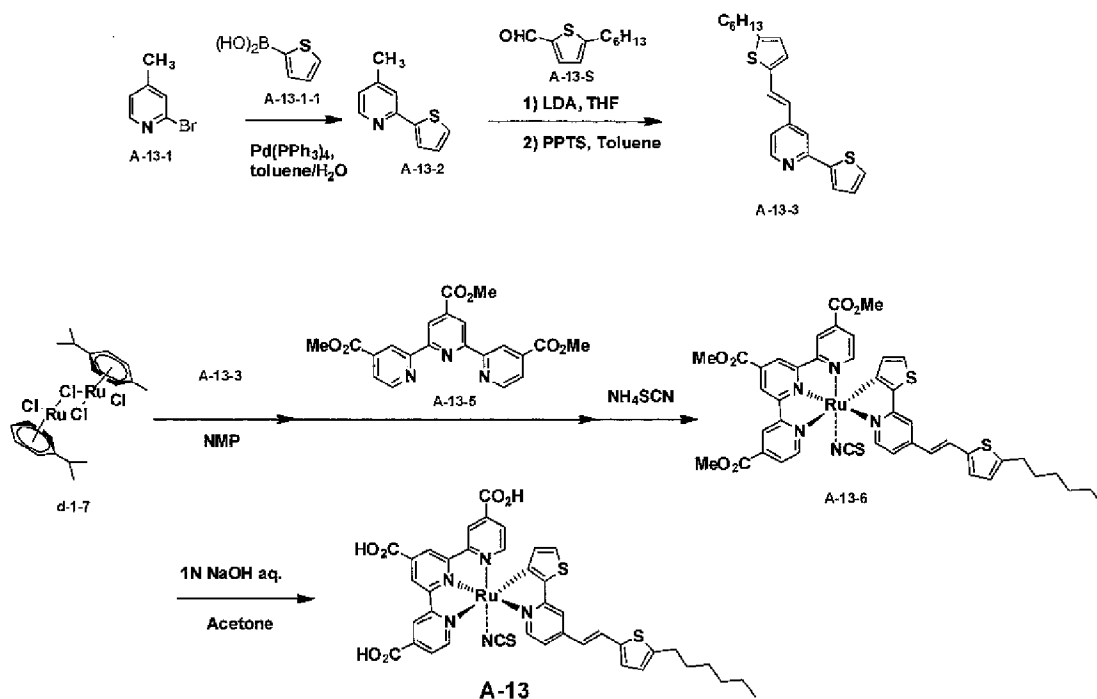
[0181] 実施例 1（金属錯体色素の合成）

以下に、本発明の金属錯体色素の合成方法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体および合成ルートが、これによって限定されない。

[0182] (金属錯体色素 A-13 の合成)

下記の合成スキームに従って金属錯体色素 A-13 を合成した。

[0183] [化34]



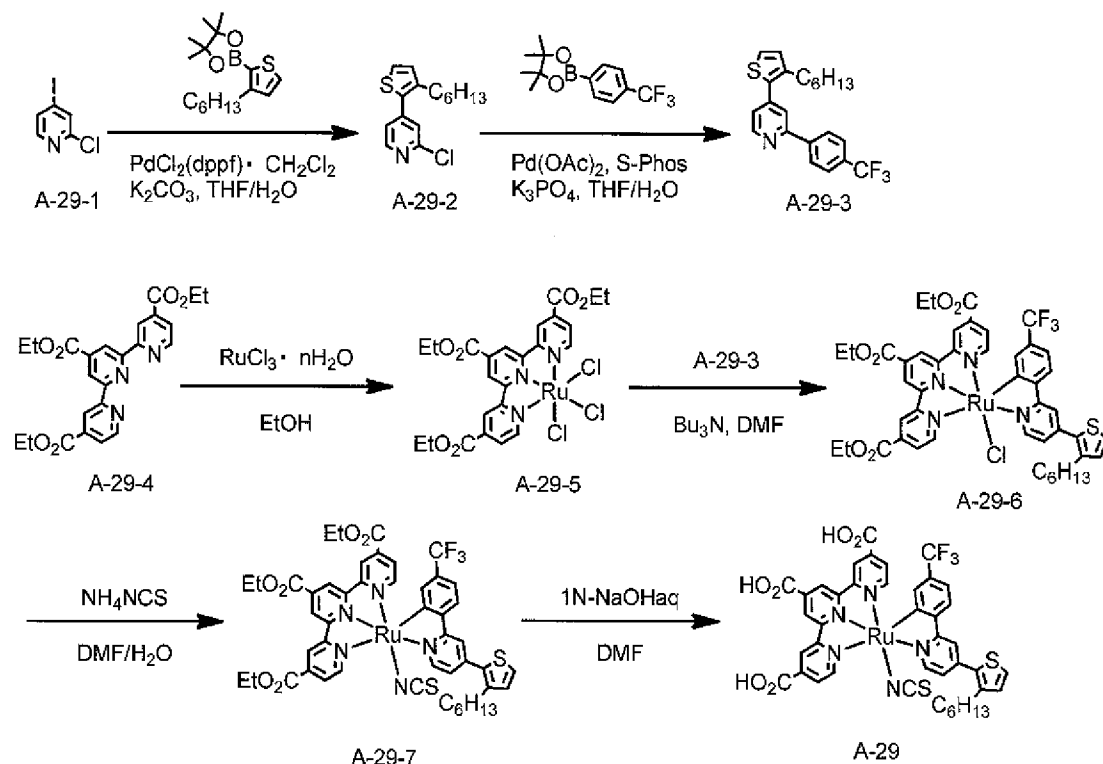
[0184] 市販の化合物 A-13-1 と化合物 A-13-1-1 とを、テトラキストリフェニルフォスフィンパラジウム触媒下カップリングさせて化合物 A-13-2 を得た。化合物 A-13-2 を、LDA (リチウムジイソプロピルアミド) で処理して得たベンジル位のアニオンを、アルデヒド A-13-S と反応させ脱水することで、配位子 A-13-3 を得た。この配位子を化合物 d-1-7 と反応させ、次いで化合物 A-13-5、 NH_4SCN (チオシアン酸アンモニウム) と順次加えて加熱攪拌することで、化合物 A-13-6 を得た。最後にエステルを加水分解して、金属錯体色素 A-13 を得た。

