

(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
2016年1月14日(14.01.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/006512 A1

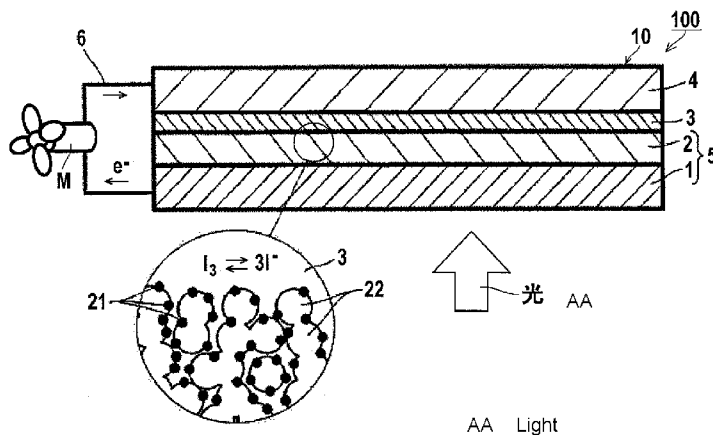
- (51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) C07D 519/00 (2006.01)
C07D 409/14 (2006.01) C09B 57/10 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) C09B 67/44 (2006.01)
C07D 495/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/068977
- (22) 国際出願日: 2015年7月1日(01.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-140079 2014年7月7日(07.07.2014) JP
特願 2015-039390 2015年2月27日(27.02.2015) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 綱 和宏(TSUNA, Kazuhiro); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡辺 康介(WATANABE, Kousuke); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 小林 克(KOBAYASHI, Kazumi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(HIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, 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, ST, 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,

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, METAL COMPLEX DYE, DYE SOLUTION, AND TERPYRIDINE COMPOUND OR ESTERIFICATION PRODUCT THEREOF

(54) 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、およびターピリジン化合物またはそのエステル化物

[図1]



(57) Abstract: A photoelectric conversion element which comprises a conductive support, a photosensitive layer containing an electrolyte, a charge transfer layer containing an electrolyte and a counter electrode, and wherein the photosensitive layer comprises semiconductor fine particles that support a metal complex dye represented by a specific formula; a dye-sensitized solar cell; and a metal complex dye, a dye solution, and a terpyridine compound or an esterification product thereof, each of which is used in the photoelectric conversion element or in the dye-sensitized solar cell.

(57) 要約: 導電性支持体と、電解質を含む感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とを有する光電変換素子であって、感光体層が特定の式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および色素増感太陽電池、ならびに、これらに用いられる金属錯体色素、色素溶液およびターピリジン化合物またはそのエステル化物。



WO 2016/006512 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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、およびターピリジン化合物またはそのエステル化物

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、およびターピリジン化合物またはそのエステル化物に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、各種の光センサー、複写機、太陽電池等の光電気化学電池等に用いられている。この光電変換素子には、金属を用いた方式、半導体を用いた方式、有機顔料や色素を用いた方式、または、これらを組み合わせた方式等の様々な方式が実用化されている。特に、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。そのなかでも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められ、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、スループットおよびコスト等の改良には自ずと限界がある。

[0003] そこで、金属錯体色素を用いた光電気化学電池（色素増感太陽電池ともいう）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Graetzel等の研究成果である。彼らは、ポーラス酸化チタン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光電変換効率を実現した。これにより、高価な真空装置を使用しなくても製造できる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、色素増感太陽電池に使用される金属錯体色素として、一般的に、N3、N719、N749（ブラックダイともいう）、Z907、J2と呼ばれる色素等が開発されている。しかし、これらの色素を用いた光電変

換素子および色素増感太陽電池は、いずれも、光電変換効率および耐久性（熱安定性）の点で十分ではない。

[0005] そこで、光電変換素子および色素増感太陽電池の光電変換効率または耐久性を向上させる金属錯体色素の開発が進められている。

例えば、特許文献1には、末端ピリジン環の金属イオンに配位する環構成窒素原子に対して3位に複数のチオフェン環基を連結して導入したターピリジン配位子と3個の単座の配位子とを有する金属錯体色素が記載されている。また、この金属錯体色素を用いた光電気化学電池が、高光電変換効率を達成し、しかも耐久性に優れていたことも記載されている。

特許文献2には、末端ピリジン環の金属イオンに配位する環構成窒素原子に対して3位に1つのチオフェン環基が結合したターピリジン配位子と、特定の置換基で置換された環状の基を持つドナー配位子とを有する金属錯体色素が記載されている。また、この金属錯体色素を用いた光電気化学電池が、性能のバラツキの低減と、光電変換効率および耐久性の向上とを両立できたことも記載されている。

特許文献3には、末端ピリジン環および中央ピリジン環の少なくとも一方に複数のチオフェン環基を連結して導入したターピリジン配位子と、3個の単座の配位子またはビピリジン配位子とを持つ金属錯体色素が記載されている。また、この金属錯体色素を用いた光電気化学電池が、光電変換効率が高く、耐久性に優れていたことも記載されている。

特許文献4には、末端ピリジン環の金属イオンに配位する環構成窒素原子に対して2位または3位に1つのチオフェン環基が結合した3座の配位子、および、この配位子と3個のチオイソシアネートアニオンを有する金属錯体が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-67773号公報

特許文献2：特開2013-229285号公報

特許文献3：特開2012-36237号公報

特許文献4：米国特許出願公開第2012/0247561号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかし、近年、光電変換素子および色素増感太陽電池の研究、開発が盛んに行われ、要求性能が高くなっている。特に光電変換効率および耐久性のさらなる改善、向上が望まれている。
- [0008] 光電変換素子および色素増感太陽電池において、半導体微粒子で形成され、金属錯体色素を担持する層（半導体層ともいう）は、通常、十～数百 μm の厚みを有する層に形成される。このような光電変換素子および色素増感太陽電池においても、薄型化（小型化）、軽量化が求められている。ところが、光電変換効率は、半導体層の膜厚によって変動し、膜厚が薄くなるほど低下する傾向がある。したがって、半導体層の膜厚を薄くした場合においても、優れた光電変換効率を発揮することが望まれている。
- [0009] 本発明は、半導体層の膜厚の影響が小さく、特に膜厚を薄くしても優れた光電変換効率を発揮し、耐久性も高い光電変換素子および色素増感太陽電池、ならびに、これらに用いられる金属錯体色素、色素溶液、およびターピリジン化合物またはそのエステル化物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

- [0010] 本発明者らは、光電変換素子および色素増感太陽電池に用いられる金属錯体色素に、配位原子に対して4位の環構成原子に複数のチオフェン環基を連結させて導入した含窒素芳香族環を端部に持つ3座の配位子と、少なくとも1つの窒素原子および少なくとも1つの原子のアニオンで金属イオンに配位する2座もしくは3座の配位子とを組み合わせると、光電変換効率および耐久性のさらなる向上、さらには半導体層が薄膜であっても高い光電変換効率を実現できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成された。
- [0011] 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。

< 1 > 導電性支持体と、電解質を含む感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極とを有する光電変換素子であって、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。



[0013] 式中、Mは金属イオンを表す。

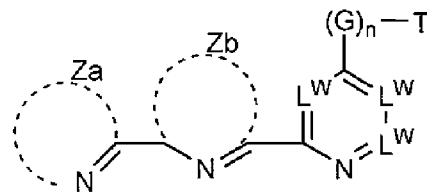
LAは、下記式 (AL-1) で表される3座の配位子を表す。

LDは2座の配位子またはLAとは異なる3座の配位子を表す。LDの、金属イオンMと結合する配位原子のうちの少なくとも1つが窒素原子であり、少なくとも1つがアニオンである。

LXは、単座の配位子を表す。mXはLDが2座の配位子のとき1を表し、LDが3座の配位子のとき0を表す。

CIは金属錯体色素の電荷を中和させるために必要な対イオンを表す。mYは0~3の整数を表す。

[0014] [化1]



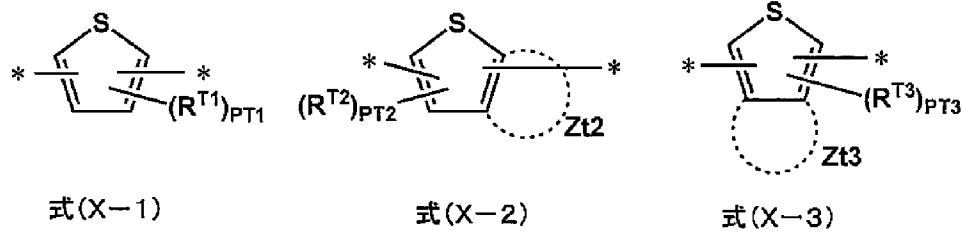
式(AL-1)

[0015] 式中、ZaおよびZbは各々独立に5員もしくは6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、ZaおよびZbがそれぞれ形成する環の少なくとも一方には1つ以上の酸性基を有する。Lwは各々独立に窒素原子またはCRwを表し、Rwは水素原子または置換基を表す。

Gは、下記式 (X-1) ~ (X-3) のいずれかの式で表される環基を表す。nは2~7の整数を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)n-T基は酸性基およびアミノ基を有さない。

[0016]

[化2]



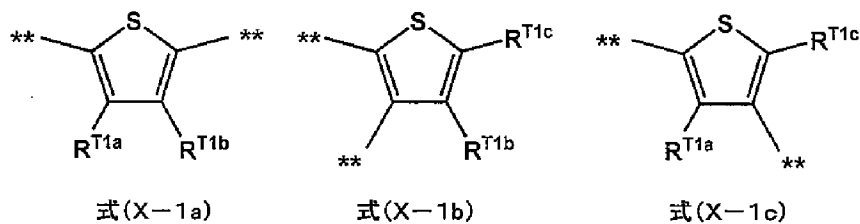
[0017] 式中、Z t 2 および Z t 3 はそれぞれ式 (X-2) または (X-3) 中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

R^{T1}、R^{T2} および R^{T3} は各々独立に置換基を表す。P T 1 は 0 ~ 2 の整数を表す。P T 2 および P T 3 は各々独立に 0 以上の整数であり、式 (X-2) または (X-3) で表される基が無置換であるときの水素原子数以下である。

*は、L^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0018] <2>式 (X-1) で表される環基が、下記式 (X-1 a) ~ (X-1 c) のいずれかの式で表される環基である<1>に記載の光電変換素子。

[0019] [化3]

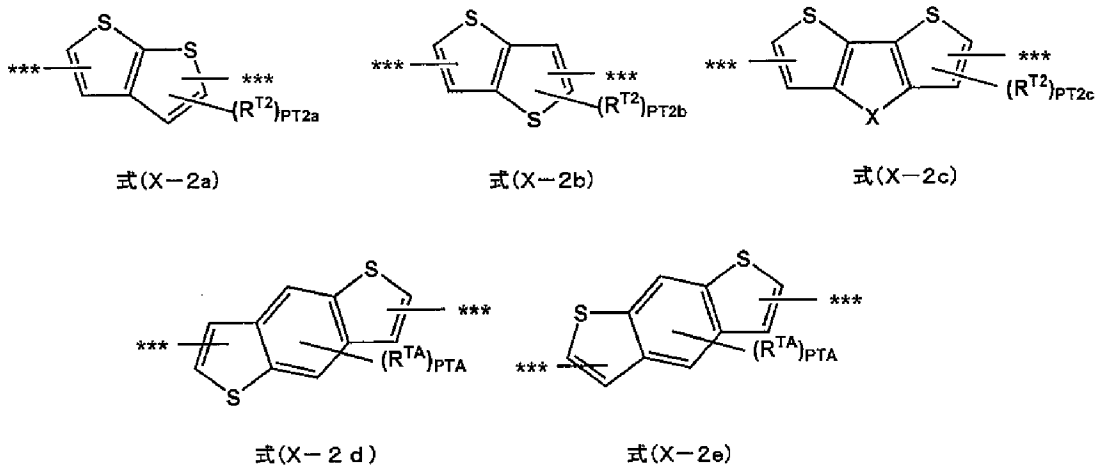


[0020] 式中、R^{T1a} ~ R^{T1c} は各々独立に水素原子または置換基を表す。**は、L^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0021] <3>式 (X-2) で表される環基が、下記式 (X-2 a) ~ (X-2 e) のいずれかの式で表される環基である<1>に記載の光電変換素子。

[0022]

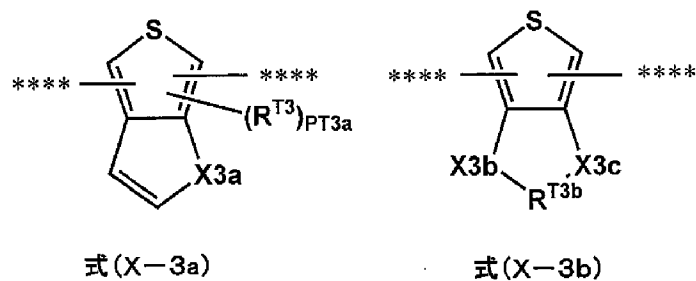
[化4]



[0023] 式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{X2c}-$ 、 $-C(R^{X2c})_2-$ 、 $-(R^{X2c})C=C(R^{X2c})-$ または $-Si(R^{X2c})_2-$ を表す。R^{X2c}は水素原子または置換基を表す。R^{T2}およびR^{TA}は各々独立に置換基を表す。PT2a~PT2cは各々独立に0~2の整数を表す。PTAはそれぞれ0~4の整数を表す。***は、L^Wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0024] <4>式(X-3)で表される環基が、下記式(X-3a)または(X-3b)で表される環基である<1>に記載の光電変換素子。

[0025] [化5]



[0026] 式中、X3a~X3cは、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ を表す。R^{T3b}はアルキレン基を表す。

R^{T3}は置換基を表す。PT3aは0~2の整数を表す。****は、L^Wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0027] <5>Zaが形成する環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、イソキノリン環、イ

ミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、

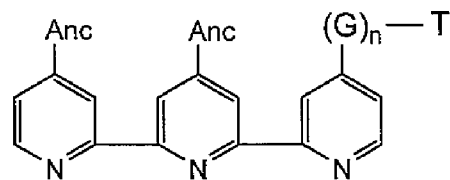
Z b が形成する環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、

L^wを含むヘテロ環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環およびイソキノリン環からなる群より選ばれる少なくとも一種である<1>~<4>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

<6>Mが、R u²⁺またはO s²⁺である<1>~<5>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0028] <7>L Aが、下記式 (A L - 2) で表される3座の配位子である<1>~<6>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0029] [化6]



式(AL-2)

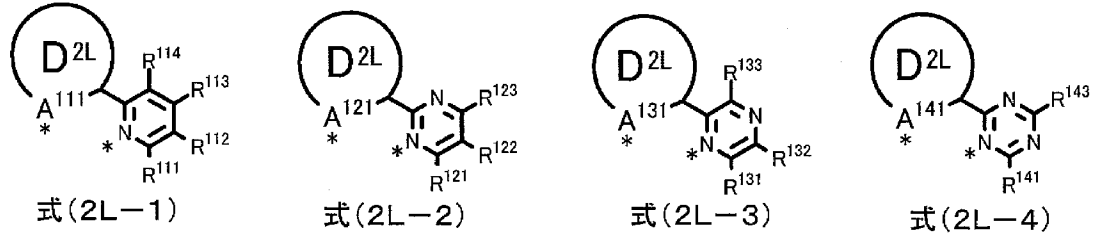
[0030] 式中、A n c は酸性基を表す。G、T および n は式 (A L - 1) の G、T および n と同義である。

[0031] <8>酸性基が、カルボキシ基またはその塩である<1>~<7>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

<9>L Dが、下記式 (2 L - 1) ~ (2 L - 4) のいずれかの式で表され

る2座の配位子である<1>~<8>のいずれか1つに記載の光電変換素子。
。

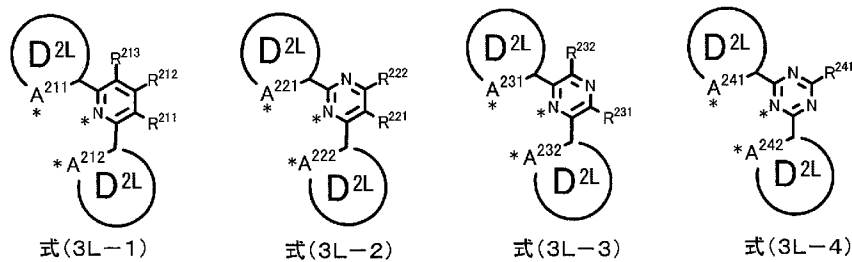
[0032] [化7]



[0033] 式中、環 D^{2L} は芳香族環を表す。 $A^{111} \sim A^{141}$ は、各々独立に、窒素原子のアニオンまたは炭素原子のアニオンを表す。 $R^{111} \sim R^{143}$ は、各々独立に、水素原子、または、酸性基を有しない置換基を表す。 $*$ は金属イオン M への配位位置を表す。

[0034] <10>LDが、下記式(3L-1)~(3L-4)のいずれかの式で表される3座の配位子である<1>~<8>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

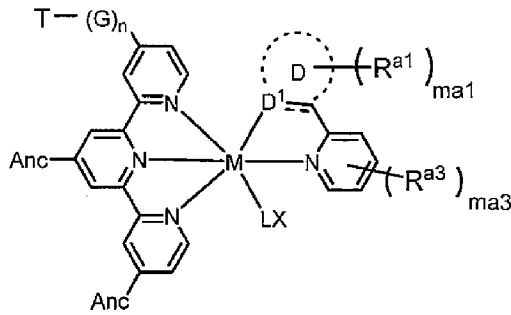
[0035] [化8]



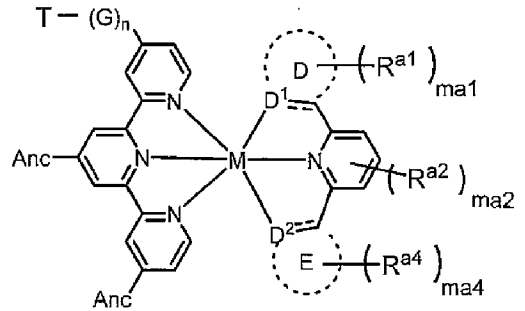
[0036] 式中、環 D^{2L} は芳香族環を表す。 $A^{211} \sim A^{242}$ は、各々独立に、窒素原子または炭素原子を表す。ただし、 A^{211} と A^{212} 、 A^{221} と A^{222} 、 A^{231} と A^{232} 、 A^{241} と A^{242} のそれぞれにおいて、少なくとも1つはアニオンである。 $R^{211} \sim R^{241}$ は、各々独立に、水素原子、または、酸性基を有しない置換基を表す。 $*$ は金属イオン M への配位位置を表す。

[0037] <11>式(1)で表される金属錯体色素が、下記式(1-1)または(1-2)で表される<1>~<10>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[0038] [化9]



式(I-1)



式(I-2)

[0039] 式中、MおよびLXは式(1)のMおよびLXと同義である。

G、Tおよびnは式(AL-1)のG、Tおよびnと同義である。Ancは酸性基を表す。

環Dおよび環Eは各々独立に5員もしくは6員の芳香族環を表す。D¹およびD²は各々独立に炭素原子のアニオンまたは窒素原子のアニオンを表す。ここで、環Dおよび環E中のD¹およびD²と、ピリジン環に結合する炭素原子との間の結合は単結合または二重結合である。

R^{a1}~R^{a4}は各々独立に置換基を表す。ma1、ma2およびma4は各々独立に0~3の整数を表す。ma3は0~4の整数を表す。ma1~ma4の各々が2以上の整数を表すとき、複数のR^{a1}~R^{a4}はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[0040] <12>環Dおよび環Eが、各々独立に、ピラゾール環、トリアゾール環またはベンゼン環である<11>に記載の光電変換素子。

<13>上記<1>~<12>のいずれか1つに記載の光電変換素子を備えた色素増感太陽電池。

<14>下記式(1)で表される金属錯体色素。

[0041] 式(1) $M(LA)(LD)(LX)_{mX} \cdot (CI)_{mY}$

[0042] 式中、Mは金属イオンを表す。

LAは、下記式(AL-1)で表される3座の配位子を表す。

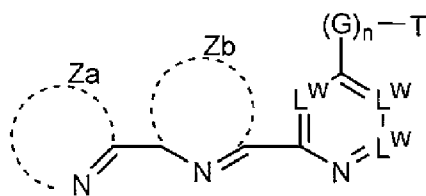
LDは2座の配位子またはLAとは異なる3座の配位子を表す。LDの、

金属イオンMと結合する配位原子のうちの少なくとも1つが窒素原子であり、少なくとも1つがアニオンである。

L Xは、単座の配位子を表す。m XはL Dが2座の配位子のとき1を表し、L Dが3座の配位子のとき0を表す。

C Iは金属錯体色素の電荷を中和させるために必要な対イオンを表す。m Yは0～3の整数を表す。

[0043] [化10]

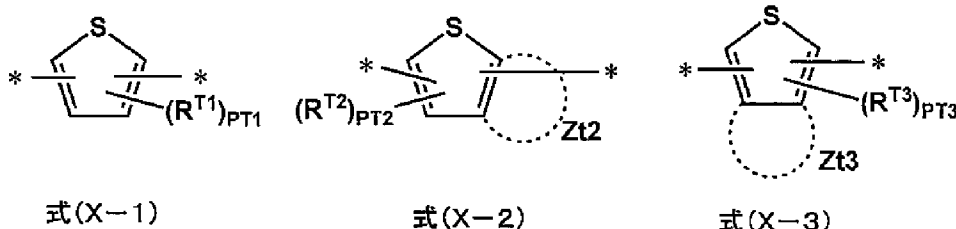


式(AL-1)

[0044] 式中、Z aおよびZ bは各々独立に5員もしくは6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、Z aおよびZ bがそれぞれ形成する環の少なくとも一方には1つ以上の酸性基を有する。L^Wは各々独立に窒素原子またはC R^Wを表し、R^Wは水素原子または置換基を表す。

Gは、下記式(X-1)～(X-3)のいずれかの式で表される環基を表す。nは2～7の整数を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)_n-Tは酸性基およびアミノ基を有さない。

[0045] [化11]



式(X-1)

式(X-2)

式(X-3)

[0046] 式中、Z t 2およびZ t 3はそれぞれ式(X-2)または(X-3)中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

R^{T1}、R^{T2}およびR^{T3}は各々独立に置換基を表す。P T 1は0～2の整数を表す。P T 2およびP T 3は各々独立に0以上の整数であり、式(X-2

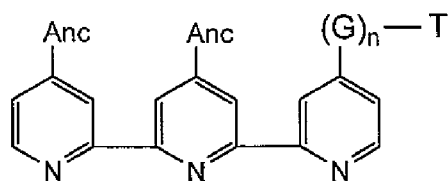
) または (X-3) で表される基が無置換であるときの水素原子数以下である。

*は、L^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0047] <15> 上記<14>に記載の金属錯体色素と溶媒とを含有する色素溶液。