[0185] (金属錯体色素 A-29 の合成)

以下の合成スキームに従って、金属錯体色素 A-29 を合成した。

[0186]

[化35]



[0187] (i) 化合物A-29-2の合成

化合物A-29-1を15.0g、2-(3-ヘキシルチオフェン-2-イル)-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロラン20.5mL、炭酸カリウム26.0g、1,1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン-パラジウム(II)ジクロリド-ジクロロメタン錯体5.1g、THF(テトラヒドロフラン)150mL、純水150mLを、500mLの3つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で3時間加熱還流させた。得られた溶液を室温に戻し、塩化アンモニウムで中和した後、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物A-29-2を13g得た。

[0188] (ii) 配位子A-29-3の合成

化合物A-29-2を5.0g、リン酸カリウム15.2g、THF45mL、純水45mL、酢酸パラジウム0.2g、S-Phos(2-ジシクロヘキシルフォスフィノ-2',6'-ジメトキシビフェニル)0.88g、4,4,5,5-テトラメチル-1-2-[4-(トリフルオロメチル)]

フェニル] - 1, 3, 2-ジオキサボロラン 5.83 g を、200 mL の 3 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 3 時間加熱還流させた。得られた溶液を室温に戻し、塩化アンモニウムで中和した後、反応生成物を酢酸エチルで抽出した。有機相を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、配位子 A-29-3 を 3.8 g 得た。

[0189] (i i i) 化合物 A-29-5 の合成

化合物 A-29-4 を 4.0 g、塩化ルテニウム 2.42 g、エタノール 90 mL を、200 mL の 3 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下で 4 時間加熱還流させた。得られた沈殿物を濾過し、エタノールで洗浄することにより、化合物 A-29-5 を 5.6 g 得た。

[0190] (i v) 化合物 A-29-6 の合成

化合物 A-29-5 を 1.73 g、化合物 A-29-3 を 1.02 g、DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 27 mL、トリブチルアミン 2.44 g を、3 つ口フラスコに入れ、窒素雰囲気下、140°C で 3 時間加熱させた。得られた溶液を室温に戻したあと、濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物 A-29-6 を 0.5 g 得た。

[0191] (v) 化合物 A-29-7 の合成

化合物 A-29-6 を 0.5 g、チオシアン酸アンモニウム 52.3 mg、DMF 10 mL、純水 1.0 mL の混合物を、20 mL のガラス容器に入れ、160°C で 10 分間マイクロウェーブにて加熱した。得られた溶液を濃縮し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することにより、化合物 A-29-7 を 0.16 g 得た。

[0192] (v i) 金属錯体色素 A-29 の合成

化合物 A-29-7 を 160 mg、DMF 42 mL、1 N の NaOH 水溶液 1.4 mL を、100 mL のナスフラスコに入れ、室温で反応させた。得られた溶液を TfOH (トリフルオロメタンスルホン酸) を用いて pH 2.9 にした後、濾過し、次いで、超純水で洗浄することにより、金属錯体色素 A-29 を 120 mg 得た。

[0193] 得られた金属錯体色素 A-29 の可視吸収スペクトルを図 3 に示す。

当該スペクトルは、 $17 \mu\text{mol/L}$ の濃度で、株式会社島津製作所製の UV-3600 を用いて測定した。

図 3 は測定溶媒が DMF でのスペクトル図である。

[0194] 表 1 に記載する他の金属錯体色素も上記と同様な方法、またはこれに準じた方法で合成した。

[0195] 得られた金属錯体色素の構造は MS（マスペクトル）測定により確認した。

マスペクトルの測定結果を下記表 1 に示す。

[0196] [表1]