<16> 下記式 (AL-2) で表されるターピリジン化合物またはそのエステル化物。

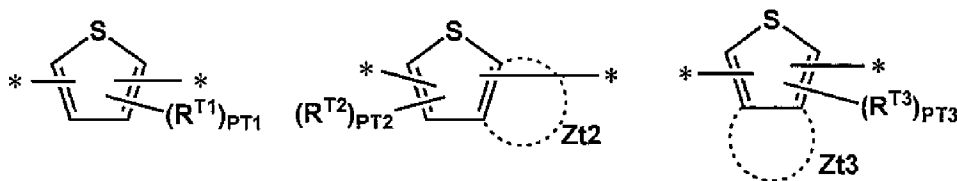
[0048] [化12]



式(AL-2)

[0049] 式中、Ancは酸性基を表す。Gは、下記式 (X-1) ~ (X-3) のいずれかの式で表される環基を表す。nは2または3を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)_n-T基は酸性基およびアミノ基を有さない。

[0050] [化13]



式(X-1)

式(X-2)

式(X-3)

[0051] 式中、Zt2およびZt3はそれぞれ式 (X-2) または (X-3) 中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

R^{T1}、R^{T2}およびR^{T3}は各々独立に置換基を表す。PT1は0~2の整数を表す。PT2およびPT3は各々独立に0以上の整数であり、式 (X-2) または (X-3) で表される基が無置換であるときの水素原子数以下である。

*は、L^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0052] 本明細書において、特段の断りがない限り、二重結合については、分子内

にE型およびZ型が存在する場合、そのいずれであっても、またこ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）が複数あるとき、または複数の置換基等を同時に規定するときには、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とき（特に、隣接するとき）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。

[0053] また、環、例えば、芳香族環または脂肪族環は、さらに縮環して縮合環を形成していてもよい。芳香族環または脂肪族環は、4～8員環が好ましく、5または6員環がより好ましい。

本発明において、芳香族環は、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環を包含する。芳香族炭化水素環は、芳香族性を示す炭化水素環をいい、特に限定されないが、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環が挙げられる。脂肪族環は、芳香族環以外の環をいい、脂肪族炭化水素環および脂肪族ヘテロ環を包含する。脂肪族炭化水素環としては、飽和炭化水素環、および、芳香族性を示さない不飽和炭化水素環が挙げられ、例えば、飽和単環炭化水素環（シクロアルカン）、飽和多環炭化水素環、不飽和単環炭化水素環（シクロアルケン、シクロアルキン）および不飽和多環炭化水素環等が挙げられる。

芳香族ヘテロ環および脂肪族ヘテロ環を合わせてヘテロ環ということがある。ヘテロ環は、炭素原子とヘテロ原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、セレン原子またはリン原子）とを環構成原子とする環をいう。芳香族ヘテロ環はヘテロ原子を含む芳香族環をいい、脂肪族ヘテロ環はヘテロ原子を含む脂肪族環をいう。

[0054] 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、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、目的の効果奏する範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。さら

に、置換または無置換を明記していない化合物については、所望の効果を奏する範囲で、任意の置換基を有していてもよい意味である。このことは、置換基、連結基および配位子についても同様である。

[0055] また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」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。

発明の効果

[0056] 本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池は、配位原子に対して4位の環構成原子に複数のチオフェン環基を連結させて導入した含窒素芳香族環を端部に持つ3座の配位子と、少なくとも1つ窒素原子および少なくとも1つの原子のアニオンで金属イオンに配位する2座もしくは3座の配位子とを組み合わせ用いた金属錯体色素を有する。これにより、半導体層の膜厚を薄くしても優れた光電変換効率と高い耐久性とを発揮する。よって、本発明により、半導体層の膜厚の影響が小さく、特に膜厚を薄くしても優れた光電変換効率を発揮し、耐久性も高い光電変換素子および色素増感太陽電池、ならびに、これらに用いられる金属錯体色素、色素溶液、およびターピリジン化合物またはそのエステル化物を提供できる。

本発明の上記および他の特徴および利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0057] [図1]図1は、本発明の第1態様の光電変換素子を、電池用途に応用したシステムにおいて、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]図2は、本発明の第2態様の光電変換素子からなる色素増感太陽電池を模式的に示した断面図である。

[図3]図3は、実施例1で合成した本発明の金属錯体色素D-1、D-16～D-19およびD-24のTBAOHメタノール溶媒中での可視吸収スペクトル図である。

[図4]図4は、実施例1で合成したターピリジン化合物AC-1の¹H-NM

Rスペクトル図である。

[図5]図5は、実施例1で合成したターピリジン化合物AC-5の¹H-NMRスペクトル図である。

[図6]図6は、実施例1で合成したターピリジン化合物AC-6の¹H-NMRスペクトル図である。

発明を実施するための形態

[0058] [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、導電性支持体と、電解質を含む感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極（対向電極）とを有する。感光体層と電荷移動体層と対極とがこの順で導電性支持体上に設けられている。

[0059] 本発明の光電変換素子において、その感光体層を形成する半導体微粒子の少なくとも一部は、増感色素として後述する式(1)で表される金属錯体色素を担持している。ここで、金属錯体色素が半導体微粒子の表面に担持される態様は、半導体微粒子の表面に吸着する態様、半導体微粒子の表面に堆積する態様、および、これらが混在した態様等を包含する。吸着は、化学吸着と物理吸着とを含み、化学吸着が好ましい。

半導体微粒子は、後述する式(1)の金属錯体色素と併せて、他の金属錯体色素を担持していてもよい。

半導体微粒子は、上記金属錯体色素とともに後述する共吸着剤を担持していることが好ましい。

[0060] また、感光体層は電解質を含む。感光体層に含まれる電解質は、電荷移動体層が有する電解質と同種でも異種であってもよいが、同種であることが好ましい。ここで、「電解質が同種」とは、感光体層の電解質に含まれる成分と電荷移動体層の電解質に含まれる成分が同じであり、且つ、各成分の含有量も同じである態様、および、感光体層の電解質に含まれる成分と電荷移動体層の電解質に含まれる成分が同じであるが、各成分の含有量が異なる態様、の両態様を含む意味である。

[0061] 本発明の光電変換素子は、本発明で規定する構成以外の構成は特に限定さ

れず、光電変換素子に関する公知の構成を採用できる。本発明の光電変換素子を構成する上記各層は、目的に応じて設計され、例えば、単層に形成されても、複層に形成されてもよい。また、必要により上記各層以外の層を有してもよい。

[0062] 本発明の色素増感太陽電池は、本発明の光電変換素子を用いてなる。

以下、本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池の好ましい実施形態について説明する。

[0063] 図1に示されるシステム100は、本発明の第1態様の光電変換素子10を、外部回路6で動作手段M（例えば電動モーター）に仕事をさせる電池用途に応用したものである。

光電変換素子10は、導電性支持体1と、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、および、半導体微粒子22間に電解質を含む感光体層2と、正孔輸送層である電荷移動体層3と、対極4とからなる。

光電変換素子10において、受光電極5は、導電性支持体1および感光体層2を有し、作用電極として機能する。

[0064] 光電変換素子10を応用したシステム100において、感光体層2に入射した光は、金属錯体色素21を励起する。励起された金属錯体色素21はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が金属錯体色素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。このとき金属錯体色素21は酸化体（カチオン）となっている。導電性支持体1に到達した電子が外部回路6で仕事をしながら、対極4、電荷移動体層3を経由して金属錯体色素21の酸化体に到達し、この酸化体を還元することで、システム100が太陽電池として機能する。

[0065] 図2に示される色素増感太陽電池20は、本発明の第2態様の光電変換素子により構成されている。

色素増感太陽電池20となる光電変換素子は、図1に示す光電変換素子に対して、導電性支持体41および感光体層42の構成、および、スペーサー

Sを有する点で異なるが、それらの点以外は図1に示す光電変換素子10と同様に構成されている。すなわち、導電性支持体41は、基板44と、基板44の表面に成膜された透明導電膜43とからなる2層構造を有している。また、感光体層42は、半導体層45と、半導体層45に隣接して成膜された光散乱層46とからなる2層構造を有している。導電性支持体41と対極48との間にはスペーサーSが設けられている。色素増感太陽電池20において、40は受光電極であり、47は電荷移動体層である。

[0066] 色素増感太陽電池20は、光電変換素子10を応用したシステム100と同様に、感光体層42に光が入射することにより、太陽電池として機能する。

[0067] 本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池は、上記の好ましい態様に限定されず、各態様の構成等は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、各態様間で適宜組み合わせることができる。

[0068] 本発明において、光電変換素子または色素増感太陽電池に用いられる材料および各部材は常法により調製することができる。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2001-185244号公報、特開2001-210390号公報、特開2003-217688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。

[0069] <式(1)で表される金属錯体色素>

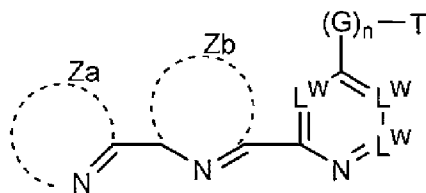
本発明の金属錯体色素は、下記式(1)で表される。本発明の金属錯体色素は、下記式(AL-1)で表される配位子LAを有することにより、光電変換素子および色素増感太陽電池に、半導体層の膜厚変化の影響が小さく、高い光電変換効率と、優れた熱安定性とを付与できる。したがって、本発明の金属錯体色素は増感色素として色素増感太陽電池に好ましく用いられる。

[0070] 式(1) $M(LA)(LD)(LX)_{mX} \cdot (CI)_{mY}$

[0071] 式(1)において、Mは金属イオンを表す。

LAは、下記式(AL-1)で表される3座の配位子を表す。

[0072] [化14]

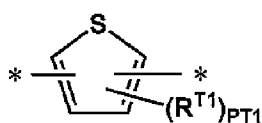


式(AL-1)

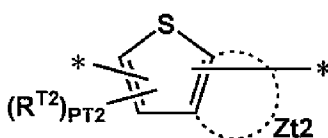
[0073] 式中、ZaおよびZbは各々独立に5員もしくは6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、ZaおよびZbがそれぞれ形成する環の少なくとも一方には1つ以上の酸性基を有する。L^wは各々独立に窒素原子またはC R^wを表し、R^wは水素原子または置換基を表す。

Gは、下記式(X-1)～(X-3)のいずれかの式で表される基を表す。nは2～7の整数を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)_n-Tは、酸性基およびアミノ基を有さない。

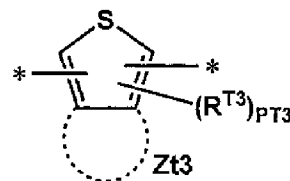
[0074] [化15]



式(X-1)



式(X-2)



式(X-3)

[0075] 式中、Zt2およびZt3はそれぞれ式(X-2)または(X-3)中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

R^{T1}、R^{T2}およびR^{T3}は各々独立に置換基を表す。PT1は0～2の整数を表す。PT2およびPT3は各々独立に0以上の整数であり、式(X-2)または(X-3)で表される基が無置換であるときの水素原子数以下である。

*は、L^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0076] LDは2座の配位子またはLAとは異なる3座の配位子を表す。LDの、金属イオンMと結合する配位原子のうちの少なくとも1つが窒素原子であり、少なくとも1つがアニオンである。

LXは、単座の配位子を表す。mXはLDが2座の配位子のとき1を表し、LDが3座の配位子のとき0を表す。

[0077] CIは金属錯体色素の電荷を中和させるために必要な対イオンを表す。mYは0~3の整数を表し、0または1が好ましく、0がより好ましい。

[0078] — 金属イオンM —

Mは、金属錯体色素の中心金属であり、長周期律表上6~12族の各元素のイオンが挙げられる。このような金属イオンとしては、例えば、Ru、Fe、Os、Cu、W、Cr、Mo、Ni、Pd、Pt、Co、Ir、Rh、Re、MnおよびZnの各イオンが挙げられる。金属イオンMは、1種のイオンであっても2種以上のイオンであってもよい。

本発明においては、金属イオンMは、 Os^{2+} 、 Ru^{2+} または Fe^{2+} が好ましく、 Os^{2+} または Ru^{2+} がより好ましく、なかでも Ru^{2+} が特に好ましい。

光電変換素子中に組み込まれた状態においては、Mの価数は、周囲の材料との酸化還元反応により変化することがある。

[0079] — 配位子LA —

配位子LAは、式(A L - 1)で表され、式(A L - 1)中の3つの窒素原子で金属イオンMに配位する3座の配位子または化合物である。

この配位子LAは、1つ以上の酸性基（吸着基ともいう）を、後述するZaが形成する環およびZbが形成する環の少なくとも一方に有する。配位子LAは、本発明の金属錯体色素を半導体微粒子に担持させる配位子である。

[0080] 配位子LAは、窒素原子、炭素原子およびL^wにより形成される環（末端含窒素環またはL^wを含むヘテロ環ともいう）の金属イオンMに配位する環構成窒素原子に対して4位の環構成炭素原子に「-(G)n-T」基を有している。配位子LAにおいて、L^wを含むヘテロ環の4位の環構成炭素原子に「-

(G) n-T」基が結合していると、この配位子L Aを有する金属錯体色素の吸光度が大きくなると考えられる。これにより、吸光度が増大した金属錯体色素を感光体層に含有する光電変換素子および色素増感太陽電池は光電変換効率が向上する。また、感光体層を設ける半導体層の膜厚を薄くしても優れた光電変換効率を発揮する。さらには、光電変換素子および色素増感太陽電池の耐久性も向上する。したがって、この配位子L Aは色素増感太陽電池に用いられる金属錯体色素の配位子として好ましく用いられる。

[0081] 式(A L-1)において、Z aおよびZ b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 aおよびZ bは、炭素原子および上記ヘテロ原子から選ばれる非金属原子群であることが好ましく、炭素原子、窒素原子、酸素原子、硫黄原子およびリン原子から選ばれる非金属原子群であることがより好ましい。

Z aおよびZ bが形成する環は、5員環の芳香族ヘテロ環および6員環の芳香族ヘテロ環が好ましい。これらの環は、単環に加えて、芳香族環および脂肪族環の少なくとも1つが縮環した縮合環を包含する。また、Z aが形成する環およびZ bが形成する環は、好ましくは後述する置換基群T^Rから選ばれる置換基を有し、この置換基を介して互いに結合した縮合環を形成してもよい。このような縮合環としては、例えば、1,10-フェナントロリン環が挙げられる。

[0082] 5員環の芳香族ヘテロ環としては、環構成原子として上記ヘテロ原子を含む5員環であればよく、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環の少なくとも1種が好ましい。6員環の芳香族ヘテロ環としては、環構成原子として上記ヘテロ原子を含む6員環であればよく、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環およびイソキノリン環の少なくとも1種が好ましい。

Z aおよびZ bが形成する環は、それぞれ、上記5員環の芳香族ヘテロ環

の群および6員環の芳香族ヘテロ環の群からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、式(A L - 1)で示される各環の構造に適合する芳香族ヘテロ環が好ましく選択される。

Z aが形成する環は、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

Z bが形成する環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

なかでも、Z aおよびZ bが形成するヘテロ環は、イミダゾール環、ピリジン環またはピリミジン環であることがより好ましく、ともにピリジン環であることが特に好ましい。

[0083] Z aおよびZ bが形成するヘテロ環は、少なくとも一方に1つ以上の酸性基を有しており、好ましくは、それぞれのヘテロ環に1つ以上の酸性基を有している。Z aおよびZ bが形成するヘテロ環それぞれが有する酸性基の数は、好ましくは1~3個であり、より好ましくは1個または2個であり、さらに好ましくは1個である。Z aおよびZ bが形成するヘテロ環は、ともに、酸性基を1つずつ有することがより好ましい。

酸性基の置換位置は、特に限定されない。各環において、金属イオンMに配位する窒素原子から最も離れた環構成原子であることが好ましく、環が6員環の場合は上記窒素原子に対して4位であることが好ましい。

[0084] 本発明において、酸性基とは、解離性のプロトンを有する置換基であり、p K aが11以下の置換基である。酸性基のp K aは、J. P h y s. C h

e m. A 2 0 1 1, 1 1 5, p. 6 6 4 1 – 6 6 4 5 に記載の「SMD/M 0 5 – 2 X / 6 – 3 1 G*」方法に従って求めることができる。酸性基としては、例えば、カルボキシ基、ホスホニル基、ホスホリル基、スルホ基、ホウ酸基等の酸性を示す酸基、または、これらの酸基を有する基が挙げられる。酸基を有する基は、酸基と連結基とを有する基が挙げられる。連結基は、特に限定されないが、2 価の基が挙げられ、好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基等が挙げられる。この連結基は後述する置換基群 T^R から選ばれる基を置換基として有していてもよい。酸基と連結基とを有する酸性基としては、例えば、カルボキシメチル、カルボキシビニレン、ジカルボキシビニレン、シアノカルボキシビニレン、2-カルボキシ-1-プロペニル、2-カルボキシ-1-ブテニル、カルボキシフェニル等を好ましく挙げるができる。

酸性基としては、好ましくは、カルボキシ基、ホスホニル基、スルホ基、またはカルボキシ基を有する基であり、より好ましくはカルボキシ基である。

[0085] 酸性基は、式 (1) で表される金属錯体色素に組み込まれたときに、プロトンを放出して解離したアニオンとなってもよく、塩となってもよい。酸性基が塩となるときに対イオンとしては、特に限定されないが、例えば、下記対イオン C 1 における正のイオンの例が挙げられる。また、酸性基は、後述するようにエステル化されていてもよい。

[0086] Z a および Z b が形成するヘテロ環は、それぞれ、酸性基以外の置換基を有していてもいなくてもよい。これらのヘテロ環が有していてもよい置換基としては、例えば、後述する置換基群 T^R から選ばれる基が挙げられる。

[0087] 式 (A L – 1) において、 L^W を含むヘテロ環は、単環および縮合環を包含し、縮合環である場合は Z b が形成するヘテロ環との縮合環をも含む。

[0088] L^W は窒素原子または CR^W を表す。 R^W は水素原子または置換基を表し、水素原子が好ましい。 R^W として採りうる置換基は、特に限定されず、後述する置換基群 T^R から選ばれる基 (好ましくはチオフェン環基を除く。) が挙げら

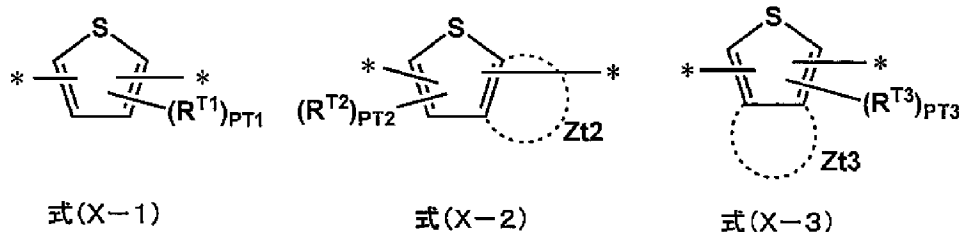
れる。L^wを含むヘテロ環が複数のR^wを有する場合、R^w同士が結合して環を形成してもよい。

L^wを含むヘテロ環は、Z aおよびZ bが形成するヘテロ環として説明した6員環の芳香族環の群より、式(A L-1)中の上記環構造に適合する芳香族ヘテロ環が好ましく選択される。より好ましくは、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環およびイソキノリン環の少なくとも1種であり、ピリジン環またはピリミジン環であることがさらに好ましく、ピリジン環であることが特に好ましい。

[0089] 配位子L Aは、L^wを含むヘテロ環に「-(G)_n-T」で表される基を有する。この基は、チオフェン環またはチオフェン環を含むチオフェン含有縮合環が単結合により2~7個結合してなる基である。

この基を形成するGは、チオフェン環、または、チオフェン含有縮合環であり、下記式(X-1)~(X-3)のいずれかの式で表される。

[0090] [化16]



[0091] 式(X-1)で表されるチオフェン環基は、置換基R^{T1}を有していてもよい。置換基R^{T1}としては、後述する置換基群T^Rから選ばれる基(アミノ基を除く。)が挙げられる。好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、シクロアルキル基、アリール基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、アリールオキシ基、シアノ基、ハロゲン原子である。なかでも、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールオキシ基がより好ましく、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基がさらに好ましく、アルキル基が特に好ましい。

。R^{T1}として採りうるアルキル基は、炭素数1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～9がさらに好ましい。

式(X-1)で表されるチオフェン環基が置換基R^{T1}を有する場合、置換位置は、特に限定されない。置換基R^{T1}の数P^{T1}は0～2個であり、0または1個が好ましい。*は、L^Wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。式(X-1)で表されるチオフェン環基の結合位置は、特に限定されず、いずれの環構成炭素原子であってもよい。好ましくは、少なくとも1つの結合位置が環構成硫黄原子に対して2位である。

[0092] 式(X-2)中、Z^{t2}は、式(X-2)中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。非金属原子群は、炭素原子、水素原子および上記ヘテロ原子から式(X-2)で表されるチオフェン含有縮合環基に応じて選択される。

式(X-2)で表されるチオフェン含有縮合環基は、式(X-2)中のチオフェン環において環構成硫黄原子を基準にして2位および3位の環構成炭素原子に少なくとも1つの芳香族環または脂肪族環が縮合してなる縮合環基である。チオフェン環に縮合する環は、特に限定されないが、芳香族環、脂肪族ヘテロ環が好ましく、芳香族ヘテロ環がより好ましい。また、縮合する環は、特に限定されないが、5員環または6員環が好ましく、5員環がより好ましい。このような環としては、例えば、ピロール環、チオフェン環、フラン環、シロール環、ホスホール環、セレンフェン環が挙げられる。なかでも、チオフェン環、フラン環、シロール環が好ましく、チオフェン環がより好ましい。

式(X-2)で表されるチオフェン含有縮合環基を形成する環の数(式中のチオフェン環を含む)は、特に限定されないが、2～5個であることが好ましく、2個または3個であることがさらに好ましい。

[0093] 式(X-2)で表されるチオフェン含有縮合環基は、置換基R^{T2}を有していてもよい。置換基R^{T2}は置換基R^{T1}と同義であり、好ましいものも同じである。式(X-2)で表されるチオフェン含有縮合環基が置換基R^{T2}を有す