金属錯体色素	MALDI-MS
A-1	MALDI-MS $m/z=852.1(M+H)^+$
A-7	MALDI-MS $m/z=1018.1(M+H)^+$
A-13	MALDI-MS $m/z=878.1(M+H)^+$
A-2	MALDI-MS $m/z=778.0(M+H)^+$
A-4	MALDI-MS $m/z=835.1(M+H)^+$
A-14	MALDI-MS $m/z=889.1(M+H)^+$
A-18	MALDI-MS $m/z=947.2(M+H)^+$
A-6	MALDI-MS $m/z=836.1(M+H)^+$
A-15	MALDI-MS $m/z=904.1(M+H)^+$
A-20	MALDI-MS $m/z=922.1(M+H)^+$
A-24	MALDI-MS $m/z=884.1(M+H)^+$
A-25	MALDI-MS $m/z=846.1(M+H)^+$
A-29	MALDI-MS $m/z=914.1(M+H)^+$
A-33	MALDI-MS $m/z=933.1(M+H)^+$
A-43	MALDI-MS $m/z=1043.2(M+H)^+$
A-44	MALDI-MS $m/z=1125.1(M+H)^+$
A-45	MALDI-MS $m/z=861.1(M+H)^+$
A-49	MALDI-MS $m/z=990.1(M+H)^+$
A-51	MALDI-MS $m/z=1144.1(M+H)^+$
A-52	MALDI-MS $m/z=1116.2(M+H)^+$
A-54	MALDI-MS $m/z=1123.2(M+H)^+$
A-55	MALDI-MS $m/z=1123.2(M+H)^+$
A-58	MALDI-MS $m/z=1124.2(M+H)^+$
A-66	MALDI-MS $m/z=1073.2(M+H)^+$
A-73	MALDI-MS $m/z=1109.2(M+H)^+$
A-82	MALDI-MS $m/z=971.2(M+H)^+$
A-83	MALDI-MS $m/z=1124.2(M+H)^+$

[0197] 実施例 2（色素増感太陽電池の作製）

以下に示す手順により、特開 2002-289274 号公報に記載の図 5 に示されている光電極 12 と同様の構成を有する光電極を作製し、更に、同

公報の図3に示されている光電極に代えてこの光電極を用いた以外は図3の色素増感太陽電池20と同様の構成を有する10mm×10mmのスケールの色素増感太陽電池を作製した。具体的な構成は図2に示した。図2では、41が透明電極、42が半導体電極、43が透明導電膜、44が基板、45が半導体層、46が光散乱層、40が光電極、20が色素増感太陽電池、Cが対極、Eが電解質、Sがスペーサーである。

[0198] (ペーストの調製)

(ペーストA) 球形の TiO_2 粒子(アナターゼ、平均粒径; 25nm、以下、球形 TiO_2 粒子Aという)を硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加え、混練してペーストAを調製した。

(ペースト1) 球形 TiO_2 粒子Aと、球形の TiO_2 粒子(アナターゼ、平均粒径; 200nm、以下、球形 TiO_2 粒子Bという)とを硝酸溶液に入れて攪拌することによりチタニアスラリーを調製した。次に、チタニアスラリーに増粘剤としてセルロース系バインダーを加えて混練し、 TiO_2 粒子Aの質量: TiO_2 粒子Bの質量=30:70のペースト1を調製した。

(ペースト2) ペーストAに、棒状 TiO_2 粒子(アナターゼ、直径; 100nm、アスペクト比; 5、以下、棒状 TiO_2 粒子Cという)を混合し、棒状 TiO_2 粒子Cの質量:ペーストAの質量=30:70のペースト2を調製した。

[0199] (半導体電極の作製)

ガラス基板(基板44)上にフッ素ドーパされた SnO_2 導電膜(透明導電膜43、膜厚; 500nm)を形成した透明電極41(導電性支持体)を準備した。そして、この SnO_2 導電膜上に、上述のペースト1をスクリーン印刷し、次いで乾燥させた。その後、空气中、450℃の条件のもとで焼成した。更に、ペースト2を用いてスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことにより、 SnO_2 導電膜上に、図2に示す半導体電極42と同様の構成の半導体電極(受光面の面積; 10mm×10mm、層厚; 10 μm 、半導体層の層厚

； 6 μm 、光散乱層の層厚； 4 μm 、光散乱層に含有される棒状 TiO_2 粒子 C の含有率； 30 質量％）（感光体層）を形成し、色素を含有していない光電極を作製した。

[0200]（色素吸着）

次に、半導体電極（色素吸着電極の前駆体）に色素を以下のようにして吸着させた。まず、マグネシウムエトキシドで脱水した t -ブタノールとジメチルホルムアミドの 1 : 1（体積比）の混合物を溶媒として、下記表 2 に記載の金属錯体色素を、濃度が 3×10^{-4} モル/L となるように溶解し、さらに共吸着剤として、ケノデオキシコール酸とコール酸の等モル混合物を金属錯体色素 1 モルに対して 20 モル加え、各色素溶液を調製した。各色素溶液をカール・フィッシャー滴定により水分量を測定したところ、いずれの色素溶液も、水は 0.01 質量％未満であった。次に、各色素溶液に半導体電極を 40℃ 10 時間浸漬し、引き上げ後 50℃ で乾燥させることにより、半導体電極に色素が約 2×10^{-7} mol/cm² 吸着した光電極 40 をそれぞれ完成させた。