る場合、置換位置は特に限定されない。置換基 R^{T2} はチオフェン環の環構成炭素原子に結合していても、縮合する環の環構成炭素原子に結合していてもよい。

チオフェン含有縮合環基が有する置換基 R^{T2} の数 P_{T2} は、0以上の整数である。上限は、式 (X-2) で表されるチオフェン含有縮合環基が無置換であるとしたときに、この縮合環基が有する水素原子の数以下である。 P_{T2} は、上記範囲であれば特に限定されないが、0~2個であることが好ましく、0個または1個であることがより好ましい。

*は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。式 (X-2) で表されるチオフェン含有縮合環基の結合位置は、特に限定されず、いずれの環構成炭素原子であってもよい。好ましくは、少なくとも1つの結合位置が環構成硫黄原子に対して2位である。

[0094] 式 (X-3) 中、 Z_{t3} は、式 (X-3) 中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。非金属原子群は、炭素原子、水素原子および上記ヘテロ原子から式 (X-3) で表されるチオフェン含有縮合環基に応じて選択される。

式 (X-3) で表されるチオフェン含有縮合環基は、式 (X-3) 中のチオフェン環において環構成硫黄原子を基準にして3位および4位の環構成炭素原子に少なくとも1つの芳香族環または脂肪族環が縮合してなる縮合環基である。チオフェン環に縮合する環の第1態様は、式 (X-2) 中のチオフェン環に縮合する環と同義であり、好ましいものも同じである。第2態様は、式 (X-3) 中のチオフェン環の3位および4位の環構成炭素原子にアルキレンジオキシ基またはアルキレンジチオ基が結合してなる脂肪族ヘテロ環である。第2態様においては、アルキレンジオキシ基が好ましく、例えば、エチレンジオキシ、プロピレンジオキシが挙げられる。

式 (X-3) で表されるチオフェン含有縮合環基を形成する環の数 (式中のチオフェン環を含む) は、特に限定されないが、2~4個であることが好ましく、2個であることがさらに好ましい。

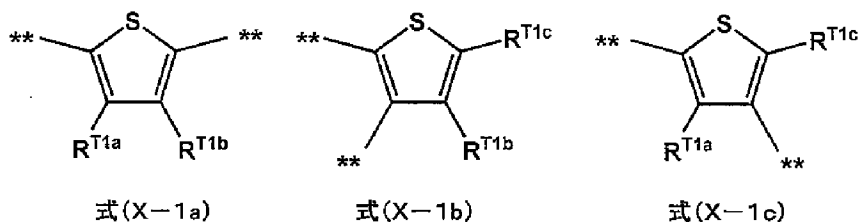
[0095] 式(X-3)で表されるチオフェン含有縮合環基は、置換基 R^{T3} を有していてもよい。置換基 R^{T3} は置換基 R^{T1} と同義であり、好ましいものも同じである。式(X-3)で表されるチオフェン含有縮合環基が置換基 R^{T3} を有する場合、置換位置は特に限定されない。チオフェン環の環構成炭素原子に結合していても、縮合する環の環構成炭素原子に結合していてもよい。

チオフェン含有縮合環基が有する置換基 R^{T3} の数 P_{T3} は、0以上の整数である。上限は、式(X-3)で表されるチオフェン含有縮合環基が無置換であるとしたときに、この縮合環基が有する水素原子の数以下である。 P_{T3} は、上記範囲であれば特に限定されないが、0~2個であることが好ましく、0個または1個であることがより好ましい。

*は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。式(X-3)で表されるチオフェン含有縮合環基の結合位置は、特に限定されず、いずれの環構成炭素原子であってもよい。好ましくは、少なくとも1つの結合位置が環構成硫黄原子に対して2位である。

[0096] 上記式(X-1)で表されるチオフェン環基は、下記式(X-1a)~(X-1c)のいずれかの式で表される環基であることが好ましい。

[0097] [化17]

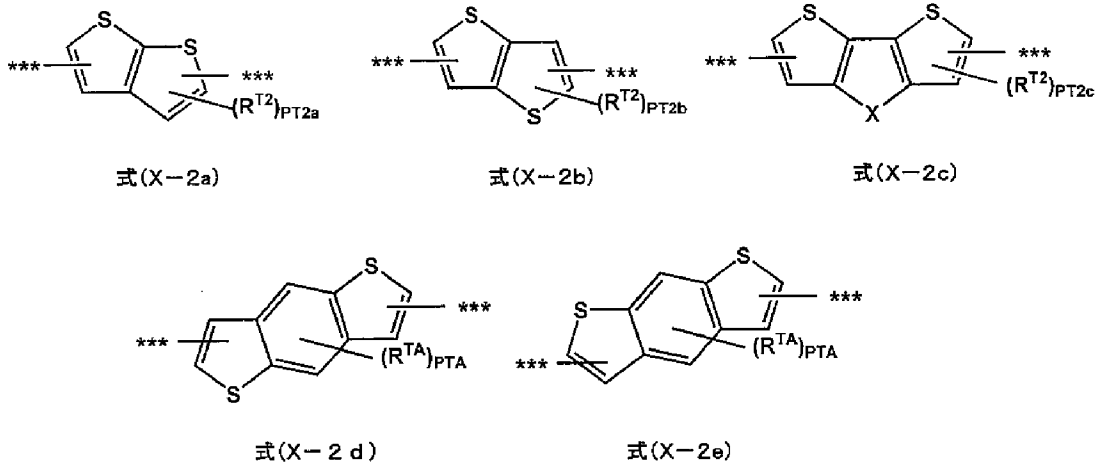


[0098] 式中、 R^{T1a} ~ R^{T1c} は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。置換基は式(X-1)の R^{T1} と同義であり、好ましいものも同じである。本発明においては、 R^{T1a} と R^{T1b} 、および、 R^{T1b} と R^{T1c} は、それぞれ、互いに結合して環を形成することはない。*は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。式(X-1a)~式(X-1c)で表されるチオフェン環基において、2つの**のうちいずれが、 L^W を含む環または L^W を含む環側に隣接するGに、結合してもよい。

上記各式で表されるチオフェン環基のなかでも、式(X-1 a)で表されるチオフェン環基が好ましい。

[0099] 上記式(X-2)で表されるチオフェン含有縮合環基は、下記式(X-2 a)～(X-2 e)のいずれかの式で表される環基であることが好ましい。

[0100] [化18]



[0101] 式中、 R^{T2} および R^{TA} は置換基を表す。置換基 R^{T2} および R^{TA} は、式(X-2)の R^{T2} と同義であり、好ましいものも同じである。置換基 R^{T2} の数 P_{T2a} 、 P_{T2b} および P_{T2c} は、それぞれ、0～2の整数個であり、0個または1個であることがより好ましい。 R^{T2} は、式中のいずれのチオフェン環に結合してもよい。本発明においては、置換基 R^{T2} を2個有する場合であっても、2個の置換基 R^{T2} が互いに結合して環を形成しないことが好ましい。

置換基 R^{TA} の数 P_{TA} は、それぞれ、0～4の整数個であり、0個～2個であることがより好ましく、2個であることが特に好ましい。 R^{TA} は、下記式中のチオフェン環およびベンゼン環のうちいずれの環に結合してもよい。本発明においては、置換基 R^{TA} を2個有する場合であっても、2個の置換基 R^{TA} が互いに結合して環を形成しないことが好ましい。

各式で表される環基において、***は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。これらの環基の結合位置は、特に限定されず、いずれの環構成炭素原子であってもよい。各式で表される環基の結合位置は、いずれ

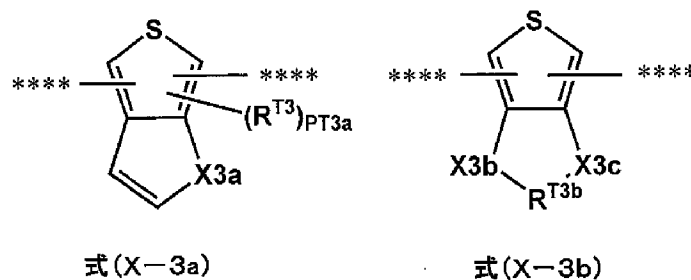
も、各式中のチオフェン環において環構成硫黄原子に隣接する2つの環構成炭素原子であることが好ましい。

[0102] 式(X-2c)において、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{X2c}-$ 、 $-C(R^{X2c})_2-$ 、 $-(R^{X2c})C=C(R^{X2c})-$ または $-Si(R^{X2c})_2-$ を表す。なかでも、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R^{X2c})_2-$ または $-Si(R^{X2c})_2-$ が好ましく、 $-C(R^{X2c})_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ がさらに好ましい。ここで、 R^{X2c} は水素原子または置換基を表す。この置換基は上記 R^{T2} と同義であるが、アルキル基が好ましい。

[0103] 上記各式で表されるチオフェン含有縮合環基のなかでも、式(X-2b)、式(X-2c)、式(X-2d)または式(X-2e)で表されるチオフェン環基が好ましく、式(X-2b)、式(X-2c)または式(X-2d)で表されるチオフェン環基がさらに好ましく、式(X-2b)または式(X-2c)で表されるチオフェン環基が特に好ましい。

[0104] 上記式(X-3)で表されるチオフェン含有縮合環基は、下記式(X-3a)または(X-3b)で表される環基であることが好ましく、(X-3b)であることが特に好ましい。

[0105] [化19]



[0106] 式中、 $X3a \sim X3c$ は、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ を表す。 $X3a$ は $-S-$ であることが好ましく、 $X3b$ および $X3c$ はともに $-O-$ であることが好ましい。

各式で表される環基において、****は、 L^w を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。式(X-3a)で表される環基の結合位置は、特に限定されず、いずれの環構成炭素原子であってもよい。式(X-3a)および

(X-3 b) で表される環基の結合位置は、いずれも、チオフェン環の2位および5位が好ましい。

[0107] 式 (X-3 a) で表される環基において、 R^{T3} は置換基を表す。この置換基は式 (X-3) の R^{T3} と同義であり、好ましいものも同じである。置換基 R^{T3} の数 $P T 3 a$ は、0~2の整数個であり、0個または1個であることがより好ましい。本発明においては、置換基 R^{T3} を2個有する場合であっても、2個の置換基 R^{T3} が互いに結合して環を形成しないことが好ましい。 R^{T3} は、式中のチオフェン環に結合してもよく、X 3 a を環構成原子とする環に結合してもよい。

[0108] 式 (X-3 b) で表される環基において、 R^{T3b} はアルキレン基を表す。 R^{T3b} がアルキレン基である場合、 $-X 3 b - R^{T3b} - X 3 c -$ 基はアルキレンジオキシ基が好ましい。このアルキレンジオキシ基は上記式 (X-3) のアルキレンジオキシ基と同義であり、好ましいものも同じである。

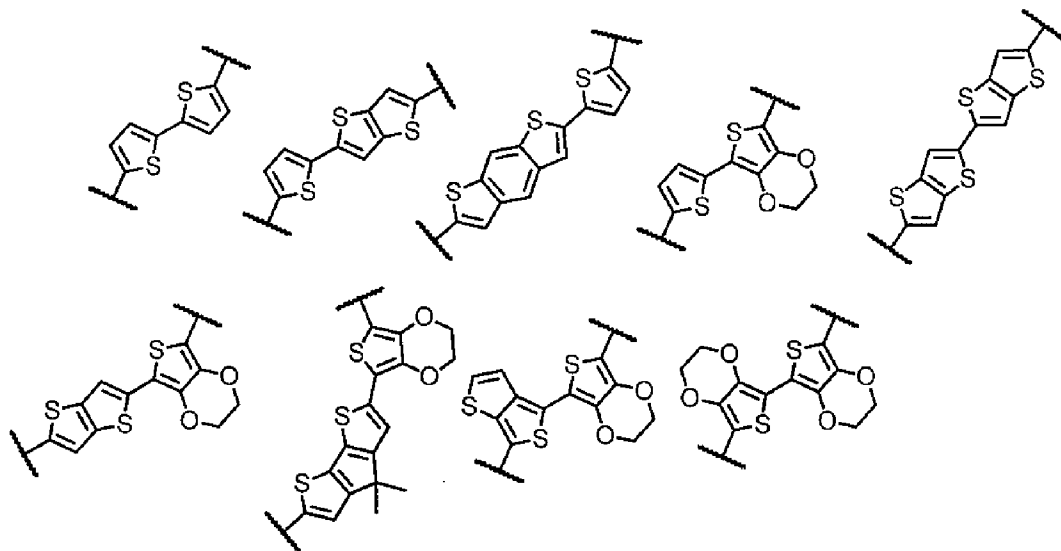
[0109] 「 $-(G)_n-T$ 」で表される基において、Gの結合数 n は、2~7の整数個であり、2~5の整数個が好ましく、2個または3個がさらに好ましい。

このとき、結合されるGの組み合わせは、特に限定されない。組み合わせられるGは、同種のGであってもよく、異種のGであってもよい。ここで、同種のGとは、上記各式で表されるチオフェン環構造またはチオフェン含有縮合環構造が同じGをいい、置換基の有無、種類および結合位置が相違するGも包含する。

好ましいGの組み合わせとしては、例えば、一式 (X-1 a) 一式 (X-1 a) -、一式 (X-1 a) 一式 (X-2 b) -、一式 (X-1 a) 一式 (X-2 c) -、一式 (X-1 a) 一式 (X-2 e) -、一式 (X-1 a) 一式 (X-3 b) -、一式 (X-2 b) 一式 (X-2 b) -、一式 (X-2 b) 一式 (X-3 b) -、一式 (X-2 c) 一式 (X-3 b) -、一式 (X-3 a) 一式 (X-3 b) -、一式 (X-3 b) 一式 (X-3 b) -等が挙げられる。

[0110] より好ましいGの組み合わせを以下に具体的に示す。下記具体例は、いずれも置換基を有していないが、各例は当然に置換基を有していてもよい。置換基としては上記の通りである。また、下記例において、波線はL^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[0111] [化20]



[0112] また、より好ましいGの組み合わせとして、後述する配位子L Aの具体例におけるGの組み合わせ「-(G)_n-」も挙げられ、さらには、後述する実施例で合成した金属錯体色素D-1~D-33における配位子L Aが有するGの組み合わせ「-(G)_n-」も挙げられる。

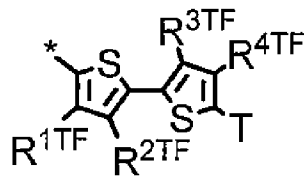
本発明において、Gの組み合わせ「-(G)_n-」としては、後述する配位子L Aの具体例における「-(G)_n-」および金属錯体色素D-1~D-33における配位子L Aが有する「-(G)_n-」がさらに好ましく、金属錯体色素D-1~D-33における配位子L Aが有する「-(G)_n-」が特に好ましい。

[0113] 「-(G)_n-T」で表される基において、Tは、水素原子または置換基を表す。置換基は、特に限定されないが、上記R^{T1}と同義であり、好ましいものも同じであり、なかでもアルキル基またはアルキルチオ基が好ましい。アルキル基は、炭素数1~20が好ましく、1~12がより好ましく、1~9がさらに好ましい。チオアルキル基は、炭素数1~20が好ましく、1~

12がより好ましく、1~9がさらに好ましく、1~6が特に好ましい。

[0114] Gの組み合わせ「-(G)_n-」としては、上記式(X-1a)を2つ組み合わせたものが最も好ましい。最も好ましいGの組み合わせを含む「-(G)_n-T」で表される基としては、下記式(TF-1)で表される基が好ましい。

[0115] [化21]



式(TF-1)

[0116] 式中、 $R^{1TF} \sim R^{4TF}$ は、各々独立に、水素原子またはアルキル基を表す。 $R^{1TF} \sim R^{4TF}$ は、それぞれ、水素原子またはアルキル基が適宜に選択される。なかでも、 R^{1TF} 、 R^{2TF} および R^{4TF} がそれぞれ水素原子であり、かつ R^{3TF} がアルキル基である態様、および、 R^{1TF} および R^{3TF} がそれぞれ水素原子であり、かつ R^{2TF} および R^{4TF} がそれぞれアルキル基である態様の2態様が、特に好ましい。 $R^{1TF} \sim R^{4TF}$ がそれぞれアルキル基である場合、複数のアルキル基は同一でも異なってもよい。

$R^{1TF} \sim R^{4TF}$ が取り得るアルキル基は、 R^{T1} のアルキル基と同義であり、後述する置換基群 T^R のアルキル基のなかから選択されるが、その炭素数が3~12であることが好ましく、5~9であることがより好ましい。

Tは、水素原子または置換基を表し、上記した通りである。

*は L^W を含む環との結合部を表す。

[0117] 「-(G)_n-T」で表される基は、上記酸性基を有していない。この場合、n個のGそれぞれが有していてもよい各置換基およびTは、後述する置換基群 T^R のなかから選ばれる。

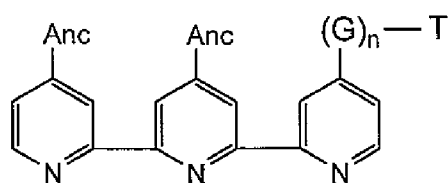
[0118] また、「-(G)_n-T」で表される基は、アミノ基を有していない。この場合、n個のGそれぞれが有していてもよい各置換基およびTは、アミノ

基またはアミノ基を有しない置換基が、後述する置換基群 T^R のなかから選ばれる。

本発明において、アミノ基は、無置換のアミノ基 ($-NH_2$) の他に、アルキルアミノ基、アリアルアミノ基およびヘテロアリアルアミノ基を含む。

[0119] 配位子 LA は、下記式 (AL-2) で表される 3 座の配位子 (ターピリジン化合物) であることが好ましい。

[0120] [化22]



式(AL-2)

[0121] 式中、2つの Anc は各々独立に酸性基を表す。酸性基は、式 (AL-1) の酸性基と同義であり、好ましいものも同じである。

G 、 T および n は式 (AL-1) の G 、 T および n と同義である。

[0122] 上記ターピリジン化合物は配位子 LA そのものであるが、本発明においては、配位子 LA を、後述するように配位子 LA の前駆体化合物として用いることもできる。したがって、本発明において、配位子 LA というときは、配位子 LA そのもの (上記ターピリジン化合物) に加えて、配位子 LA の前駆体化合物をも包含する。好ましい前駆体化合物としては、上記ターピリジン化合物の酸性基 A の少なくとも 1 つがエステル化されたエステル体 (ターピリジン化合物のエステル化物ともいう) が挙げられる。

このエステル化物は、上記酸性基が保護された化合物であって、加水分解等により酸性基に再生できるエステルであり、特に限定されない。例えば、上記酸性基のアルキルエステル化物、アリアルエステル化物、ヘテロアリアルエステル化物等が挙げられる。これらのなかでも、アルキルエステル化物が好ましい。アルキルエステル化物を形成するアルキル基は、特に限定されないが、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 6 のアルキル

基がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基がさらに好ましい。アリアルエステル化物を形成するアリアル基およびヘテロアリアルエステル化物を形成するヘテロアリアル基は、それぞれ、特に限定されず、後述する置換基群Tで例示したものが挙げられる。これらの基は、後述する置換基群Tより選択される1種以上の置換基を有していてもよい。

エステル化される酸性基は、2つが好ましい。この場合、2つのエステルは同じでも異なってもよい。

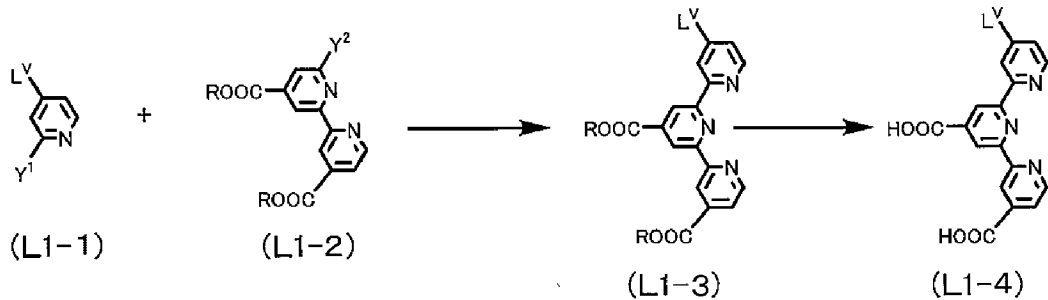
[0123] 配位子LAは、通常の方法によって合成することができる。例えば、式(L1-4)で表される配位子LAは、下記スキームに示すように、式(L1-1)で表される化合物と式(L1-2)で表される化合物とをカップリング反応させ、式(L1-3)で表される前駆体化合物のエステル基を加水分解することにより、合成することができる。この合成方法においては、前駆体化合物としてカルボキシ基のエステル化物を示しているが、本発明においては、これに限定されず、上記酸性基のいずれかをエステル化した前駆体化合物であればよい。

このときのカップリング反応は、例えば、日本化学会編、「実験化学講座 第5版」、丸善株式会社、13巻、p92-117に記載の「鈴木カップリング反応」や「Stilleカップリング反応」等またはこれらに準じて、行うことができる。また、加水分解は、例えば、日本化学会編、「実験化学講座 第5版」、丸善株式会社、16巻、p10-15に記載の方法に準じて、行うことができる。例えば、後述する実施例で合成した方法が挙げられる。

本発明においては、前駆体化合物を加水分解して合成した配位子LAを用いて、本発明の金属錯体色素を合成することができる。また、後述する実施例1のように、前駆体化合物を用いて金属錯体色素化した後に、上記方法に準じてエステル基を加水分解して、本発明の金属錯体色素を合成することもできる。

[0124]

[化23]



[0125] 式中、 L^V は上記「 $(G)n-T$ 」で表される基と同義である。 Y^1 は、トリアルキルスズ基、ボロン酸基、ボロン酸エステル基、ハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表す。