[0201]（色素増感太陽電池の組み立て）

次に、対極 CE として上記の光電極 40 と同様の形状と大きさを有する白金電極（Pt 薄膜の厚さ； 100 nm）、電解液として、ヨウ素 0.1 M、ヨウ化リチウム 0.05 M、4- t -ブチルピリジン 0.25 M を含むヨウ素系レドックスアセトニトリル溶液を調製した。更に、半導体電極の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスペーサー S（商品名：「サーリン」）を準備し、光電極 40 と対極 CE を、スペーサー S を介して対向、熱圧着させ、内部に上記の電解質を充填した（電荷移動体層を形成した）。作成した電池の外周および電解液注入口を、ナガセケムテック製レジン XNR-5516 を用いて封止、硬化し、各色素増感太陽電池（試料番号 101～127 および c11～c15）をそれぞれ完成させた。この色素増感太陽電池の性能を下記のようにして評価した。

[0202]（評価実験 1）

電池特性試験を行い、上記色素増感太陽電池の短絡電流密度（ J_{sc} 単位 mA/cm^2 ）、開放電圧（ V_{oc} 単位 V ）、フィルファクター（ FF ）を求め、電池出力を入射エネルギーで除することにより初期光電変換効率（ η （%））を算出した。電池特性試験は、ソーラーシミュレーター（ペクセル・テクノロジーズ株式会社製 $PEC-L12$ ）を用いた。特性評価はペクセル・テクノロジーズ株式会社製 $I-V$ 特性計測装置（ $PECK2400-N$ ）を用いた。評価は同一条件に付き、5個のセルを作製し、初期光電変換効率評価結果はこれらの平均値を示した。また、初期光電変換効率のバラツキは標準偏差によって評価した。得られた結果を下記の評価基準で評価した。

[0203] 初期光電変換効率評価基準

A：光電変換効率が試料 $c11$ の初期光電変換効率に対し 1.3 倍以上

B：光電変換効率が試料 $c11$ の初期光電変換効率に対し 1.1 倍以上 1.3 倍未満

C：光電変換効率が試料 $c11$ の初期光電変換効率に対し 1.1 倍未満

なお、下記表 2 には初期性能として示す。

[0204] 初期光電変換効率のバラツキ評価基準

A：標準偏差が 0.07 未満

B：標準偏差が 0.07 以上 0.15 未満

C：標準偏差が 0.15 以上

なお、下記表 2 には初期性能のバラツキとして示す。

[0205] （評価実験 2）

上記色素増感太陽電池を、 65°C の環境下に 200 時間放置する前後の光電変換効率（ η_{200} ）を測定し、その比を劣化率とした。

すなわち、劣化率は、初期光電変換効率（ η_0 ）とすると、下記式で求められる。

[0206]
$$\text{劣化率} = (\eta_0 - \eta_{200}) \div \eta_0 \times 100$$

[0207] 評価は同一条件に付き、5個のセルを作製し、劣化率評価結果はこれらの

平均値を示した。また、劣化率のバラツキは標準偏差によって評価した。得られた結果を下記の評価基準で評価した。

[0208] 劣化率評価基準

A : 劣化率がマイナス (良化した)

B : 劣化率が 0 ~ 10 %

C : 劣化率が 10 % 超

なお、表 2 には熱耐久性として示す。

[0209] 劣化率のバラツキ評価基準

A : 標準偏差が 2 % 未満

B : 標準偏差が 2 % 以上 5 % 未満

C : 標準偏差が 5 % 以上

なお、表 2 には熱耐久性のバラツキとして示す。

[0210] 得られた結果をまとめて、下記表 2 に示す。

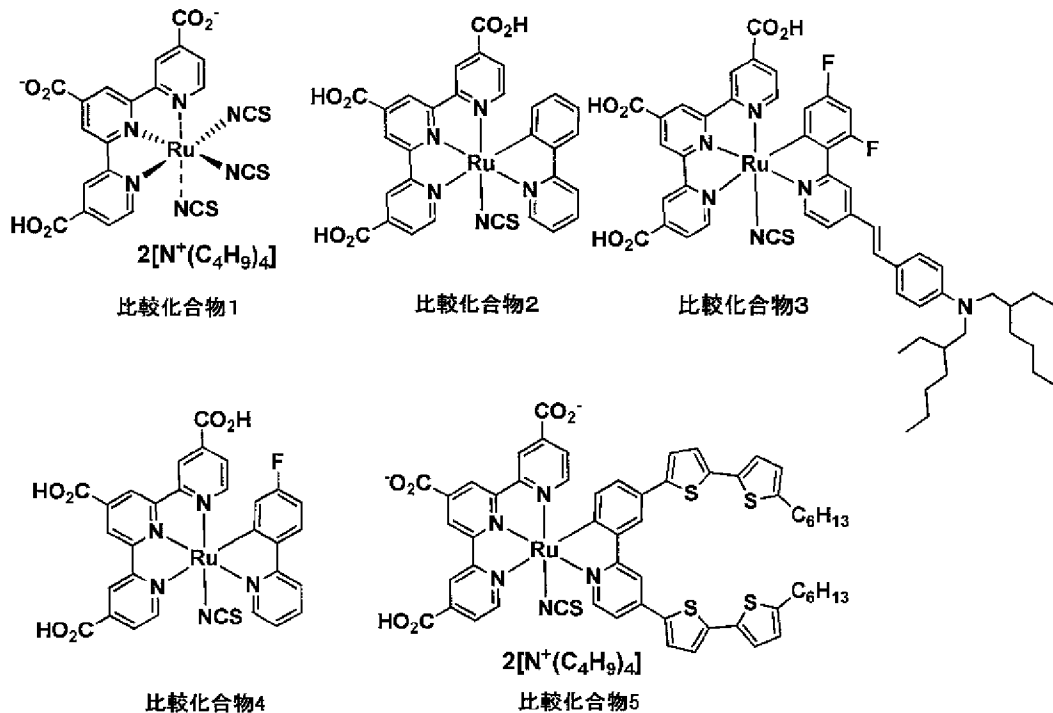
[0211]

[表2]

試料 No.	金属錯体色素	初期性能	初期性能 のバラツキ	熱耐久性	熱耐久性 のバラツキ	備考
101	A-1	A	A	A	B	本発明
102	A-7	A	A	A	B	本発明
103	A-13	A	A	A	B	本発明
104	A-2	A	A	A	A	本発明
105	A-4	A	A	A	A	本発明
106	A-14	A	A	A	A	本発明
107	A-18	A	A	A	A	本発明
108	A-6	A	A	B	A	本発明
109	A-15	A	A	B	A	本発明
110	A-20	A	B	A	A	本発明
111	A-24	A	B	A	A	本発明
112	A-25	A	B	A	A	本発明
113	A-29	A	A	A	A	本発明
114	A-33	A	A	A	A	本発明
115	A-43	A	B	A	A	本発明
116	A-44	A	A	A	A	本発明
117	A-45	A	B	A	A	本発明
118	A-49	A	B	A	A	本発明
119	A-51	A	A	B	A	本発明
120	A-52	A	B	A	A	本発明
121	A-54	A	A	A	A	本発明
122	A-55	A	A	A	A	本発明
123	A-58	A	A	A	A	本発明
124	A-66	A	A	B	A	本発明
125	A-73	A	A	A	A	本発明
126	A-82	A	A	A	A	本発明
127	A-83	A	A	B	A	本発明
c11	比較化合物1	C(基準)	C	C	C	比較例
c12	比較化合物2	C	C	C	C	比較例
c13	比較化合物3	A	C	A	C	比較例
c14	比較化合物4	B	C	C	C	比較例
c15	比較化合物5	C	C	B	C	比較例

[0212]

[化36]



[0213] なお、比較化合物2は、特開2009-51999号公報に記載の化合物3であり、比較化合物5は、国際公開第2009/131183号パンフレットに記載の化合物である。

[0214] 表2から明らかなように、本発明の光電変換素子はいずれも初期の光電変換効率に優れ、しかも耐久性が高い。

また、繰返し製造におけるこれらの性能のバラツキが小さいことがわかる。

符号の説明

- [0215]
- 1 導電性支持体
 - 2 感光体層
 - 21 色素（金属錯体色素）
 - 22 半導体微粒子
 - 3 電荷移動体層
 - 4 対極
 - 5 受光電極

6 回路

1 0 光電変換素子

1 0 0 色素増感太陽電池を利用したシステム

M 動作手段

[0216] 2 0 色素増感太陽電池

4 0 光電極

4 1 透明電極

4 2 半導体電極

4 3 透明導電膜

4 4 基板

4 5 半導体層

4 6 光散乱層

C E 対極

E 電解質

S スペーサー

請求の範囲

[請求項1] 導電性支持体、電解質を含む感光体層、電解質を含む電荷移動体層および対極を有する光電変換素子であって、該感光体層が、下記式（1）で表される金属錯体色素が担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。



式（1）において、Mは金属イオンを表す。

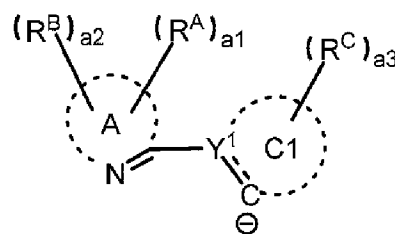
LDは下記式（DL-1）で表される2座の配位子を表す。

LAは下記式（AL-1）または（AL-2）で表される3座の配位子を表す。

Zは単座の配位子を表す。

CIは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

[化1]

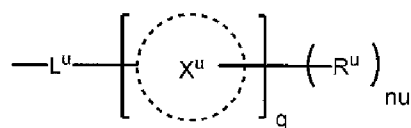


式(DL-1)

式（DL-1）中、環Aはピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環を表す。Y¹は炭素原子または窒素原子を表し、環C1は炭素アニオンでMに配位する単環もしくは縮環のアリール環またはヘテロアリール環を表す。R^Aは下記式（U）で表される基である。R^Bは置換基を表す。R^Cはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基またはニトロ基を表す。a1は1～4の整数を表し、a2は0～3の整数を表し、a3は0または1以上の整数を表す。R^A、R^BおよびR^Cが、各々において、それぞれ複数存在する場合、こ