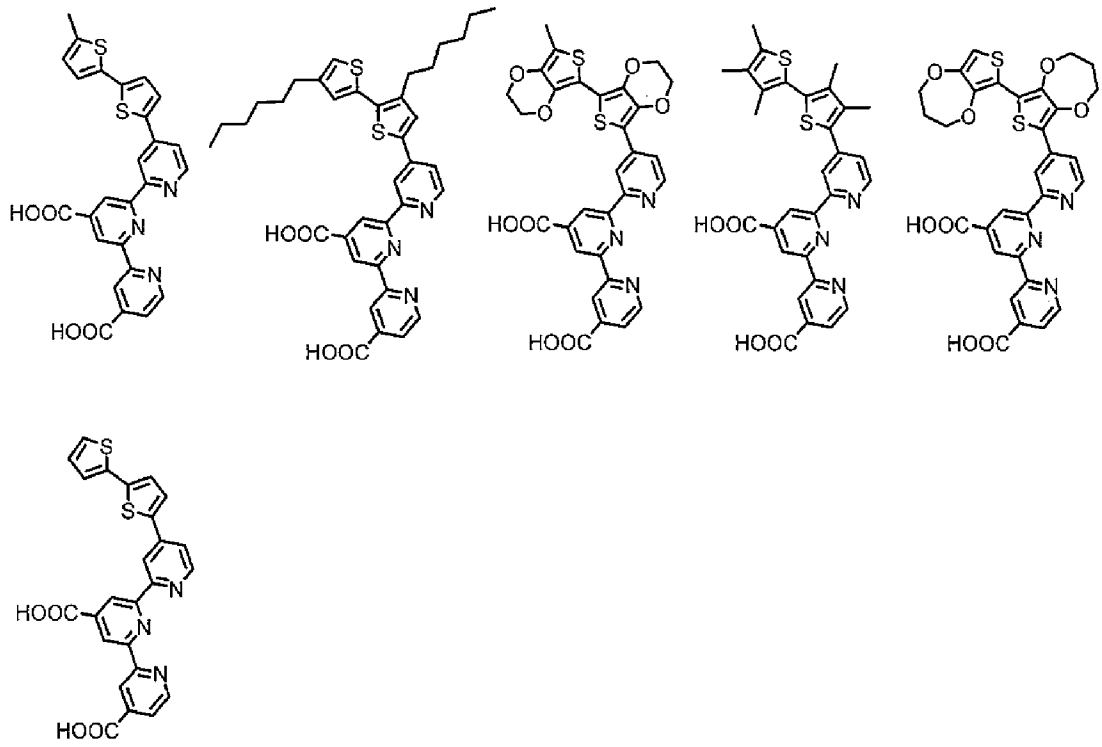
式(L1-2)において、 Y^2 は、式(L1-1)の Y^1 がトリアルキルスズ基、ボロン酸基またはボロン酸エステル基の場合、ハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基を表し、式(L1-1)の Y^1 がハロゲン原子またはパーフルオロアルキルスルホニルオキシ基の場合、トリアルキルスズ基、ボロン酸基またはボロン酸エステル基を示す。

式(L1-2)および式(L1-3)において、Rはアルキル基、アリール基、またはヘテロアリール基を示す。

[0126] 配位子LAの具体例を以下に示す。また、配位子LAとして、後述する金属錯体色素における配位子LAも挙げられる。また、下記具体例および金属錯体色素の具体例の配位子LAに対して、 $-COOH$ の少なくとも1つをカルボキシ基の塩とした化合物も挙げられる。この化合物において、カルボキシ基の塩を形成する対カチオンとしては、下記C1で説明する正のイオンが挙げられる。さらに、ターピリジン化合物のエステル化物の例として、下記具体例および金属錯体色素の具体例中の配位子LAに対して、酸性基の少なくとも1つをエステル化した化合物を挙げることができる。本発明はこれら配位子LA、その塩またはエステル化物に限定されない。

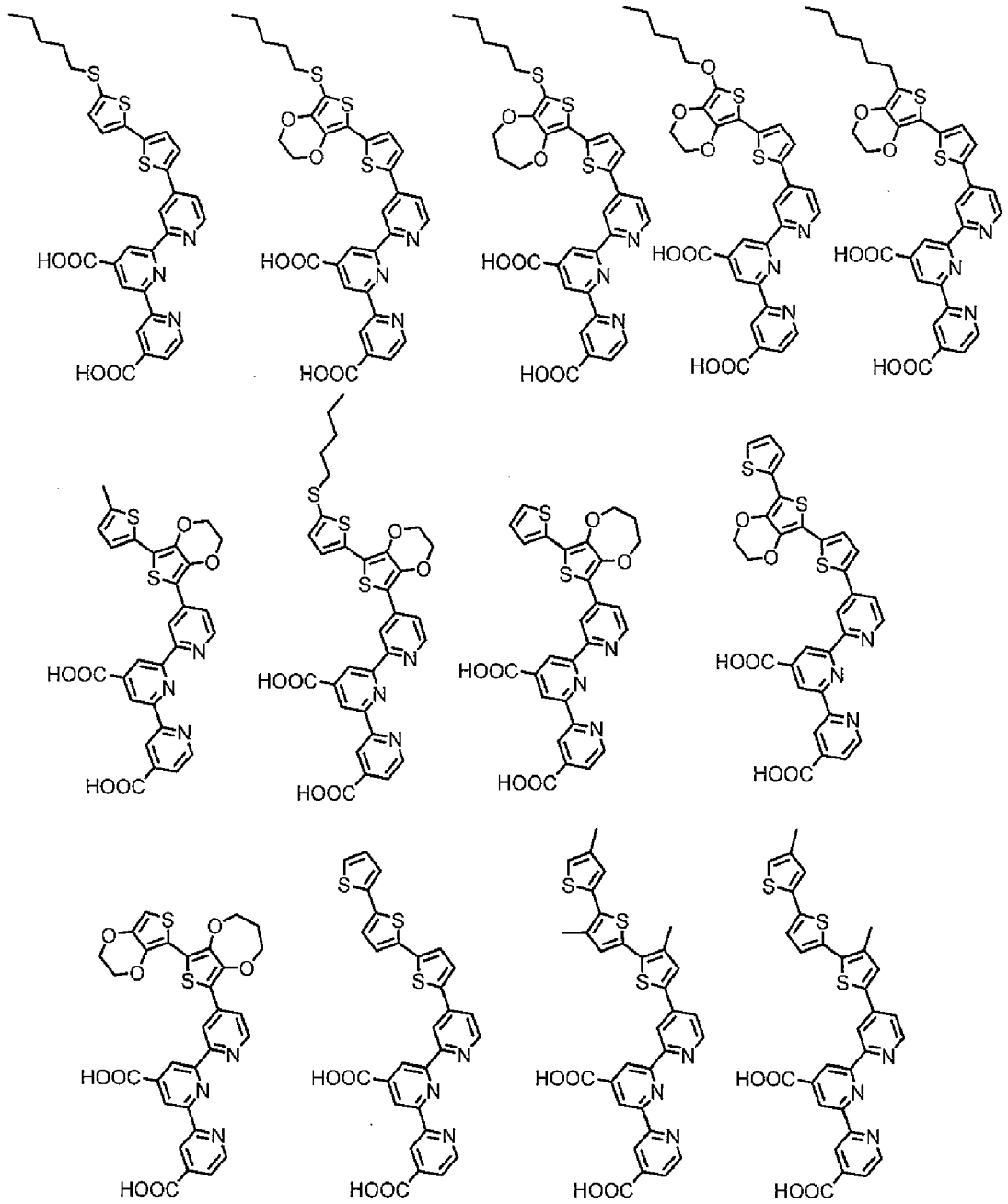
[0127]

[化24]



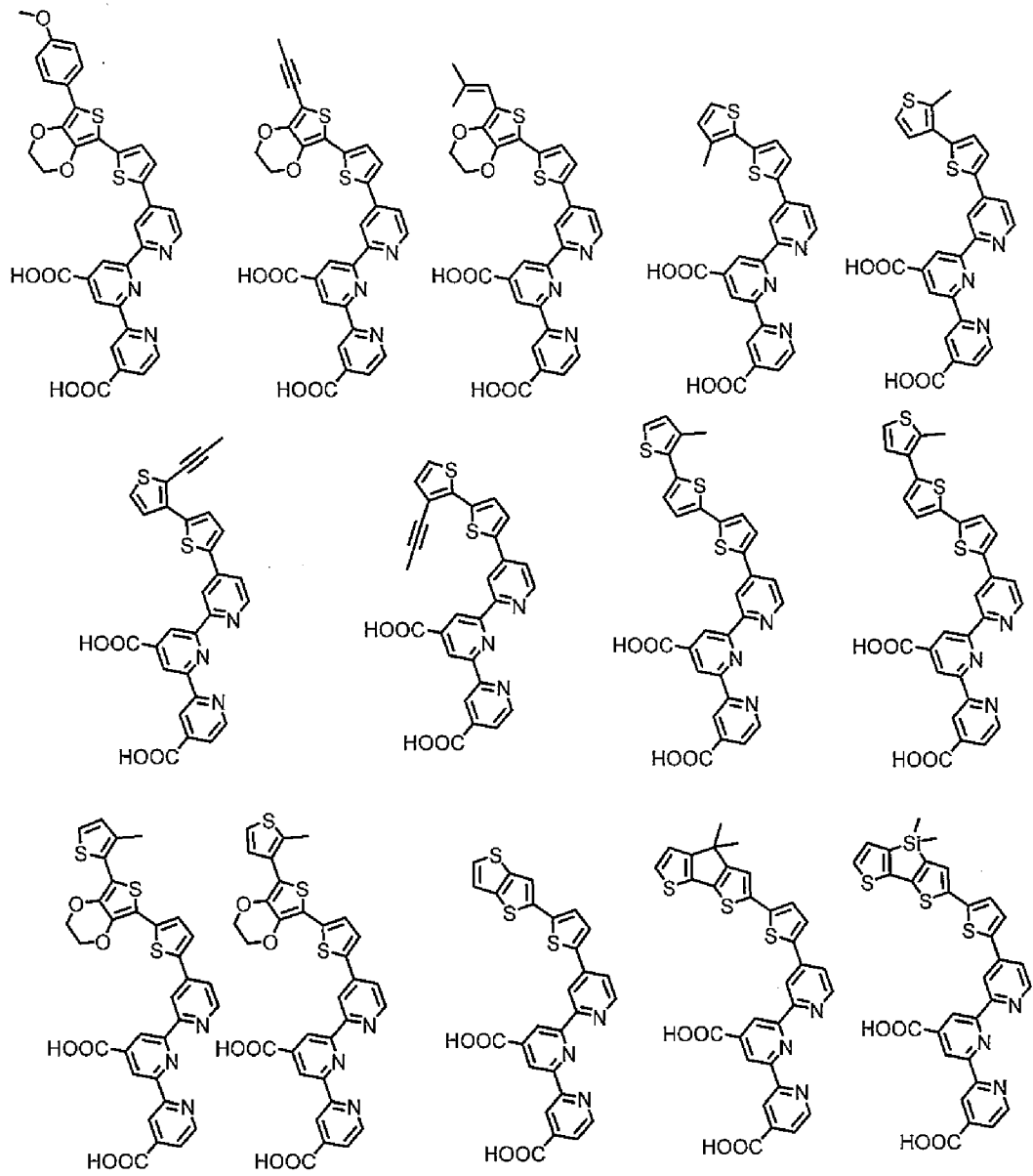
[0128]

[化25]



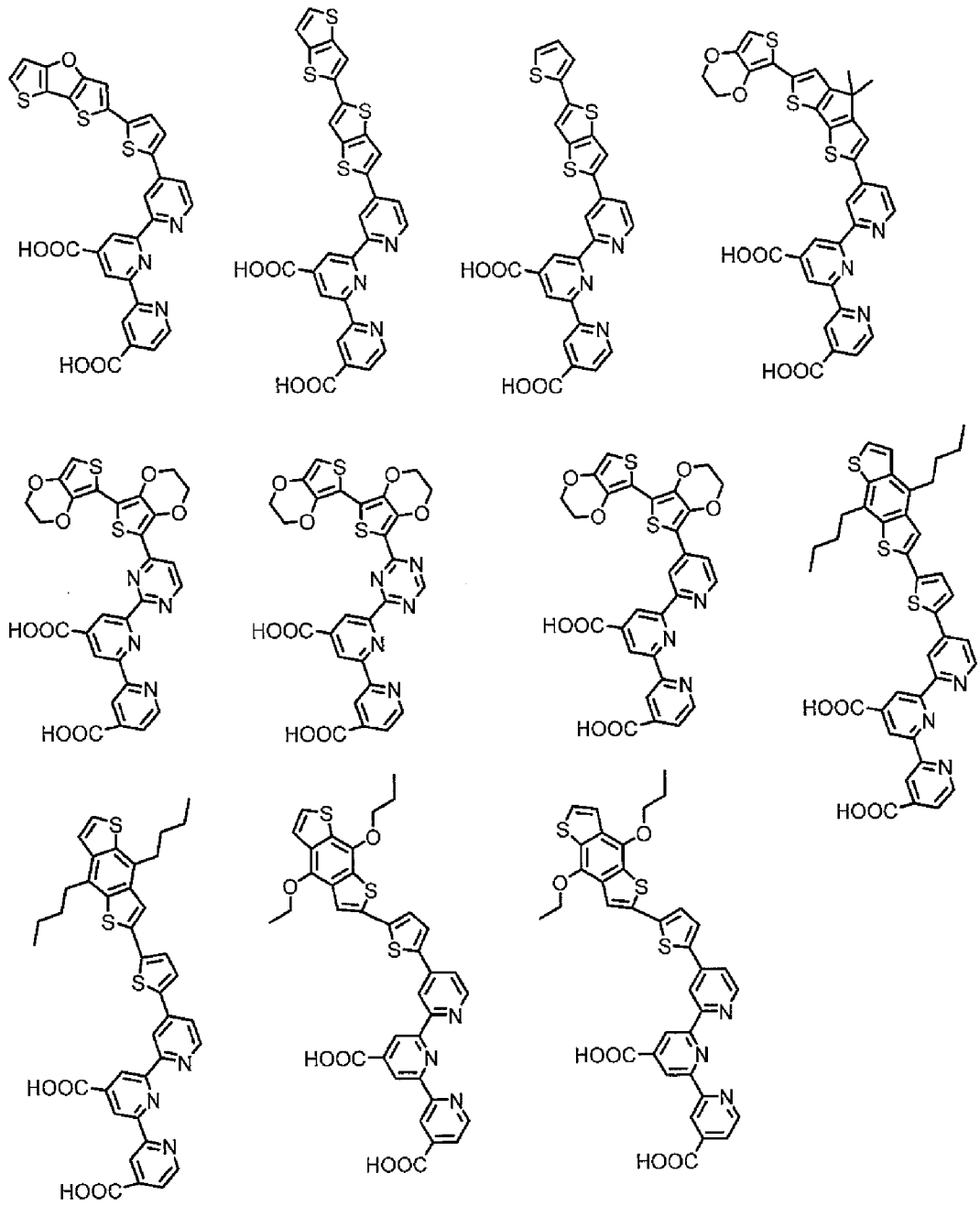
[0129]

[化26]



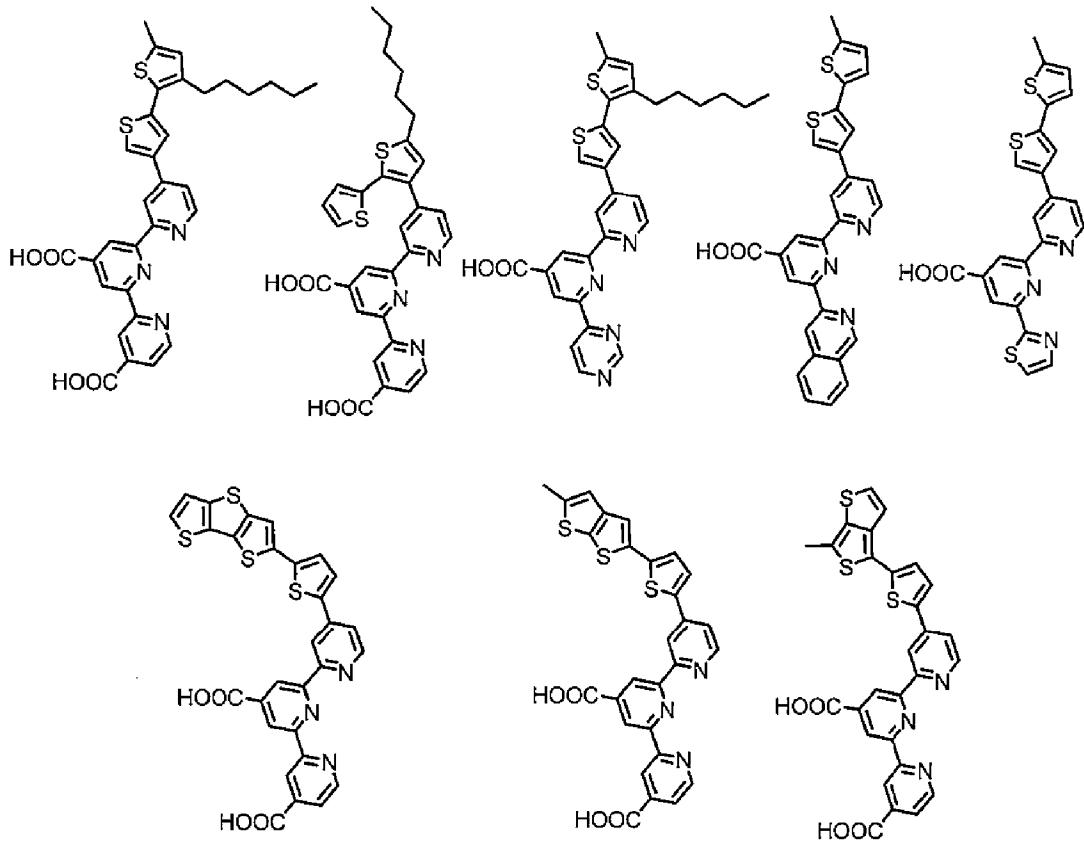
[0130]

[化27]



[0131]

[化28]



[0132] — 配位子LD —

LDは、2座の配位子、または上記配位子LAとは異なる3座の配位子である。

この配位子LDは、半導体微粒子の表面に吸着する酸性基を有しないことが好ましい。配位子LD中に、酸性基に相当する基を含んだとしても、半導体微粒子表面に吸着しないものが好ましい。

[0133] 配位子LDは、金属イオンMと結合する配位原子の少なくとも1つが窒素原子である。この窒素原子は孤立電子対で金属イオンMに配位することが好ましい。このような窒素原子は、環構成原子であって水素原子を持たない窒素原子が挙げられる。例えば、ピリジン環の窒素原子が挙げられる。

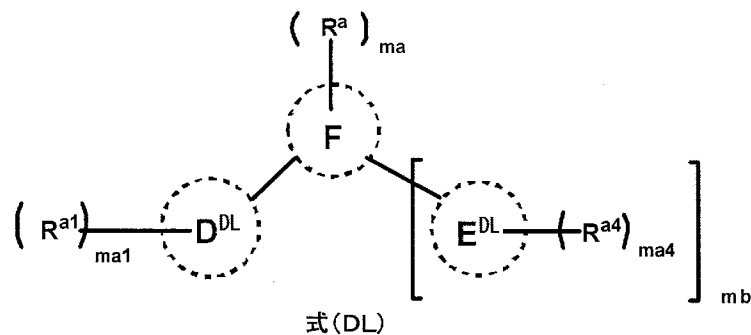
配位子LDにおいて、配位原子の少なくとも1つがアニオンである。「アニオンである」とは、分子内のいずれかの水素原子または配位原子に結合する水素原子が解離して金属イオンMと結合しうることを意味する。

ここで、アニオンとなる配位原子は、金属イオンMに配位する窒素原子でもよく、他の原子、例えば炭素原子でもよい。本発明においては、金属イオンMに配位する窒素原子と、アニオンとなる配位原子は異なる原子であることが好ましい。

金属錯体色素が、窒素原子と配位原子のアニオンとで金属イオンMに配位する配位子LDを上記配位子LAとともに有していると、光電変換素子または色素増感太陽電池の熱安定性が改善し、高い光電変換効率に加え、特に高い耐久性を発揮する。

[0134] 配位子LDは、下記式(DL)で表される配位子が好ましい。

[0135] [化29]



[0136] 式中、環 D^{DL} 、環 E^{DL} および環Fは、各々独立に、5員環もしくは6員環の芳香族環を表す。 R^a 、 R^{a1} および R^{a4} は、各々独立に、酸性基を有しない置換基を表す。 m_b は0または1を表す。

m_{a1} および m_{a4} は各々独立に0～3の整数を表す。 m_a は m_b が0のとき、0～4の整数を表し、 m_b が1のとき、0～3の整数を表す。

ここで、 m_a 、 m_{a1} および m_{a4} の各々が2以上の整数であるとき、複数の R^a 、複数の R^{a1} および複数の R^{a4} は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。また、 R^a と R^{a1} 、 R^a と R^{a4} が連結して環を形成してもよい。

[0137] 環 D^{DL} 、環 E^{DL} および環Fにおける5員環もしくは6員環の芳香族環は、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環が挙げられ、芳香族ヘテロ環が好ましい。環 D^{DL} 、環 E^{DL} および環Fの各環は、芳香族環および脂肪族炭化水素

環の少なくとも1つが縮環していてもよい。

環D^{DL}、環E^{DL}および環Fが芳香族炭化水素環である場合、ベンゼン環が好ましい。

芳香族ヘテロ環は、環構成原子として上記ヘテロ原子を含む芳香族環であればよく、例えば、非縮環の6員環、5員環が縮環した6員環、ベンゼン環が縮環した5員環またはベンゼン環が縮環した6員環が好ましく、非縮環の6員環、5員環が縮環した6員環がより好ましく、非縮環の6員環がさらに好ましい。

[0138] このような芳香族ヘテロ環としては、例えば、6員環では、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、トリアジン環、キノリン環、キナゾリン環が挙げられる。5員環では、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インドール環、インダゾール環、トリアゾール環、チオフェン環、フラン環が挙げられる。

環D^{DL}および環E^{DL}は、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、またはベンゼン環が好ましく、ピラゾール環、トリアゾール環、またはベンゼン環がより好ましい。

環Fは、窒素原子を含む芳香族ヘテロ環が好ましく、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環またはトリアジン環がより好ましく、ピリジン環およびピリミジン環がさらに好ましく、ピリジン環が特に好ましい。

[0139] ここで、環D^{DL}、環E^{DL}および環Fは、金属イオンMと結合する配位原子を含む。この配位原子としては、特に限定されないが、炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子またはこれら原子のアニオンが好ましい。

金属イオンMと結合するアニオンとしては、特に限定されないが、=C⁻イオンのような炭素アニオン、>N⁻イオンのような窒素アニオンが好ましく挙げられる。

[0140] R^a、R^{a1}およびR^{a4}の置換基は、後述する置換基群T^Rより選ばれる基が挙げられる。

R^a は、なかでも、芳香族ヘテロ環基、アリール基、エテニル基、エチニル基、ハロゲン原子、アルキル基、アミノ基（アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基等を含む）、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、シリル基が好ましく、芳香族ヘテロ環基、アリール基、エテニル基、エチニル基、アルキル基、アルコキシ基もしくはアミノ基（アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基等を含む）がより好ましい。また、上記各基を組み合わせる基も好ましい。

R^a として採り得る各置換基の炭素数は、特に限定されないが、 R^a として採り得る各置換基のうち、後述する R^{AA} として採り得る置換基と同じ種類の置換基については、 R^{AA} として採り得る置換基の炭素数と同じであることが好ましい。炭素数の好ましい範囲も同じであることがさらに好ましい。 R^a として採り得る各置換基のうち、後述する R^{AA} として採り得る置換基ではない置換基については、後述する置換基群 T^R の各置換基の炭素数と同じであり、好ましい範囲も同じである。この点については、 R^{a1} または R^{a4} として採りうる各置換基についても同様である。