れらは、互いに同一でも異なってもよい。

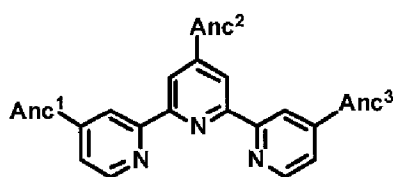
[化2]



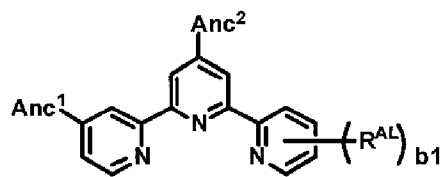
式(U)

式(U)中、 L^u は単結合、エテニレン基またはエチニレン基を表す。環 X^u はアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、 q は0～2の整数を表す。 R^u は直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基、シリルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ただし、環 X^u がアリーレン基の場合、 R^u は直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基またはシリルオキシ基である。 n_u は1～4の整数を表し、 n_u が2以上のとき、複数の R^u は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[化3]



式(AL-1)



式(AL-2)

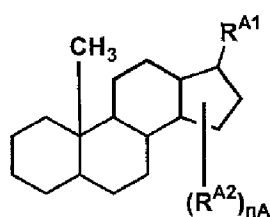
式(AL-1)、(AL-2)中、 $Anc^1 \sim Anc^3$ は各々独立に、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ またはこれらのいずれかのプロトンが解離した基を表す。 R^{AL} は置換基を表し、 b_1 は0～4の整数を表す。

[請求項2] 前記Mが、 Fe^{2+} 、 Ru^{2+} または Os^{2+} である請求項1に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記環C1が、チオフェン環、フラン環、ピロール環またはベンゼン環である請求項1または2に記載の光電変換素子。

- [請求項4] 前記環 X^u が、ヘテロアリール環基である請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記環 X^u が、チオフェン環基またはフラン環基である請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記 L^u が単結合であり、前記 q が0であり、前記 R^u がアミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基である請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記環 A が、ピリジン環である請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項8] 前記 L^A が、前記式(A L -1)で表される請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項9] 前記半導体微粒子に、さらに酸性基を1つ以上有する共吸着剤が担持されてなる請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。
- [請求項10] 前記共吸着剤が下記式(C A)で表される請求項9に記載の光電変換素子。

[化4]



式(C A)

式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。 n_A は0以上の整数を表す。

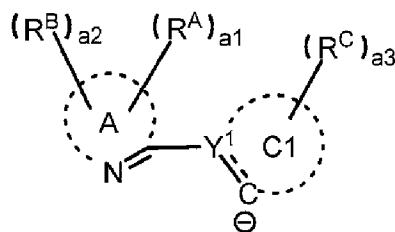
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変換素子を具備する色素増感太陽電池。
- [請求項12] 下記式(1)で表される金属錯体色素。
- $$M(LD)(LA)(Z) \cdot (CI) \quad \text{式(1)}$$
- 式(1)において、 M は金属イオンを表す。
- LD は下記式(D L -1)で表される2座の配位子を表す。

L Aは下記式（A L－1）または（A L－2）で表される3座の配位子を表す。

Zは単座の配位子を表す。

C Iは電荷を中和するのに必要な対イオンを表す。

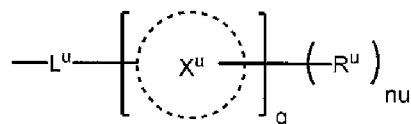
[化5]



式(DL-1)

式（D L－1）中、環Aはピリジン環、ピリミジン環およびピリダジン環から選ばれる含窒素ヘテロ環を表す。Y¹は炭素原子または窒素原子を表し、環C 1は炭素アニオンでMに配位する単環もしくは縮環のアリール環またはヘテロアリール環を表す。R^Aは下記式（U）で表される基である。R^Bは置換基を表す。R^Cはハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、シアノ基またはニトロ基を表す。a 1は1～4の整数を表し、a 2は0～3の整数を表し、a 3は0または1以上の整数を表す。R^A、R^BおよびR^Cが、各々において、それぞれ複数存在する場合、これらは、互いに同一でも異なってもよい。

[化6]

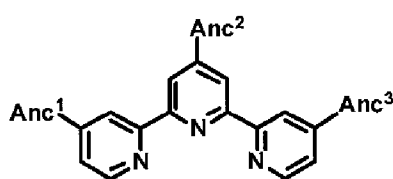


式(U)

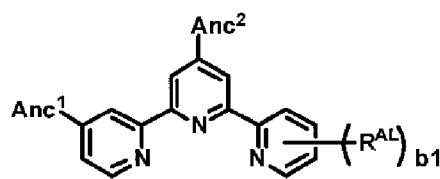
式（U）中、L^uは単結合、エチレン基またはエチニレン基を表す。環X^uはアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、qは0～2の整数を表す。R^uは直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキ

シ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基、シリルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基またはアリールアミノ基を表す。ただし、環 X^u がアリーレン基の場合、 R^u は直鎖もしくは分岐のアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキニル基、アルケニル基またはシリルオキシ基である。 n_u は1～4の整数を表し、 n_u が2以上のとき、複数の R^u は互いに同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。

[化7]



式(AL-1)



式(AL-2)

式(AL-1)、(AL-2)中、 $Anc^1 \sim Anc^3$ は各々独立に、 $-CO_2H$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ またはこれらのいずれかのプロトンが解離した基を表す。 R^{AL} は置換基を表し、 b_1 は0～4の整数を表す。

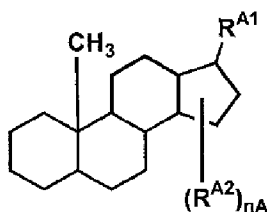
[請求項13] 請求項12に記載の金属錯体色素を溶解してなる色素溶液。

[請求項14] 有機溶媒中に、前記金属錯体色素を0.001～0.1質量%含有し、含水率が0.1質量%以下である請求項13に記載の色素溶液。

[請求項15] 前記色素溶液が、さらに共吸着剤を含有する請求項13または14に記載の色素溶液。

[請求項16] 前記共吸着剤が、下記式(CA)で表される請求項15に記載の色素溶液。

[化8]



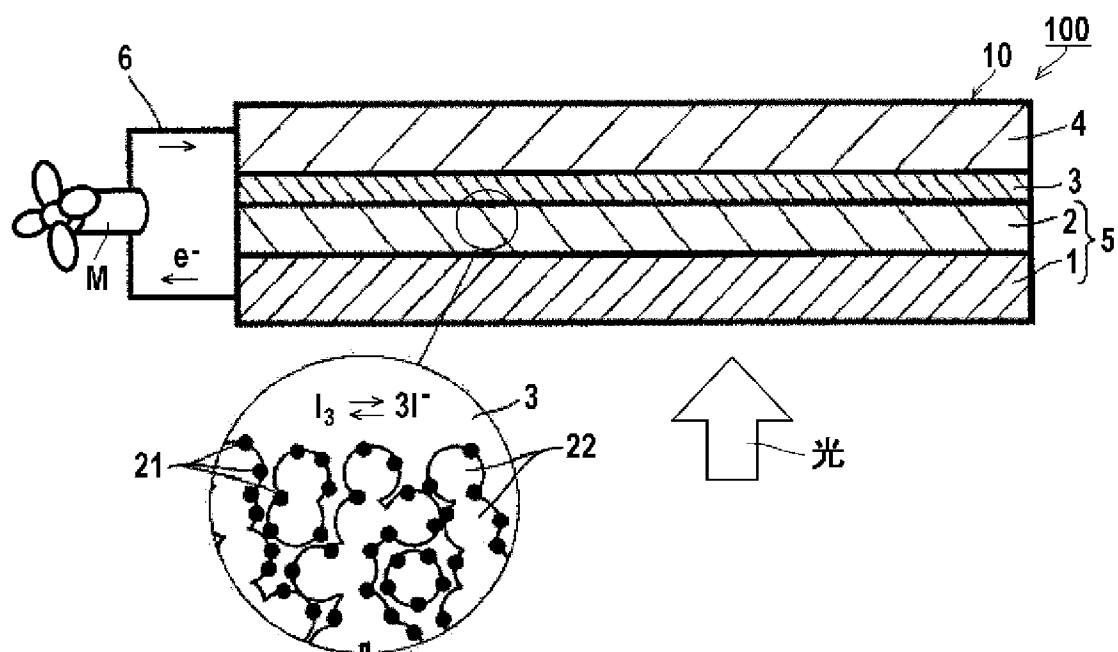
式(CA)

式中、 R^{A1} は酸性基を有する置換基を表す。 R^{A2} は置換基を表す。
。 nA は0以上の整数を表す。

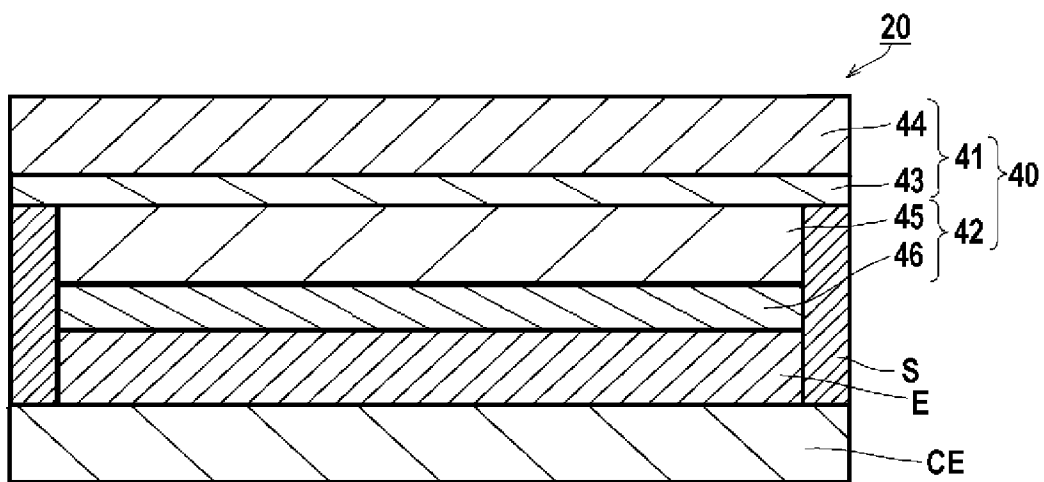
[請求項17] 半導体微粒子を付与した導電性支持体に、請求項13～16のいずれか1項に記載の色素溶液から得られてなる組成物を塗布し、塗布後の該組成物を硬化させて感光体層としてなる色素増感太陽電池用の色素吸着電極。