[0141] R^{a1} および R^{a4} としては、それぞれ、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基（好ましくはエテニル基）、アルキニル基（好ましくはエチニル基）、アリール基、ヘテロ環基（好ましくは芳香族ヘテロ環基）、ハロゲン原子、アルコキシ基、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、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン化アルキル基（例えば、フルオロアルキル基）、ハロゲン化アリール基が好ましく、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基がより好ましく、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基、ハロゲン原子、シアノ基がさらに好ましい。また、上記各基を組み合わせる基も好ましい。ハロゲン化アルキ

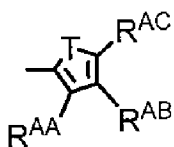
ル基およびハロゲン化アリール基は後述する。

[0142] R^a 、 R^{a1} および R^{a4} は、それぞれ、置換基として、下記式(V^U-1)または式(V^U-2)で表される基 R^{vU} を有することが好ましく、特に、 R^a が下記基 R^{vU} を有することが好ましい。

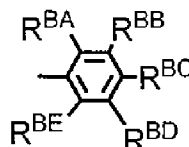
[0143] 環Fが R^a を有する場合、環Fにおいて R^a が結合する位置(置換位置)は特に限定されない。環Fが5員環である場合、金属原子Mに配位する環構成窒素原子に対して3位が好ましい。環Fが6員環である場合、金属原子Mに配位する環構成窒素原子に対して、3位または4位が好ましく、4位がより好ましい。

また、環D^{DL}および環E^{DL}がそれぞれ R^{a1} または R^{a4} を有する場合、環D^{DL}および環E^{DL}それぞれにおいて R^{a1} または R^{a4} が結合する位置は特に限定されない。

[0144] [化30]



式(V^U-1)



式(V^U-2)

[0145] 式(V^U-1)中、Tは、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^{CA}-$ 、 $-C(R^{CA})_2-$ または $-Si(R^{CA})_2-$ を表し、 R^{CA} はそれぞれ水素原子または置換基を表す。 R^{AA} は置換基を表し、 R^{AB} および R^{AC} は各々独立に水素原子または置換基を表す。

式(V^U-2)中、 $R^{BA} \sim R^{BE}$ は各々独立に水素原子または置換基を表し、 R^{BA} 、 R^{BB} 、 R^{BD} および R^{BE} の少なくとも一つは置換基を表す。

[0146] 配位子LDが有する基 R^{vU} の数は、1個以上であればよく、好ましくは1~3個であり、より好ましくは1または2個である。

[0147] 式(V^U-1)において、Tは、酸素原子、硫黄原子、 $-NR^{CA}-$ 、 $-C(R^{CA})_2-$ または $-Si(R^{CA})_2-$ であり、硫黄原子が好ましい。ここで、 R^{CA} は、それぞれ、水素原子または置換基を表し、水素原子が好ましい。 R^C

Aとして採りうる置換基としては後述する置換基群 T^R から選ばれる基が挙げられる。

[0148] R^{AA} は置換基を表す。 R^{AA} として採りうる置換基としては、特に限定されず、例えば、後述する置換基群 T^R から選ばれる基が挙げられる。好ましくは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基またはシリルオキシ基である。

R^{AA} として採りうる置換基は、上記各基のなかでも、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルチオ基、シクロアルキルチオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基またはアリールアミノ基であることがより好ましく、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アルキルアミノ基、シクロアルキルアミノ基またはアリールアミノ基であることがさらに好ましく、アルキル基、アルコキシ基またはアルキルアミノ基であることが特に好ましく、アルキル基またはアルコキシ基であることが最も好ましい。

上記 R^{AA} として採りうる置換基は、いずれも、光電変換効率の点で、チオフェン環（Tが硫黄原子である場合）に結合するのが好ましい。

R^{AA} として採りうる上記置換基はさらに後述する置換基群 T^R から選ばれる基で置換されていてもよい。

[0149] アルキル基は、直鎖アルキル基および分岐アルキル基を含む。アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、4～30がより好ましく、5～26がさらに好ましく、6～20が特に好ましい。アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-デシル、3,7-ジメチルオクチル、イソデシル、*s*-デシル、*n*-ドデシル、2-ブチルオクチル、*n*-ヘキサデシル、イソヘキサデシル、*n*-エイコシル、*n*-ヘキサコシル、イソオクタコシル、トリフルオロメチルまたはペンタフルオロエチルが挙げられる

- 。
- [0150] シクロアルキル基の炭素数は、3～30が好ましく、5～30がより好ましく、6～26がさらに好ましく、6～20が特に好ましい。シクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチルが挙げられる。シクロアルキル基は、脂環、芳香族環、ヘテロ環で縮環されていてもよい。
- [0151] アルコキシ基は、直鎖アルコキシ基および分岐アルコキシ基を含む。アルコキシ基のアルキル部分は上記アルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*n*-ヘキシルオキシ、*n*-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、3,7-ジメチルオクチルオキシ、*n*-デシルオキシ、イソデシルオキシ、*s*-デシルオキシ、2-ブチルオクチルオキシ、*n*-ドデシルオキシ、*n*-ヘキサデシルオキシ、イソヘキサデシルオキシ、*n*-エイコシルオキシ、*n*-ヘキサコシルオキシまたはイソオクタコシルオキシが挙げられる。
- [0152] シクロアルコキシ基のシクロアルキル部分は上記シクロアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。シクロアルコキシ基としては、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、シクロヘプチルオキシまたはシクロオクチルオキシが挙げられる。
- [0153] アリールオキシ基は、そのアリール基が炭素系芳香環（芳香族炭化水素環）基である炭素環系アリールオキシ基と、ヘテロ芳香環（芳香族ヘテロ環）基であるヘテロアリールオキシ基とを含む。アリールオキシ基の炭素数は3～30が好ましく、3～25がより好ましく、3～20がさらに好ましく、3～16が特に好ましい。アリールオキシ基としては、例えば、フェノキシ、ナフトキシ、イミダゾイルオキシ、ベンゾイミダゾイルオキシ、ピリジン-4-イルオキシ、ピリミジニルオキシ、キナゾリニルオキシ、プリニルオキシまたはチオフェン-3-イルオキシ等が挙げられる。ヘテロアリールオキシ基のヘテロ環としてはチオフェン環が好ましい。

- [0154] アルキルチオ基は、直鎖アルキルチオ基および分岐アルキルチオ基を含む。アルキルチオ基のアルキル部分は上記アルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、*n*-プロピルチオ、*i*-プロピルチオ、*n*-ブチルチオ、*t*-ブチルチオ、*n*-ペンチルチオ、*n*-ヘキシルチオ、*n*-オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、3, 7-ジメチルオクチルチオ、*n*-デシルチオ、イソデシルチオ、*s*-デシルチオ、*n*-ドデシルチオ、2-ブチルオクチルチオ、*n*-ヘキサデシルチオ、イソヘキサデシルチオ、*n*-エイコシルチオ、*n*-ヘキサコシルチオまたはイソオクタコシルチオが挙げられる。
- [0155] シクロアルキルチオ基のシクロアルキル部分は上記シクロアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。シクロアルキルチオ基としては、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、シクロヘプチルチオまたはシクロオクチルチオが挙げられる。
- [0156] アリールチオ基は、そのアリール基が炭素系芳香環である炭素環系アリールチオ基と、ヘテロ芳香環であるヘテロアリールチオ基とを含む。アリールチオ基の炭素数は3~30が好ましく、3~25がより好ましく、3~20がさらに好ましく、3~16が特に好ましい。アリールチオ基としては、例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ、イミダゾイルチオ、ベンズイミダゾイルチオ、ピリジン-4-イルチオ、ピリミジニルチオ、キナゾリニルチオ、プリニルチオまたはチオフエン-3-イルチオ等が挙げられる。ヘテロアリールチオ基のヘテロ環としてはチオフエン環が好ましい。
- [0157] アルキルアミノ基は、*N*-アルキルアミノ基および*N*, *N*-ジアルキルアミノ基を含み、アルキル基の炭素数は、1~30が好ましく、2~30がより好ましい。アルキルアミノ基としては、例えば、エチルアミノ、ジエチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ビス(2-エチルヘキシル)アミノ、*n*-オクタデシルアミノまたは*n*-オクタデシルアミノが挙げられる。
- [0158] シクロアルキルアミノ基は、*N*-シクロアルキルアミノ基および*N*, *N*-ジシクロアルキルアミノ基を含む。シクロアルキルアミノ基のシクロアルキ

ル部分は上記シクロアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。シクロアルキルアミノ基としては、例えば、シクロプロピルアミノ、ジシクロプロピルアミノ、N-シクロプロピル-N-エチルアミノ、シクロペンチルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、N-シクロペンチル-N-メチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、シクロヘプチルアミノまたはシクロオクチルアミノが挙げられる。

[0159] アリールアミノ基は、そのアリール基が炭素系芳香環である炭素環系アリールアミノ基と、ヘテロ芳香環であるヘテロアリールアミノ基とを含む。また、炭素環系アリールアミノ基は、N-アリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基およびN, N-ジアリールアミノ基を含む。ヘテロアリールアミノ基は、N-ヘテロアリールアミノ基、N-アルキル-N-ヘテロアリールアミノ基、N-アリール-N-ヘテロアリールアミノ基およびN, N-ジヘテロアリールアミノ基を含む。

アリールアミノ基の炭素数は、3~30が好ましく、3~25がより好ましく、3~20がさらに好ましく、3~16が特に好ましい。アリールアミノ基としては、例えば、フェニルアミノ、N-フェニル-N-エチルアミノ、ナフチルアミノ、イミダゾイルアミノ、ベンズイミダゾイルアミノ、ピリジン-4-イルアミノ、ピリミジニルアミノ、キナゾリニルアミノ、プリニルアミノまたはチオフェン-3-イルアミノ等が挙げられる。

[0160] ヘテロ環アミノ基は、ヘテロアリールアミノ基以外のヘテロ環アミノ基（脂肪族ヘテロ環アミノ基）である。炭素数は、0~30が好ましく、1~25がより好ましく、2~20がさらに好ましく、2~16が特に好ましい。また、ヘテロ環としては、環構成ヘテロ原子が酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれるものが好ましく、環員数は5~7員環が好ましく、5員または6員環がより好ましい。ヘテロ環アミノ基としては、例えば、ピロリジン-3-イルアミノ、イミダゾリジニルアミノ、ベンズイミダゾリジニルアミノ、ピペリジン-4-イルアミノまたはテトラヒドロチオフェン-3-イルアミノ等が挙げられる。

- [0161] シリル基は、アルキルシリル基、シクロアルキルシリル基、アリールシリル基、アルキルオキシシリル基、シクロアルキルオキシシリル基およびアリールオキシシリル基を含む。好ましいシリル基は、アルキルシリル基、シクロアルキルシリル基またはアリールシリル基である。シリル基の炭素数は、3～30が好ましく、3～24がより好ましく、3～20がさらに好ましく、3～18が特に好ましい。シリル基としては、例えば、トリメチルシリル、トリエチルシリル、*t*-ブチルジメチルシリル、シクロヘキシルジメチルシリル、トリイソプロピルシリル、*t*-ブチルジフェニルシリル、メチルジメトキシシリル、フェニルジメトキシシリルまたはフェノキシジメチルシリルが挙げられる。
- [0162] シリルオキシ基は、アルキルシリルオキシ基、シクロアルキルシリルオキシ基およびアリールシリルオキシ基を含む。シリルオキシ基の炭素数は、3～30が好ましく、3～24がより好ましく、3～20がさらに好ましく、3～18が特に好ましい。シリルオキシ基としては、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、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ、トリイソプロピルシリルオキシ、シクロヘキシルジメチルシリルオキシまたは*t*-ブチルジフェニルシリルオキシが挙げられる。
- [0163] R^{AB} は、水素原子または置換基を表し、水素原子であることが好ましい。
 R^{AC} は、水素原子または置換基を表す。
 R^{AB} および R^{AC} として採りうる置換基は、上記 R^{AA} と同義であり、好ましいものも同じである。 R^{AB} または R^{AC} が置換基である場合、 $R^{AA} \sim R^{AC}$ の各置換基は互いに同一でも異なってもよい。
- [0164] 式(V^U-2)で表される基 R^{VU} において、 $R^{BA} \sim R^{BE}$ は、各々独立に、水素原子または置換基を表す。 $R^{BA} \sim R^{BE}$ それぞれが採りうる置換基としては、上記 R^{AA} と同義であり、好ましいものも同じである。
ただし、 R^{BA} 、 R^{BB} 、 R^{BD} および R^{BE} の少なくとも一つは置換基である。
 R^{BA} および R^{BE} の少なくとも一方または両方が置換基であり、 R^{BB} 、 R^{BC} および R^{BD} はいずれも水素原子であるか、 R^{BB} および R^{BD} の少なくとも一方ま

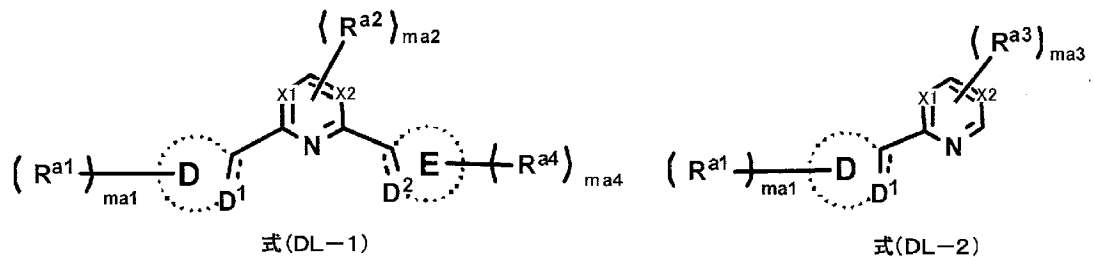
たは両方が置換基であり、 R^{BA} 、 R^{BC} および R^{BE} はいずれも水素原子であることが特に好ましい。

$R^{BA} \sim R^{BE}$ のうちの2つ以上が置換基である場合、2つ以上の置換基は互いに同一でも異なってもよい。

[0165] 式(DL)において、 m_a 、 m_{a1} および m_{a4} は0~2の整数が好ましく、1または2がより好ましい。

[0166] 上記式(DL)で表される配位子は、下記式(DL-1)または(DL-2)で表されることが好ましい。

[0167] [化31]



[0168] R^{a2} および R^{a3} は各々独立に酸性基を有さない置換基を表す。 m_{a2} は0または1を表し、1が好ましい。 m_{a3} は0~2の整数を表し、1または2がより好ましい。

$X1$ および $X2$ は、各々独立に、 CR^{a5} または窒素原子を表す。 R^{a5} は水素原子または置換基を表す。この置換基は式(DL)における R^a と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $X1$ および $X2$ を含む環(環Fともいう)としては、上記式(DL)における環Fと同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{a1} 、 R^{a4} 、 m_{a1} および m_{a4} は、上記式(DL)における R^{a1} 、 R^{a4} 、 m_{a1} および m_{a4} と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{a2} および R^{a3} で表される置換基は、上記式(DL)における R^a と同義であり、好ましい範囲も同じである。

m_{a1} 、 m_{a3} および m_{a4} の各々が2以上の整数であるとき、複数の R^{a1} 、 R^{a3} および R^{a4} は、それぞれ、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。

[0169] 環Dおよび環Eは、各々独立に、5員環または6員環の芳香族環を表す。このような芳香族環としては、上記式(D^L)における環D^{D^L}および環E^{D^L}で挙げた環が挙げられ、好ましい芳香族環も環D^{D^L}および環E^{D^L}に挙げた環と同じである。

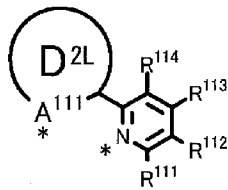
環Dおよび環E中のD¹およびD²と、F環に結合する炭素原子との間の結合は、単結合でも二重結合でもよい。

D¹およびD²は、各々独立に、炭素原子のアニオンまたは窒素原子のアニオンを表す。

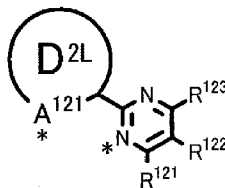
[0170] 環Dおよび環Eは、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環またはベンゼン環が好ましく、ピラゾール環、トリアゾール環またはベンゼン環が好ましい。

[0171] 配位子LDが2座の配位子の場合、下記式(2L-1)～(2L-4)のいずれかの式で表される2座の配位子が好ましい。

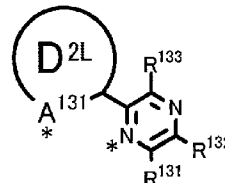
[0172] [化32]



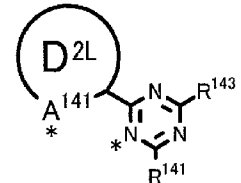
式(2L-1)



式(2L-2)



式(2L-3)



式(2L-4)

[0173] 式中、*は金属イオンMとの配位位置(結合位置)を表す。環D^{2L}は芳香族環を表す。A¹¹¹～A¹⁴¹は各々独立に、窒素原子のアニオンまたは炭素原子のアニオンを表す。R¹¹¹～R¹⁴³は各々独立に、水素原子、または、酸性基を有しない置換基を表す。

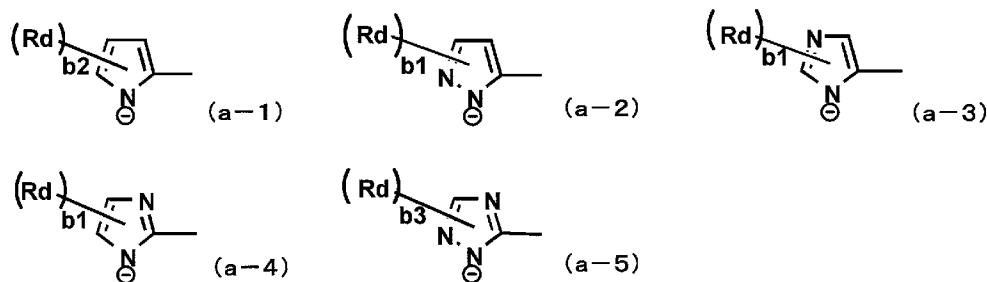
[0174] ここで、A¹¹¹～A¹⁴¹は、環D^{2L}を構成する窒素原子または炭素原子に結合した水素原子が解離した炭素原子のアニオンまたは窒素原子のアニオンである。式(2L-1)～(2L-4)において、環D^{2L}は、芳香族炭化水素環、酸素を含む芳香族ヘテロ環、硫黄を含む芳香族ヘテロ環、窒素を含む芳香族ヘテロ環が挙げられる。

芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられ、ベンゼン環が好ましく、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、もしくはハロゲン化アリール基で置換されたベンゼン環がより好ましい。ハロゲン化アルキル基は、ハロゲン原子が置換したアルキル基であり、フッ化アルキル基（例えば、トリフルオロメチル基）が好ましい。ハロゲン化アリール基としては、1～5個のハロゲン原子が置換したフェニル基が好ましい。

酸素を含む芳香族ヘテロ環としてはフラン環が好ましく、硫黄を含む芳香族ヘテロ環としてはチオフェン環が好ましい。窒素を含む芳香族ヘテロ環としては、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環が好ましい。

環D^{2L}は、例えば、ベンゼン環、チオフェン環もしくはフラン環の環構成原子の1つがアニオンとなった各環、または、下記式(a-1)～(a-5)、(a-1a)、(a-2a)、(a-1b)および(a-4a)で表される各環等が好ましく挙げられる。

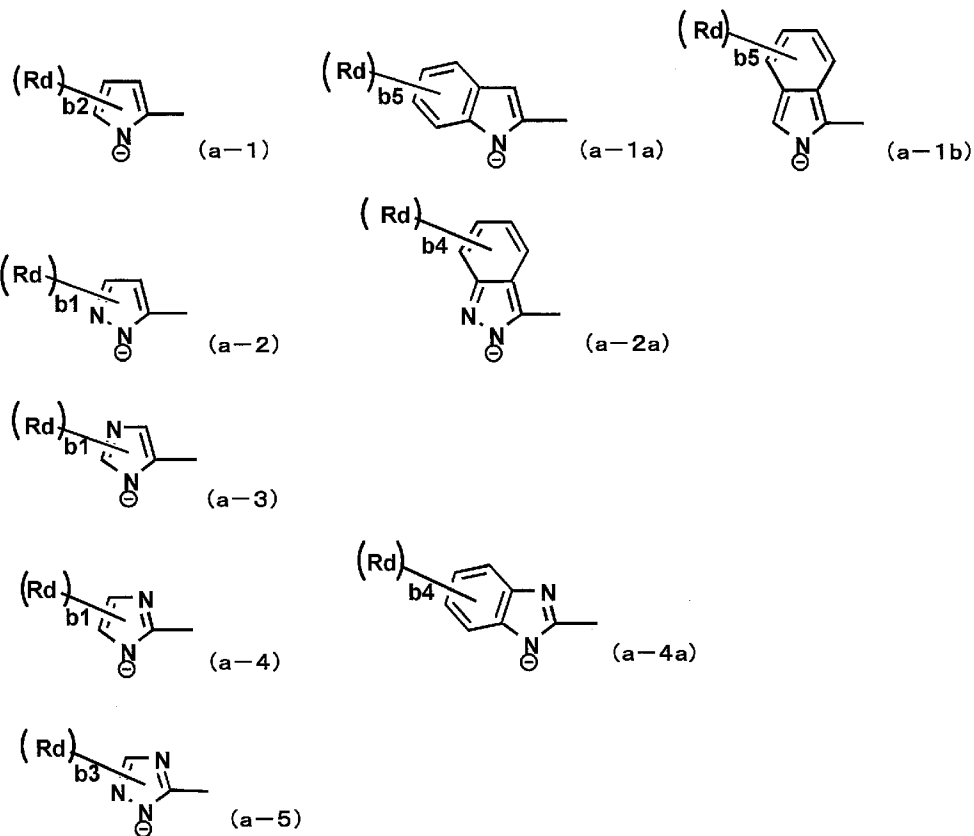
[0175] [化33]



[0176] 式中、R dは酸性基を有さない置換基を表す。b 1は0～2の整数、b 2は0～3の整数、b 3は0または1をそれぞれ表す。b 1が2のとき、またはb 2が2以上のとき、複数のR dは同一でも異なってもよい。また複数のR d同士が互いに結合して環を形成してもよい。R dとしては、例えば、後述する置換基群T^Rより選ばれる基が挙げられる。

[0177]

[化34]