[請求項18] 請求項17に記載の色素増感太陽電池用の色素吸着電極、電解質および対極を用いて組み立てる色素増感太陽電池の製造方法。

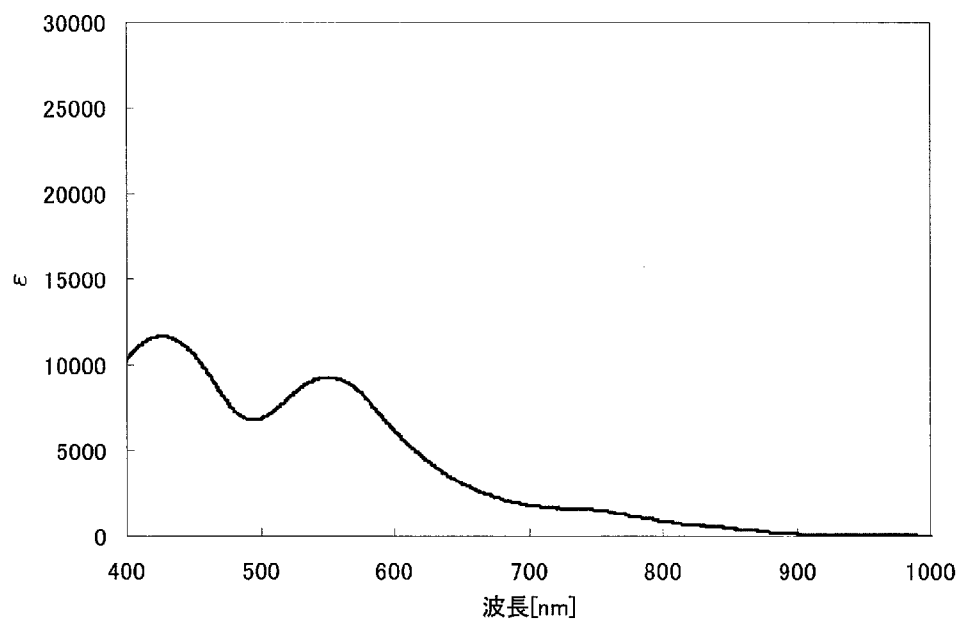
FIG. 1



[図2]

FIG. 2

[図3]

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/20(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i, H01L51/44(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, C09B57/10, C09B67/44, H01L51/44, H01M14/00

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)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2013/047384 A1 (Fujifilm Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0005] to [0015], [0073], [0115] to [0122], [0126] to [0148], [0175] to [0176], [0180]; fig. 1 & JP 2013-72079 A	1, 2, 7-18 3-6
A	WO 2009/131183 A1 (Sharp Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), paragraph [0077] & US 2011/0155238 A1 & EP 2275494 A1 & CN 102015908 A	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 May, 2014 (08.05.14)

Date of mailing of the international search report
20 May, 2014 (20.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-51999 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraphs [0013] to [0023] (Family: none)	1-18
A	JP 2009-67976 A (JSR Corp.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraphs [0047], [0094] & EP 2036955 A1	1-18
A	Takashi Funaki, et al, Synthesis of a new class of cyclometallated ruthenium(II) complexes and their application in dye- sensitized solar cells, Inorganic Chemistry Communications, 2009.07.03, 12(9), p.842-845	1-18
A	WO 2013/047238 A1 (Fujifilm Corp.), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0026] to [0029] & JP 2013-72080 A	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i, H01L51/44(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（I P C））

Int.Cl. H01G9/20, C09B57/10, C09B67/44, H01L51/44, H01M14/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	WO 2013/047384 A1（富士フイルム株式会社）2013.04.04, [0005]-[0015], [0073], [0115]-[0122], [0126]-[0148], [0175]-[0176], [0180], 図 1 & JP 2013-72079 A	1, 2, 7-18 3-6
A	WO 2009/131183 A1（シャープ株式会社）2009.10.29, [0077] & US 2011/0155238 A1 & EP 2275494 A1 & CN 102015908 A	1-18
A	JP 2009-51999 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2009.03.12, 【0013】 - 【0023】（ファミリーなし）	1-18

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ 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

の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

0 8 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 0 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

井原 純

4 X

9 3 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-67976 A (J S R株式会社) 2009. 04. 02, 【0047】 , 【0094】 & EP 2036955 A1	1-18
A	Takashi Funaki, et al, Synthesis of a new class of cyclometallated ruthenium(II) complexes and their application in dye-sensitized solar cells, Inorganic Chemistry Communications, 2009. 07. 03, 12(9), p. 842-845	1-18
A	WO 2013/047238 A1 (富士フイルム株式会社) 2013. 04. 04, [0026]-[0029], & JP 2013-72080 A	1-18