[0178] 式中、R_d、b₁～b₃は、上記式(a-1)～(a-5)中のR_d、b₁～b₃と同義であり、好ましい範囲も同じである。b₄は0～4、b₅は0～5の各整数を表す。式(a-1a)、(a-1b)において、R_dはベンゼン環だけでなく、ピロール環にも有してもよいことを示すものである。

[0179] R_dとして好ましくは、直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、フルオロアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、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、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基およびこれらを組み合わせてなる基であり、より好ましくは直鎖または分岐のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基およびこれらを組み合わせてなる基であり、さらに好ましくは直鎖または分岐のハロゲン化アルキル基、ハロゲン化アリール基である。

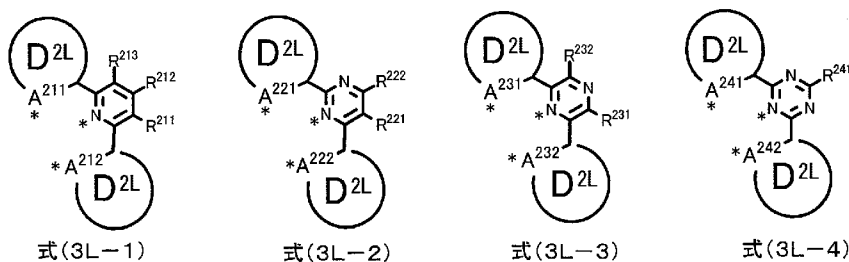
[0180] R¹¹¹～R¹⁴³で表される置換基としては、上記式(DL)におけるR^aと

同義であり、好ましい範囲も同じである。

$R^{111} \sim R^{114}$ の少なくとも一つ、 $R^{121} \sim R^{123}$ の少なくとも一つ、 $R^{131} \sim R^{133}$ の少なくとも一つ、 $R^{141} \sim R^{143}$ の少なくとも一つは置換基であることが好ましく、一つまたは二つが置換基あることがより好ましい。

[0181] 配位子LDが3座の配位子の場合、下記式(3L-1)～(3L-4)のいずれかの式で表される3座の配位子が好ましい。

[0182] [化35]



[0183] 式中、*は金属イオンMとの配位位置(結合位置)を表す。環 D^{2L} は芳香族環を表す。 $A^{211} \sim A^{242}$ は各々独立に、窒素原子または炭素原子を表す。ただし、 A^{211} と A^{212} 、 A^{221} と A^{222} 、 A^{231} と A^{232} 、 A^{241} と A^{242} のそれぞれ少なくとも一つはアニオンである。 $R^{211} \sim R^{241}$ は各々独立に、水素原子、または、酸性基を有しない置換基を表す。

[0184] $A^{211} \sim A^{242}$ のうちアニオンであるものは、上記式(2L-1)～(2L-4)の $A^{111} \sim A^{141}$ と同義である。 $A^{211} \sim A^{242}$ のうちアニオンを有しないものは、水素原子を有しない窒素原子である。

式(3L-1)～(3L-4)における環 D^{2L} は、上記式(2L-1)～(2L-4)の環 D^{2L} と同義であり、好ましい範囲も同じである。環 D^{2L} は、 $A^{211} \sim A^{242}$ のいずれか一つと炭素原子または2つの炭素原子を含む芳香族環がより好ましい。このとき、各式において2つの環 D^{2L} は同一でも異なってもよい。

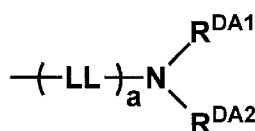
置換基 $R^{211} \sim R^{241}$ は、それぞれ、上記式(DL)における R^a と同義であり、好ましいものも同じである。

[0185] 本発明では、配位子LDにおける2座もしくは3座の配位子のうち、金属

イオンMに配位する原子が窒素アニオンまたは炭素アニオンであって、置換基にアリールアミノ基もしくはジアリールアミノ基を有するものが、特に吸収が長波長化するために好ましい。

具体的には、上記の好ましい配位子は、金属イオンMに配位する原子の少なくとも1つが窒素アニオンまたは炭素アニオンであって、かつ下記式(SA)を部分構造に有する配位子である。

[0186] [化36]



式(SA)

[0187] 式中、 R^{DA1} はアリール基（芳香族炭化水素環基）またはヘテロアリール基（芳香族ヘテロ環基）を表し、 R^{DA2} はアルキル基、アリール基または芳香族ヘテロ環基を表す。 R^{DA1} と R^{DA2} は互いに結合して環を形成してもよい。LLは、エチニル基、エチニル基、アリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。aは0～5の整数を表し、aが2以上のとき、複数存在するLLは同一であっても異なってもよい。

[0188] 上記式(SA)で表される基は、金属イオンMに配位する芳香族炭化水素環または窒素を含む芳香族ヘテロ環に置換していることが好ましく、窒素原子を含む芳香族ヘテロ環に置換していることがより好ましい。

上記式(SA)で表される基のうち、 R^{DA1} および R^{DA2} の少なくとも一方がアリール基またはヘテロアリール基であることが好ましく、ともにアリール基であることがさらに好ましい。アリール基、ヘテロアリール基は置換基を有してもよく、このような置換基としては、後述する置換基群 T^{R} より選ばれる基が挙げられる。

アリール基としては特に限定されないが、フェニル基、ナフチル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。ヘテロアリール基としては、特に限定されないが、フラニル基、チエニル基が好ましい。

[0189] LLは、配位子の配位原子を含む芳香族炭化水素環または含窒素芳香族へ

テロ環と一緒に縮環構造を形成してもよい。例えば、LLがエテニル基で、このエテニル基が配位子の配位原子を含む含窒素芳香族ヘテロ環と結合してキノリン環を形成してもよい。

LLにおけるアリーレン基としてはフェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、ヘテロアリーレン基としては、2価の5または6員環で、環構成原子として、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を含むものが好ましく、ベンゼン環やヘテロ環で縮環していてもよい。

ヘテロアリーレン基のヘテロ環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピリジン環が挙げられ、フラン環、チオフェン環が好ましい。

[0190] LLにおけるエテニル基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基は置換基を有してもよく、置換基としては後述する置換基群 T^R より選ばれる基が挙げられる。

[0191] 上記式(SA)において、aが0であるか、aが1でLLがエテニル基、エチニル基、フェニレン基またはヘテロアリーレン基であることが好ましく、aが0であるか、aが1でフェニレン基またはヘテロアリーレン基であることがより好ましく、aが0であるか、aが1でフェニレン基、2価のフラン環基、2価のチオフェン環基であることがさらに好ましく、aが0であることが特に好ましい。

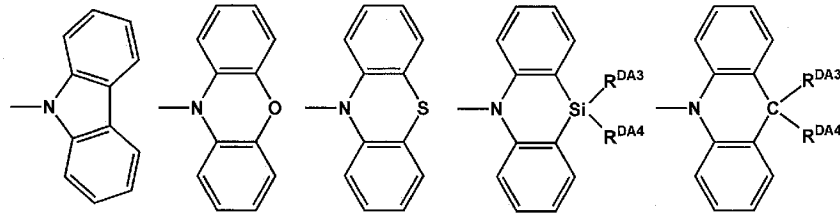
[0192] 本発明では、 R^{DA1} と R^{DA2} が互いに結合して環を形成したのも好ましい。

形成する環としては、5または6員環が好ましく、 R^{DA1} と R^{DA2} がともにアリール基である場合に結合したものが、より好ましい。

R^{DA1} と R^{DA2} が互いに結合して形成された環としては、以下の環が好ましい。

[0193]

[化37]



[0194] ここで、 R^{DA3} および R^{DA4} は各々独立にアルキル基を表す。

上記環は、置換基を有してもよく、このような置換基としては後述する置換基群 T^R より選ばれる基が挙げられる。

[0195] 上記式(DL)で表される配位子は、米国特許出願公開第2010/0258175A1明細書、特許第4298799号公報、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, p. 2054–2058に記載の方法、この文献で挙げられている参照文献に記載されている方法、もしくはこれらの方法に準じた方法で合成することができる。

[0196] 以下に、上記式(DL)で表される配位子の具体例を示す。また、この配位子LDとして後述する金属錯体色素における配位子LDも挙げられる。本発明はこれらの配位子LDに限定されるものではない。下記具体例において、Meはメチルを表し、*は環同士またはピリジン環と置換基 R^{201} が互いに結合する結合位置を表す。

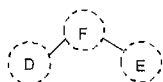
[0197]

[化38]

LD No.	環D	環F	環E
LD-3-1			
LD-3-2			
LD-3-3			
LD-3-4			
LD-3-5			
LD-3-6			
LD-3-7			
LD-3-8			
LD-3-9			
LD-3-10			
LD-3-11			
LD-3-12			
LD-3-13			
LD-3-14			
LD-3-15			
LD-3-16			

[0198]

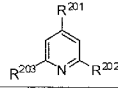
[化39]



LD No.	環D	環F	環E
LD-3-17			
LD-3-18			
LD-3-19			
LD-3-20			
LD-3-21			
LD-3-22			
LD-3-23			
LD-3-24			
LD-3-25			

[0199]

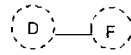
[化40]



LD No	R203	R201	R202
LD-2-1		H	
LD-2-2			
LD-2-3			
LD-2-4			
LD-2-5			
LD-2-6			
LD-2-7			
LD-2-8			
LD-2-9			
LD-2-10			
LD-2-11			
LD-2-12			

[0200]

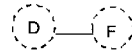
[化41]



LD No	環D	環F
LD-6-1		
LD-6-2		
LD-6-3		
LD-6-4		
LD-6-5		
LD-6-6		
LD-6-7		
LD-6-8		
LD-6-9		
LD-6-10		
LD-6-11		
LD-6-12		
LD-6-13		
LD-6-14		
LD-6-15		
LD-6-16		

[0201]

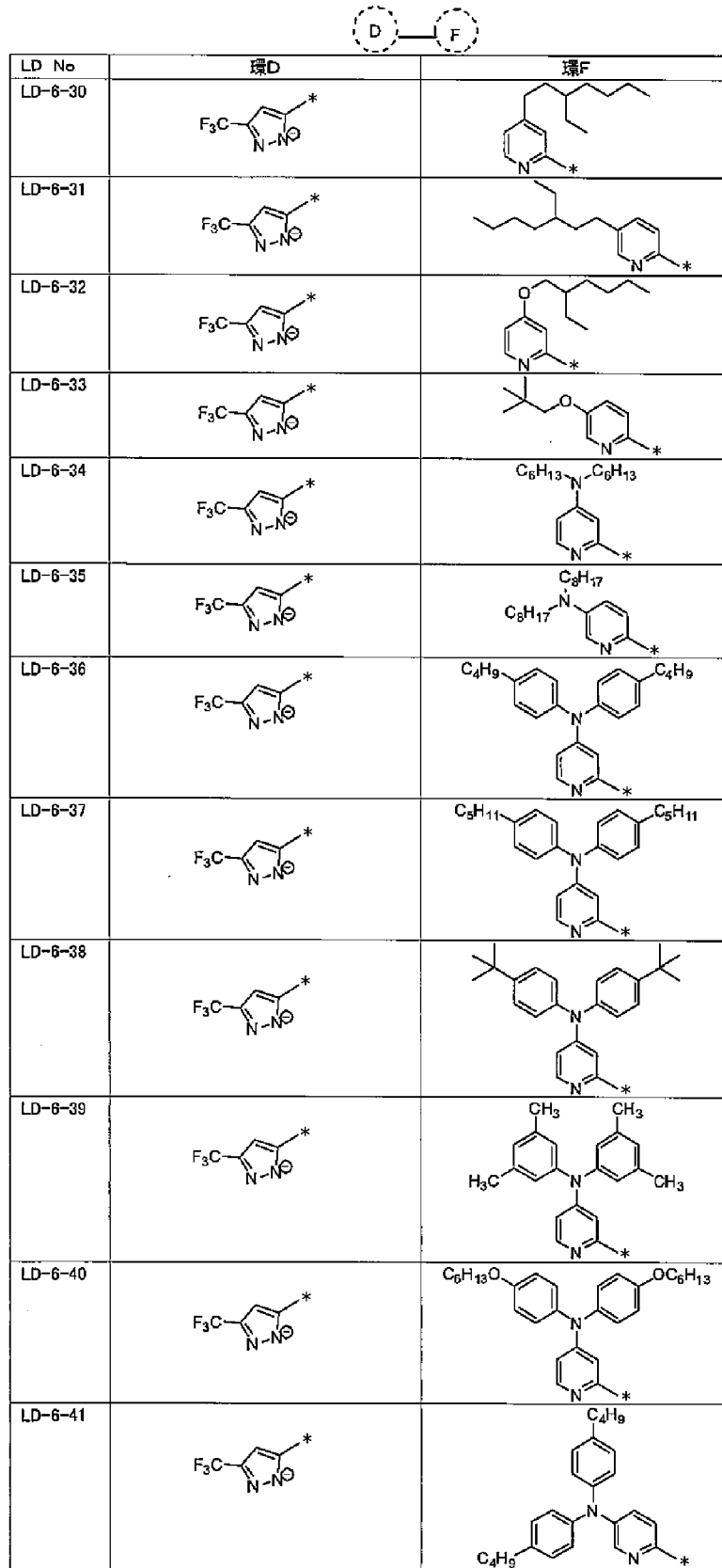
[化42]



LD No	環D	環F
LD-6-17		
LD-6-18		
LD-6-19		
LD-6-20		
LD-6-21		
LD-6-22		
LD-6-23		
LD-6-24		
LD-6-25		
LD-6-26		
LD-6-27		
LD-6-28		
LD-6-29		

[0202]

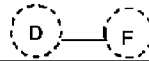
[化43]

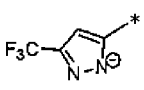
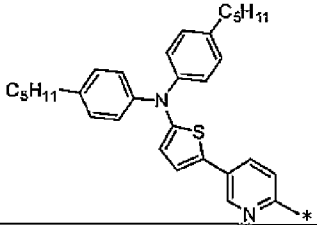
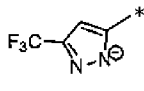
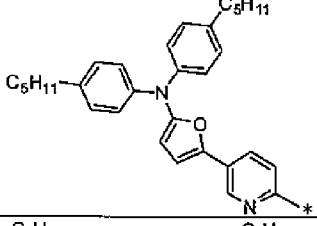
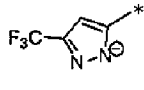
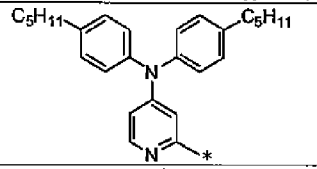
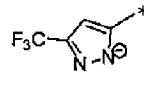
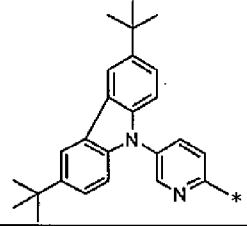
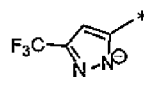
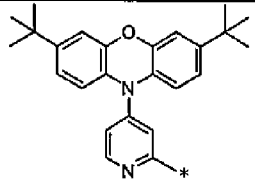
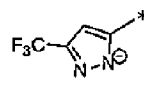
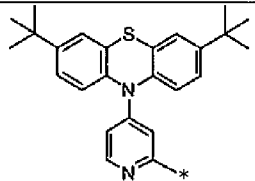
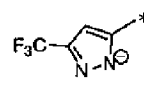
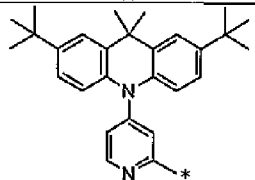
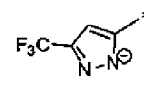
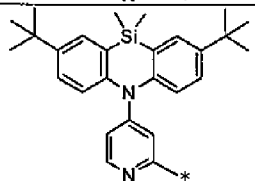


[0203] [化44]

LD No	環D	環F
LD-6-42		
LD-6-43		
LD-6-44		
LD-6-45		
LD-6-46		
LD-6-47		
LD-6-48		
LD-6-49		

[0204] [化45]



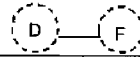
LD No	環D	環F
LD-6-50		
LD-6-51		
LD-6-52		
LD-6-53		
LD-6-54		
LD-6-55		
LD-6-56		
LD-6-57		

[0205] [化46]

D F

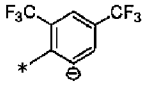
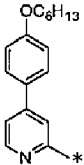
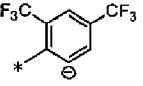
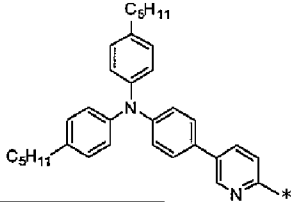
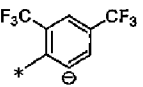
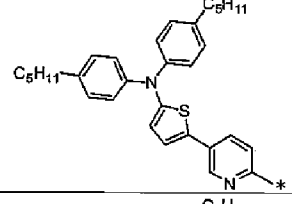
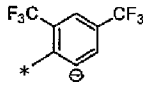
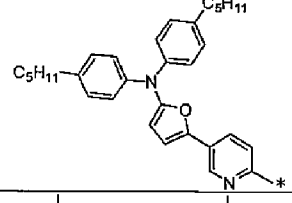

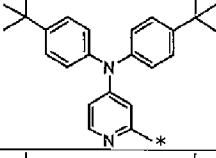
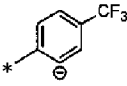
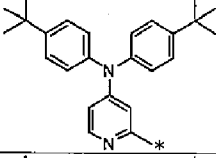
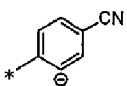
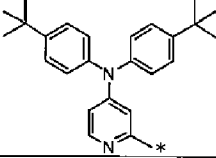
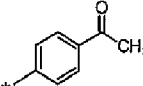
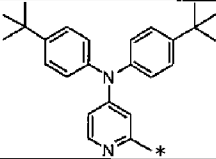
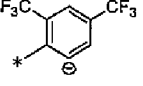
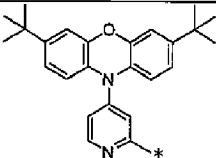
LD No	環D	環F
LD-6-58		
LD-6-59		
LD-6-60		
LD-6-61		
LD-6-62		
LD-6-63		
LD-6-64		
LD-6-65		
LD-6-66		

[0206] [化47]

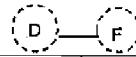


LD No	環D	環F
LD-6-67		
LD-6-68		
LD-6-69		
LD-6-70		
LD-6-71		
LD-6-72		
LD-6-73		
LD-6-74		

[0207] [化48]

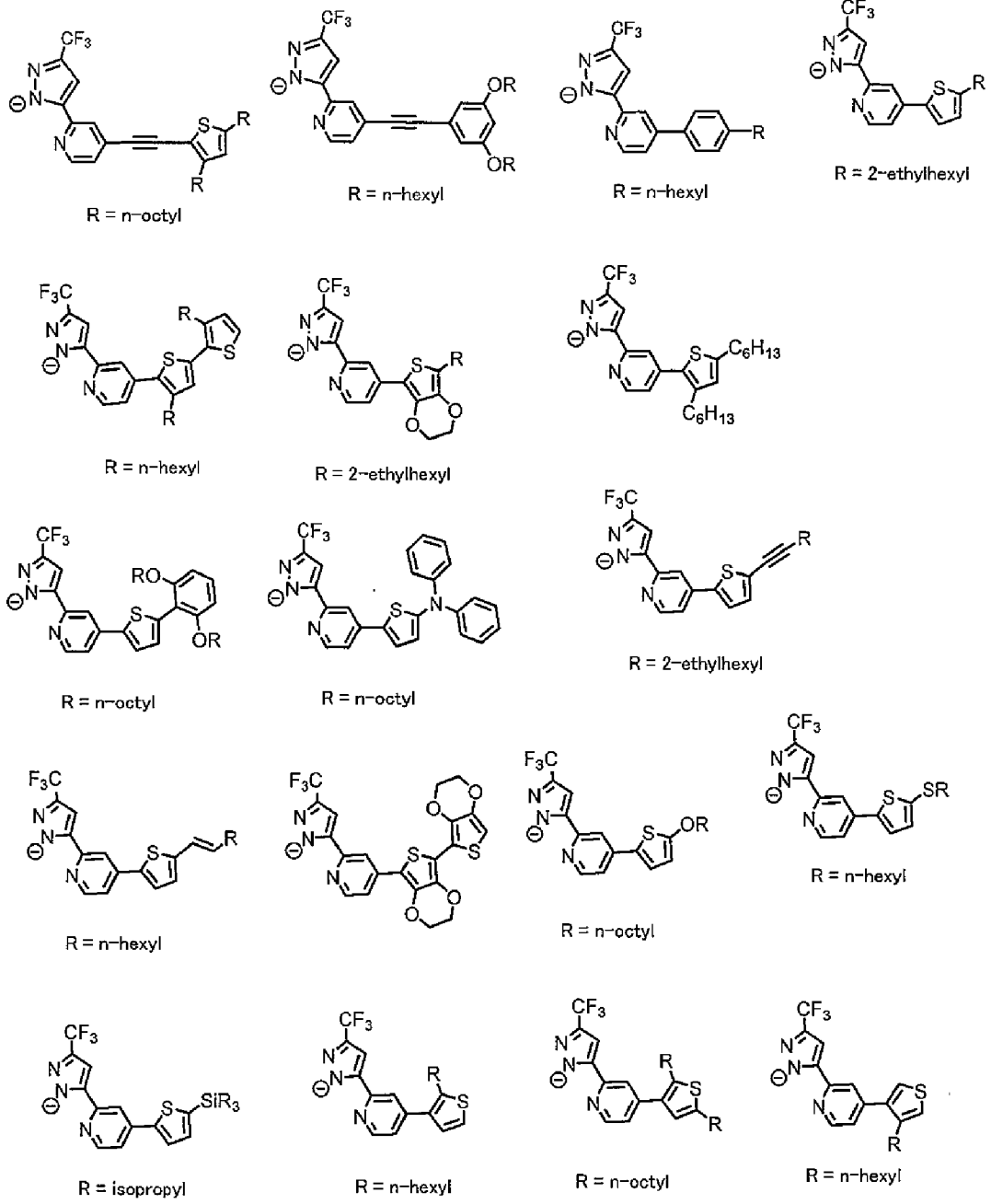
LD No	環D	環F
LD-6-75		
LD-6-76		
LD-6-77		
LD-6-78		
LD-6-79		
LD-6-80		
LD-6-81		
LD-6-82		
LD-6-83		

[0208] [化49]



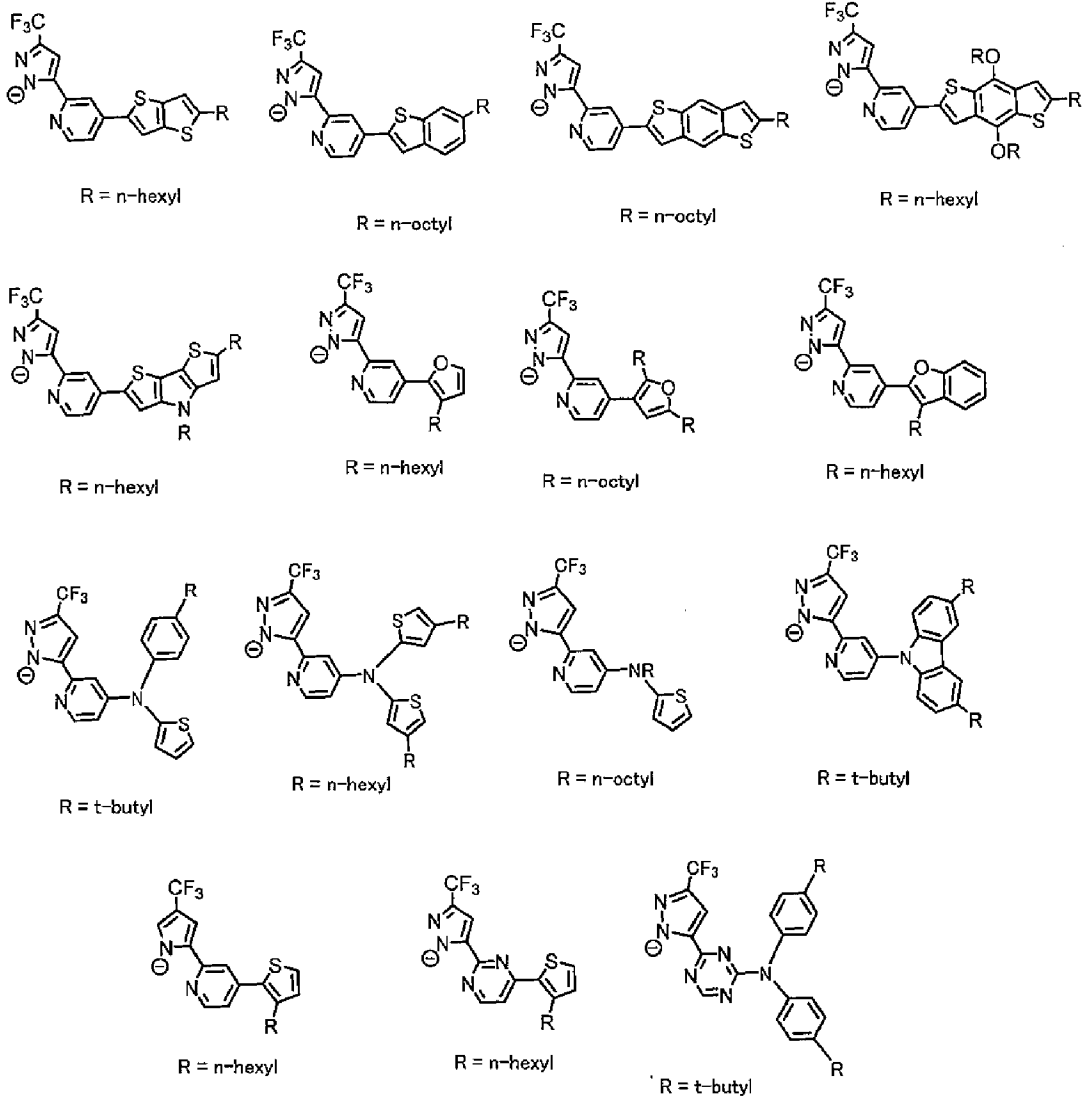
LD No	環D	環F
LD-6-84		
LD-6-85		
LD-6-86		
LD-6-87		
LD-6-88		
LD-6-89		
LD-6-90		
LD-6-91		
LD-6-92		

[化53]



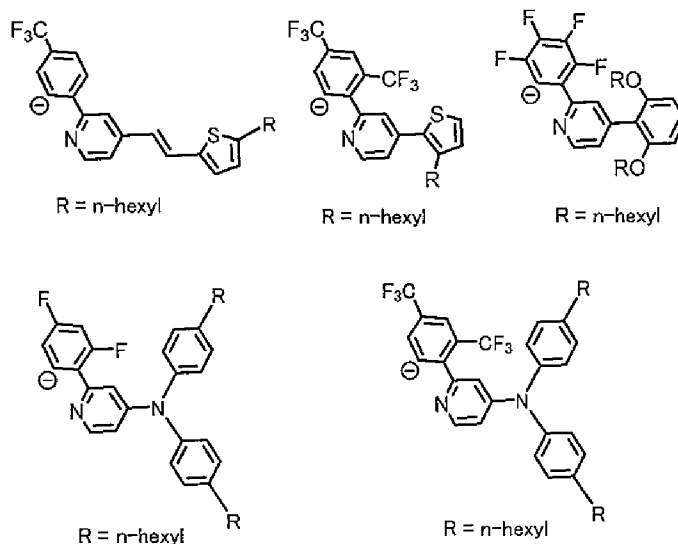
[0213]

[化54]



[0214]

[化55]



[0215] — 配位子L X —

配位子L Xは、単座の配位子であればよく、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、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基およびハロゲン原子からなる群より選ばれる基もしくは原子またはこれらのアニオンが好ましい。

配位子L Xがアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキレン基等を含む場合、それらは置換基を有していてもいなくてもよい。また、アリール基、ヘテロ環基、シクロアルキル基等を含む場合、それらは置換基を有していてもいなくてもよく、単環でも縮環していてもよい。

[0216] なかでも、配位子L Xは、シアネート基、イソシアネート基、チオシアネート基およびイソチオシアネート基またはこれらのアニオンが好ましく、イソシアネート基（イソシアネートアニオン）またはイソチオシアネート基（イソチオシアネートアニオン）がより好ましく、イソチオシアネート基（イソチオシアネートアニオン）が特に好ましい。

[0217] - 電荷中和対イオンC₁ -

C₁は金属錯体色素の電荷を中和させるのに対イオンが必要なときの対イオンを表す。一般に、金属錯体色素が陽イオンもしくは陰イオンであるか、または、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等により、金属錯体色素は解離して負電荷を持ってよい。この場合、金属錯体色素全体の電荷はC₁により電氣的に中性とされる。

[0218] 対イオンC₁が正の対イオンの場合、例えば、対イオンC₁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（Liイオン、Naイオン、Kイオン等）、アルカリ土類金属イオン、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（テトラ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、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラオクチルアンモニウムイオン、テトラデシルアンモニウムイオン等）、アルカリ金属イオン、プロトンが好ましい。

[0219] 対イオンC₁が負の対イオンの場合、例えば、対イオンC₁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、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(III)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、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、ヘキサフルオロホスフェートイオンがより好ましい。

[0220] — 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。

式(1)で表される金属錯体色素において、配位子LA、配位子LDおよび配位子LXは上記の通りであり、これら配位子の組み合わせは特に限定されない。好ましい配位子の組み合わせは、配位子LAの好ましいものと、配位子LDの好ましいものと、配位子LXの好ましいものとの組み合わせである。

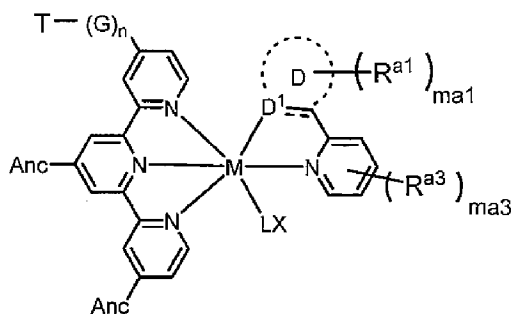


式中、M、LA、LD、LX、mX、CIおよびmYは、上記した通りであり、好ましいものも同じである。

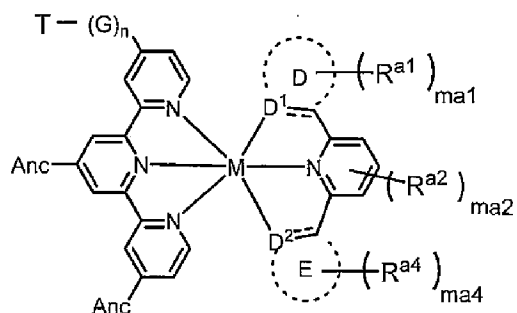
[0222] 式(1)で表される金属錯体色素は、下記式(1-1)または(1-2)で表される金属錯体色素であることが好ましい。

[0223]

[化56]



式(I-1)



式(I-2)

[0224] 式中、MおよびLXは上記式(1)のMおよびLXと同義である。

G、Tおよびnは上記式(AL-1)のG、Tおよびnと同義である。Ancは酸性基を表し、上記式(AL-1)の上記酸性基と同義であり、好ましいものも同じである。

環Dおよび環Eは各々独立に5員もしくは6員の芳香族環を表す。D¹およびD²は各々独立に炭素原子のアニオンまたは窒素原子のアニオンを表す。ここで、環Dおよび環E中のD¹およびD²と、ピリジン環に結合する炭素原子との間の結合は単結合または二重結合である。環Dおよび環Eは、上記式(DL-1)および(DL-2)の環Dおよび環Eと同義であり、好ましいものも同じである。

R^{a1}~R^{a4}は各々独立に置換基を表す。R^{a1}~R^{a4}は、それぞれ、上記式(DL-1)および(DL-2)のR^{a1}~R^{a4}と同義であり、好ましいものも同じである。

ma₁、ma₂およびma₄は各々独立に0~3の整数を表す。ma₃は0~4の整数を表す。ma₁~ma₄は、それぞれ、上記式(DL-1)および(DL-2)のma₁~ma₄と同義であり、好ましいものも同じである。ma₁~ma₄の各々が2以上の整数を表すとき、複数のR^{a1}~R^{a4}はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[0225] 式(1)で表される金属錯体色素は、例えば、特開2013-084594号公報に記載の方法、特許第4298799号公報に記載の方法、米国特

許出願公開第2013/0018189A1、米国特許出願公開第2012/0073660A1、米国特許出願公開第2012/0111410A1および米国特許出願公開第2010/0258175A1の各明細書に記載の方法、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50, p. 2054-2058に記載の方法、この文献で挙げられている参照文献に記載の方法、太陽電池に関する上記特許文献、公知の方法、または、これらに準じた方法で合成することができる。

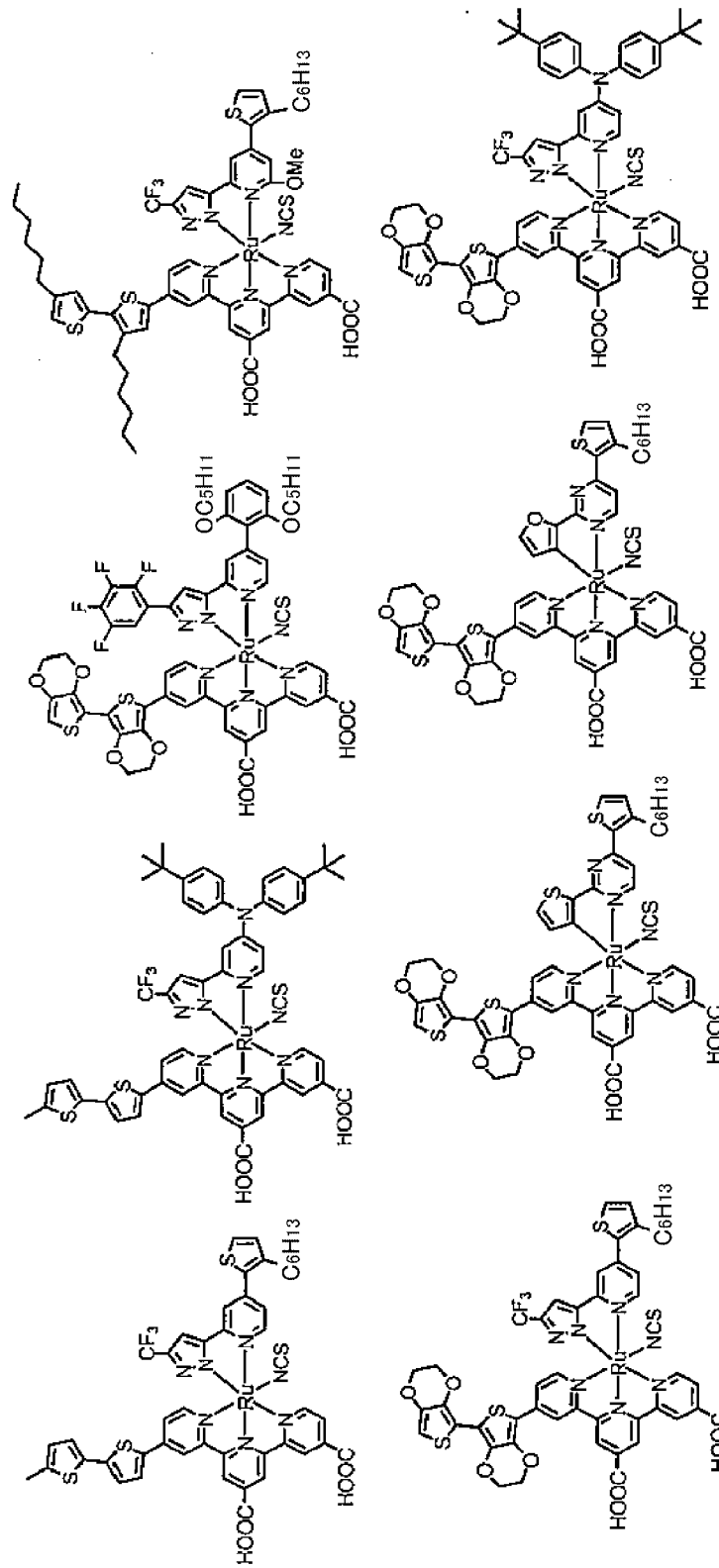
[0226] 式(1)で表される金属錯体色素は、上記配位子LAを有しており、長波長領域の吸収特性が優れる。金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは300~1000nmの範囲であり、より好ましくは350~950nmの範囲であり、特に好ましくは370~900nmの範囲である。

[0227] 以下の記載(実施例を含む)において、式(1)で表される金属錯体色素の具体例を示す。また、下記具体例および実施例の具体例に対して、-COOHの少なくとも1つをカルボキシ基の塩とした金属錯体色素も挙げられる。この金属錯体色素において、カルボキシ基の塩を形成する対カチオンとしては、上記C1で説明する正のイオンが挙げられる。本発明はこれらの金属錯体色素に限定されない。これらの金属錯体色素は光学異性体、幾何異性体が存在する場合、これらの異性体のいずれであってもよく、またこれらの異性体の混合物であってもよい。

下記具体例は、各具体例における配位子LA、LDおよびLXの具体的な組み合わせに関わらず、配位子LA、LDおよびLXそれぞれの具体例をも各々独立に示すものである。具体例中のMeはメチルを表す。

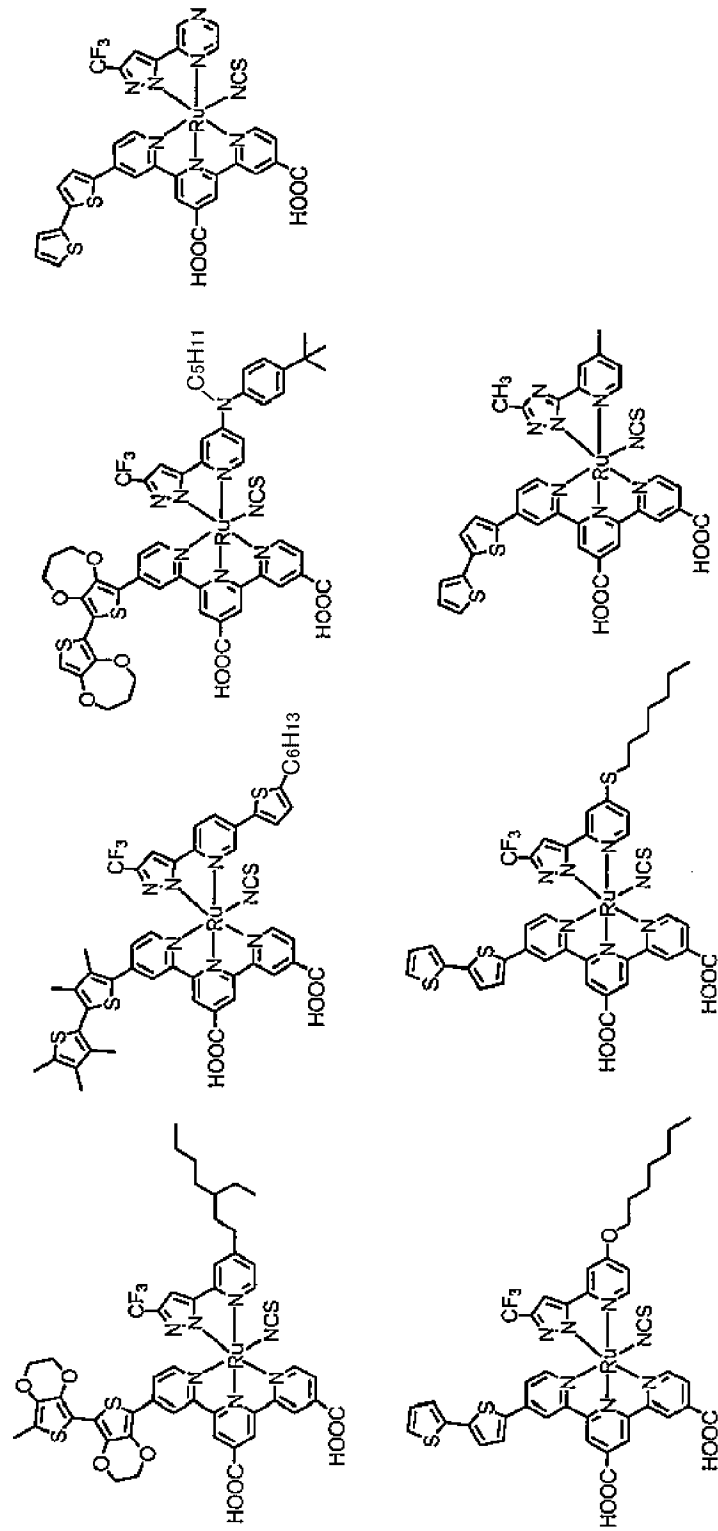
[0228]

[化57]



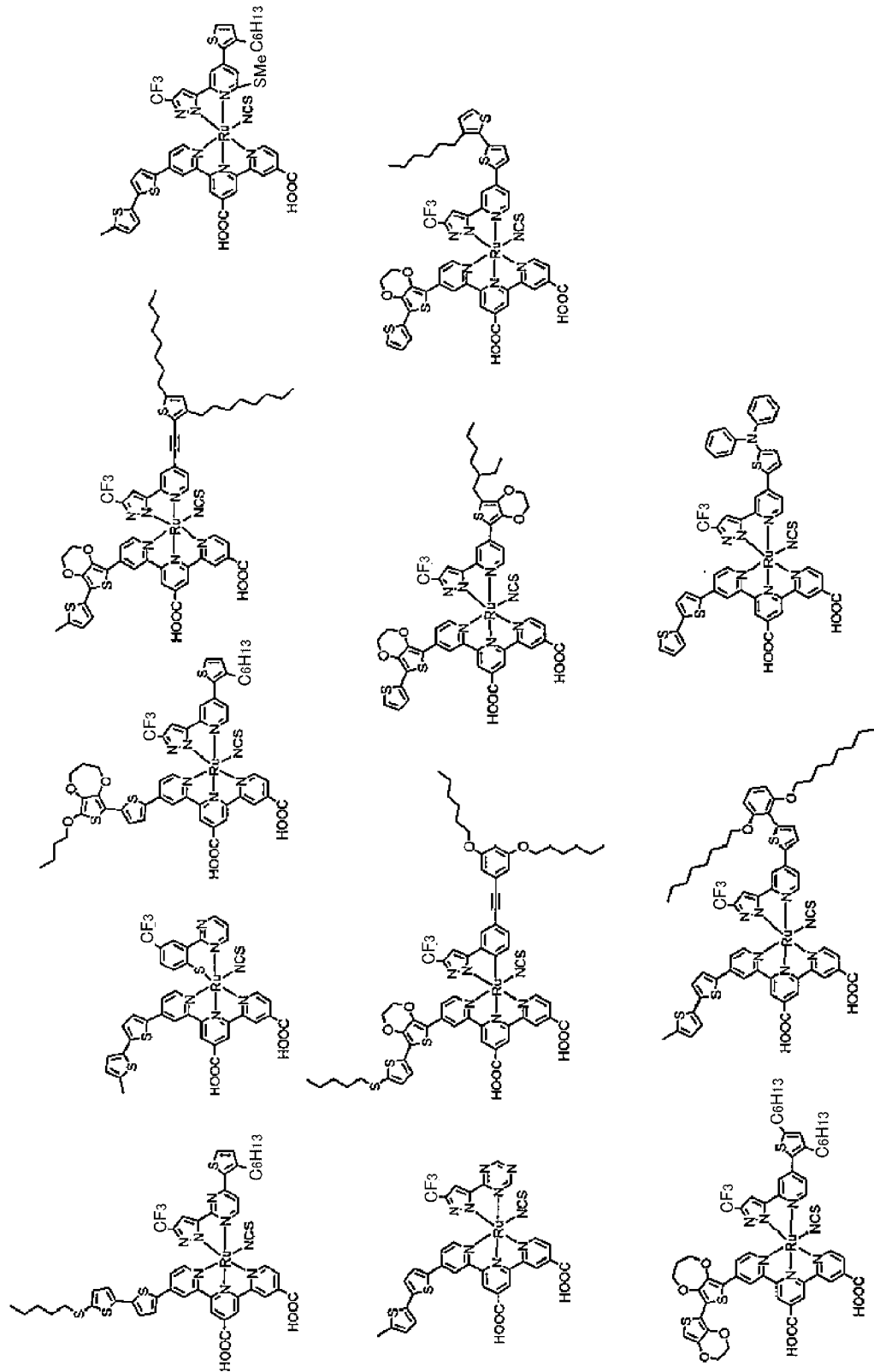
[0229]

[化58]



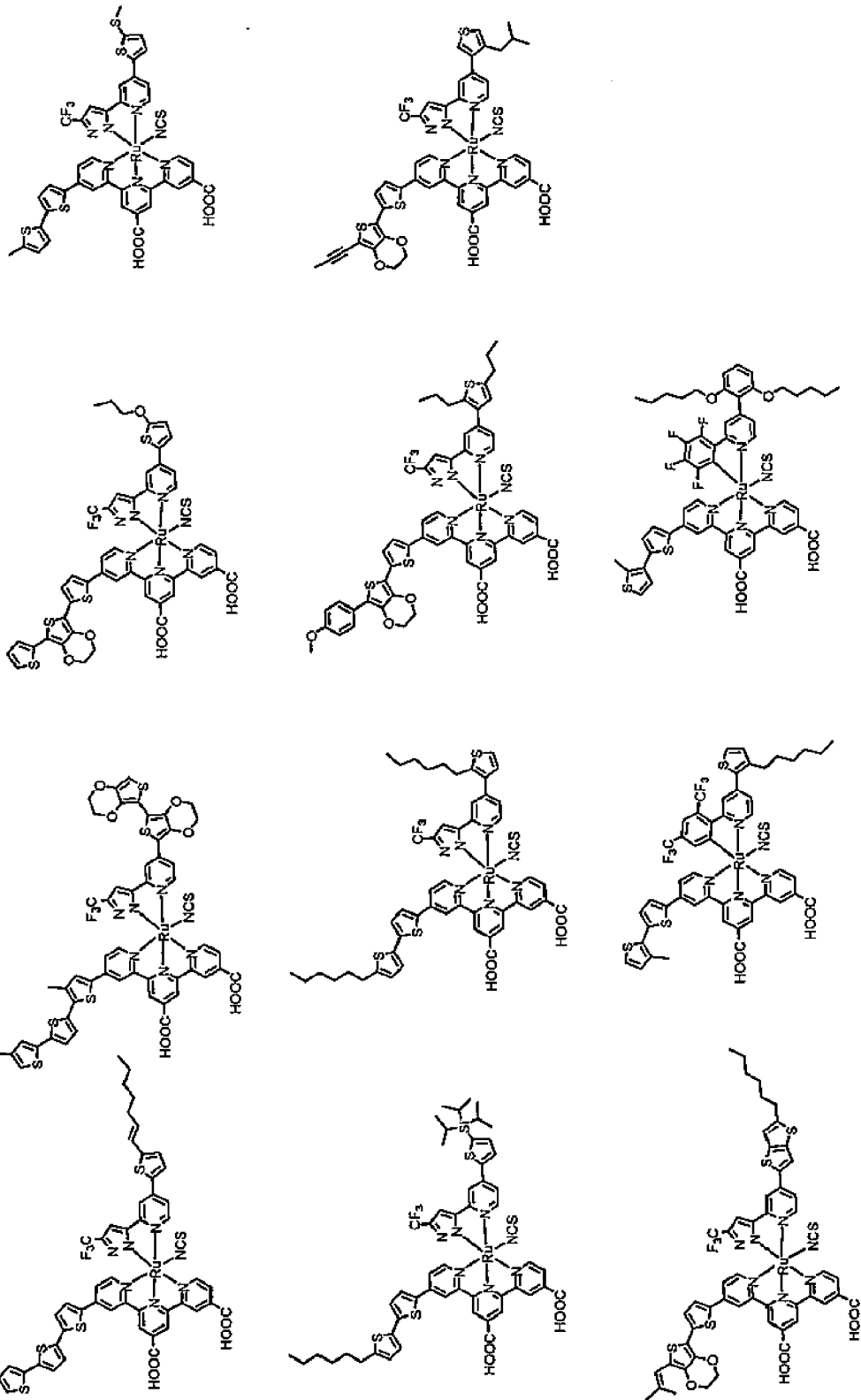
[0230]

[化59]



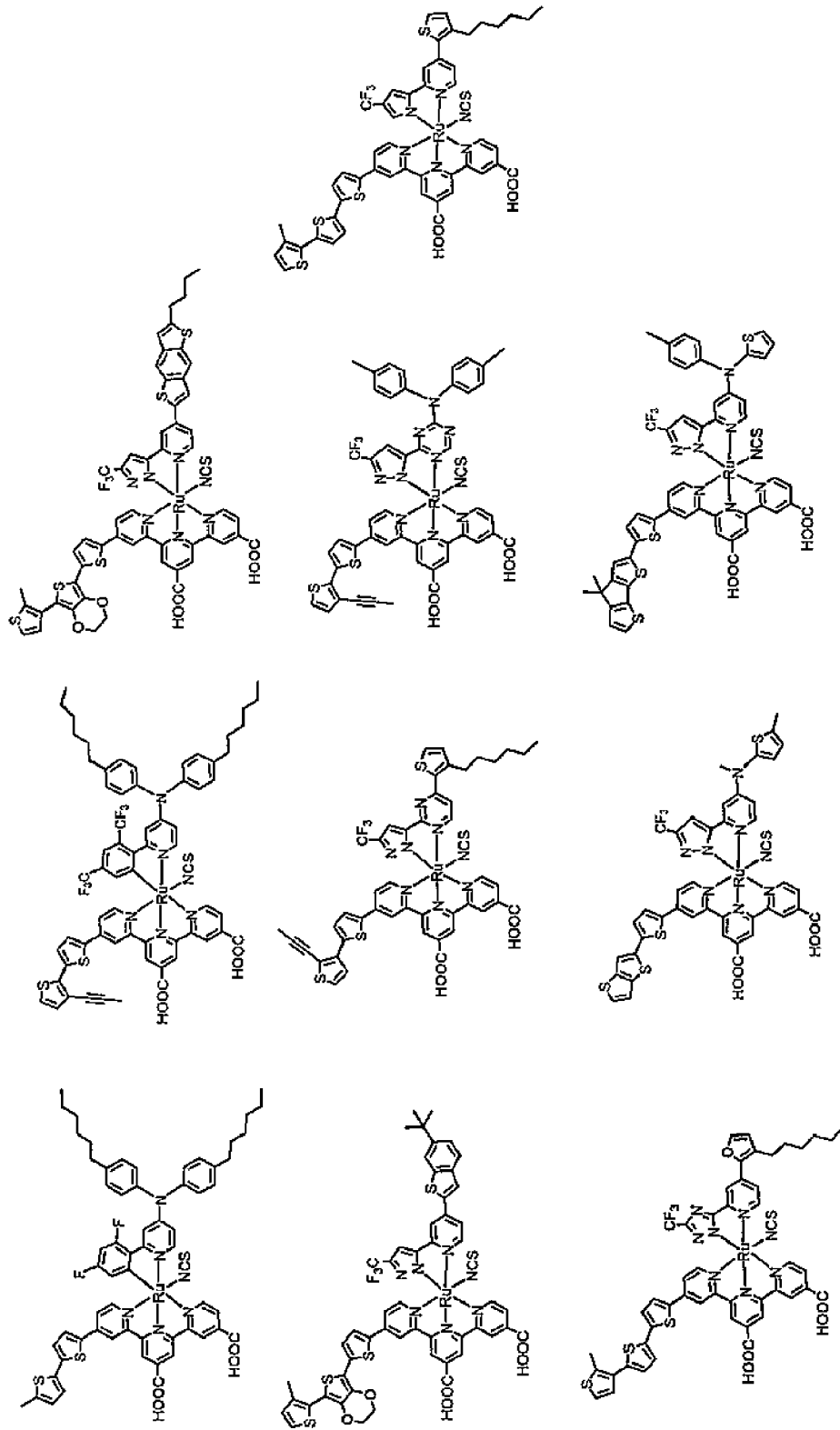
[0231]

[化60]



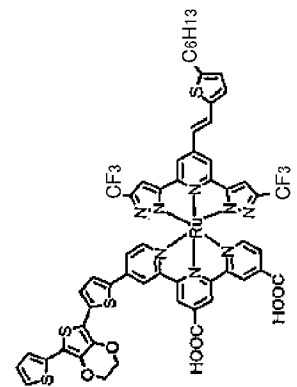
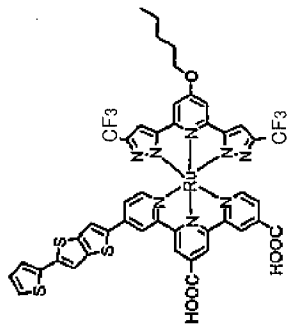
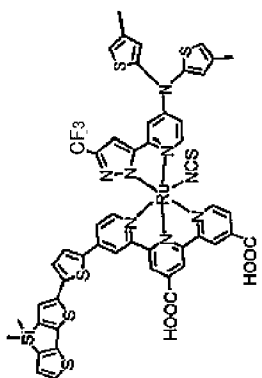
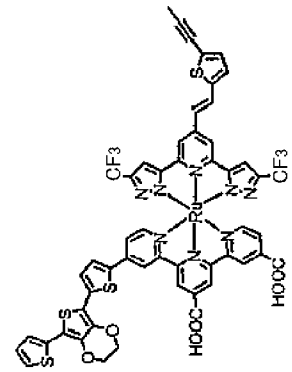
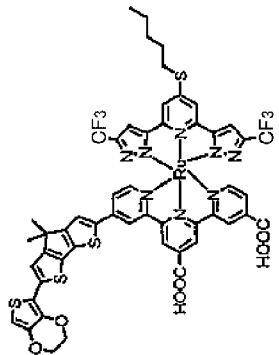
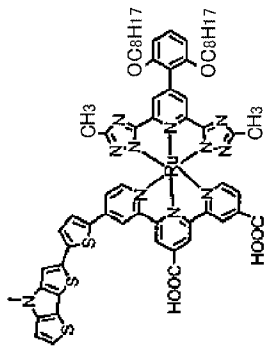
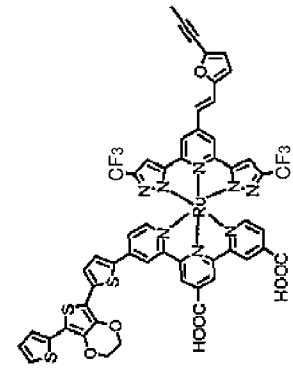
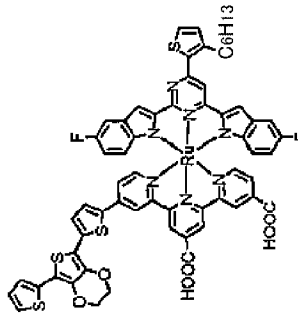
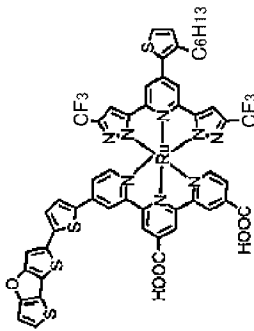
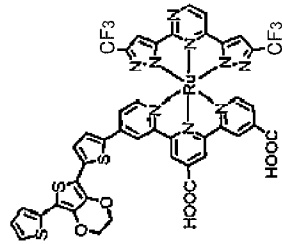
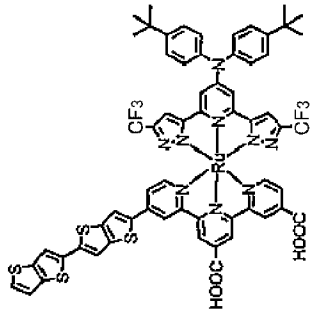
[0232]

[化61]



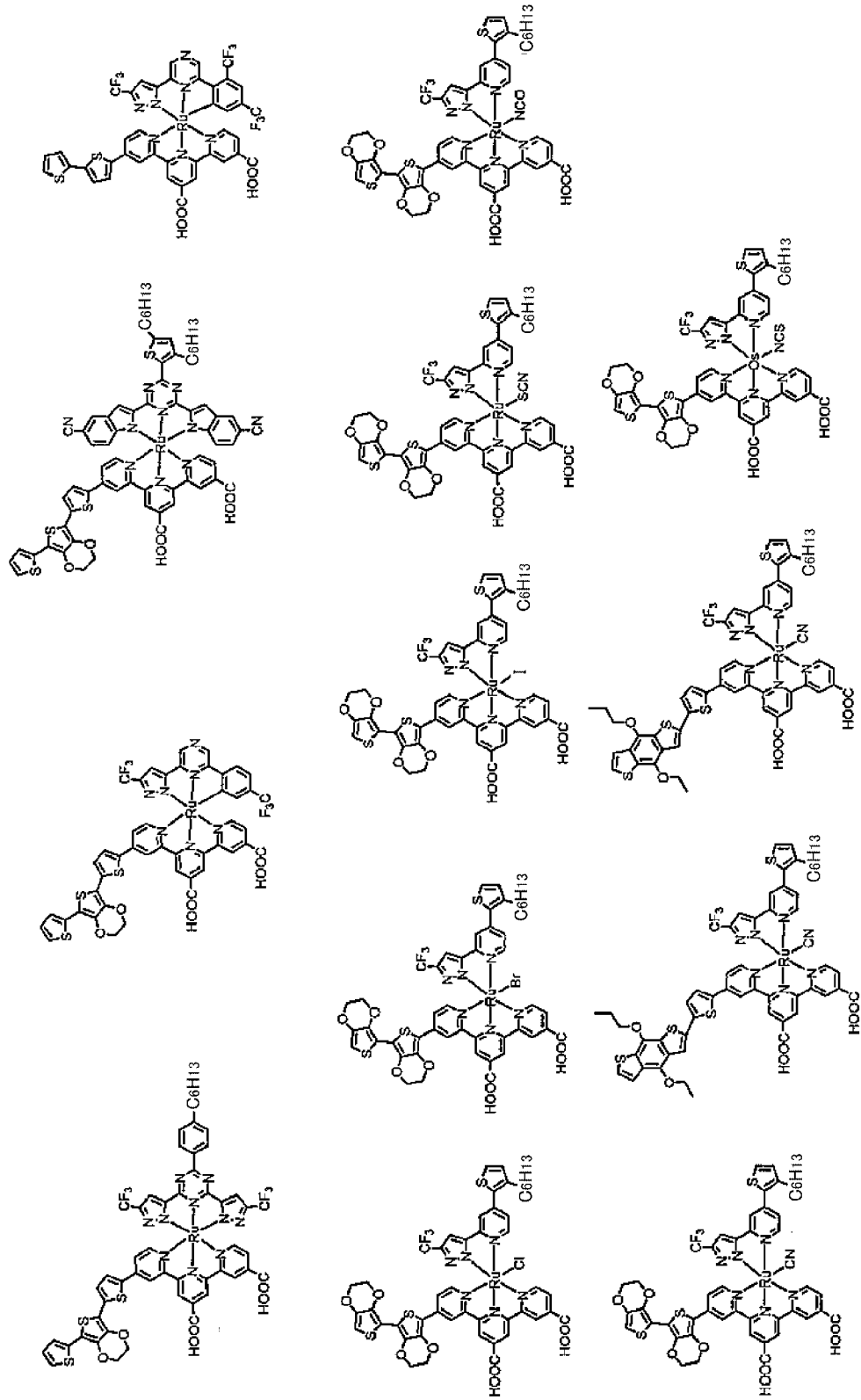
[0233]

[化62]



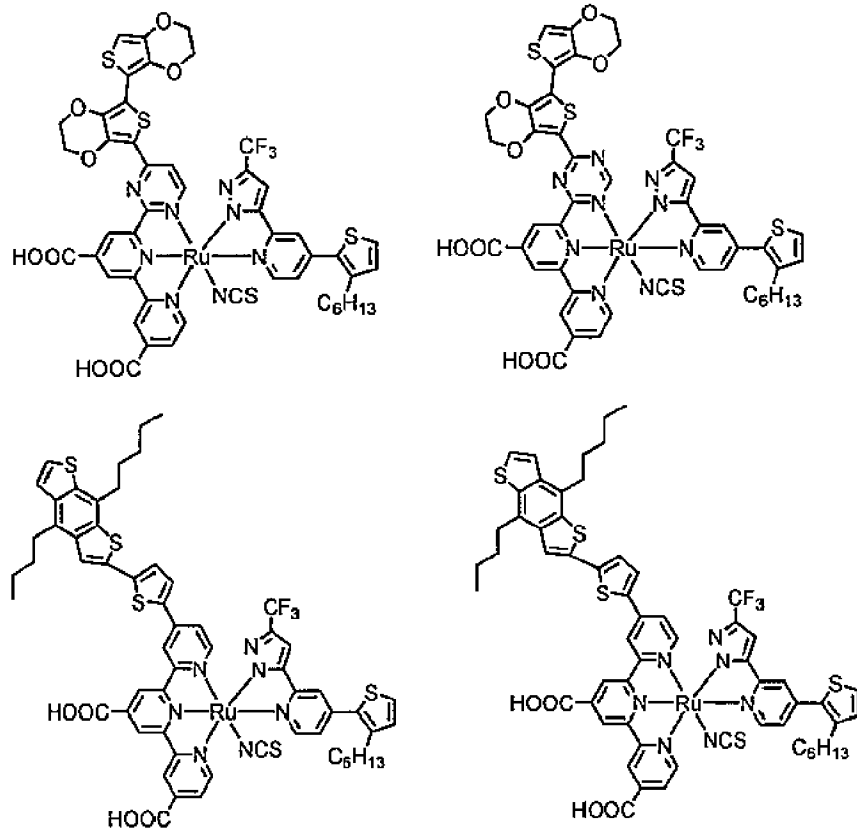
[0234]

[化63]



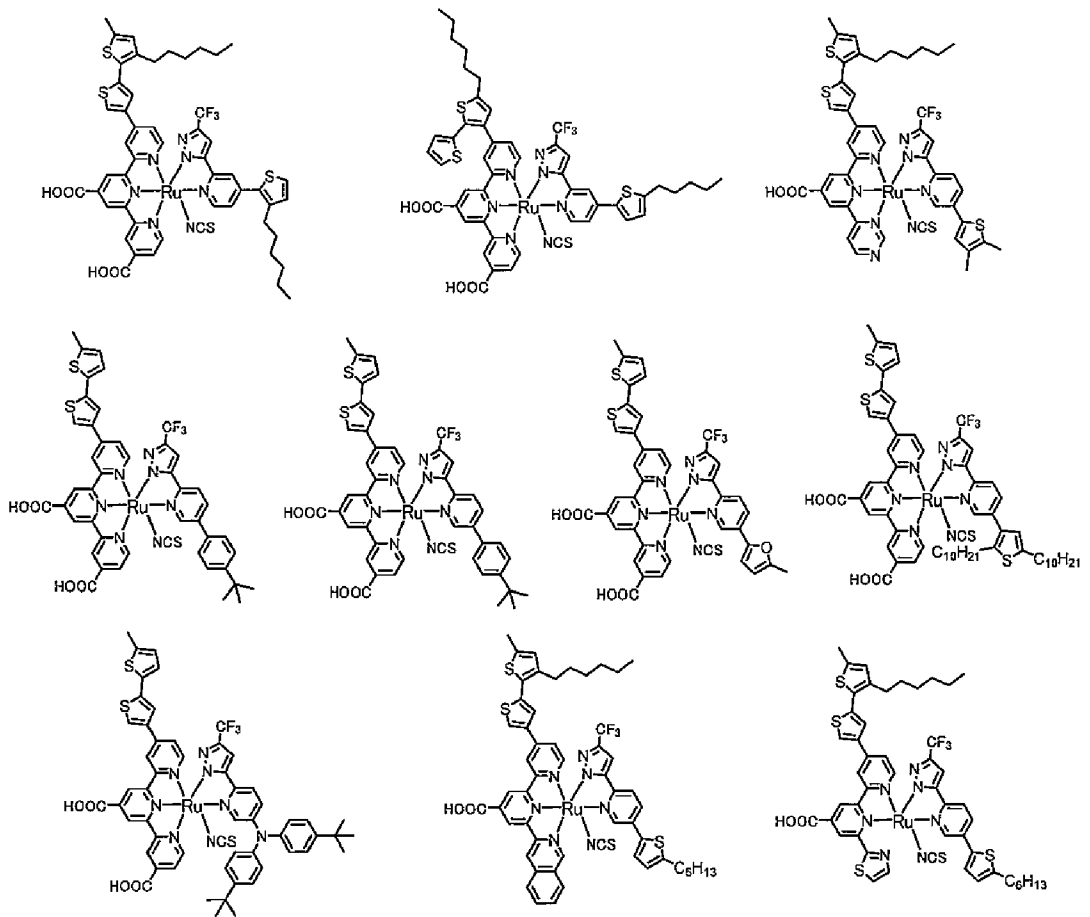
[0235]

[化64]

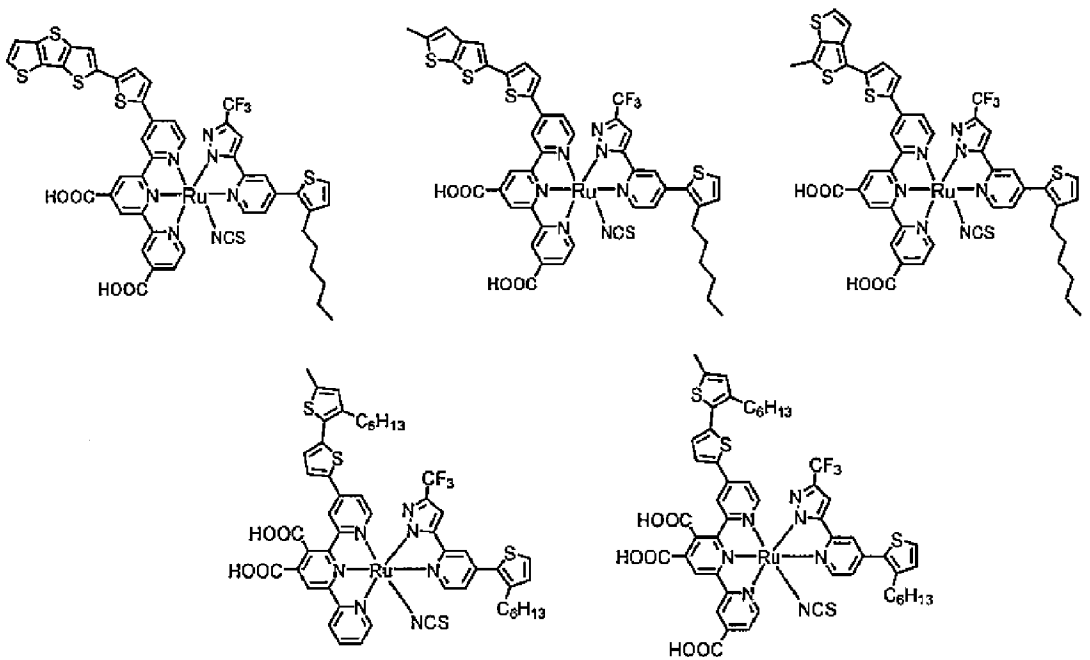


[0236]

[化65]



[0237] [化66]



[0238] <置換基群 T^R>

本発明において、好ましい置換基としては、下記置換基群 T^Rから選ばれる基が挙げられる。

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、この置換基群 T^R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、この置換基群 T^R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。

さらに、本明細書において、アルキル基をシクロアルキル基と区別して記載している場合（例えば、R^{AA}として採りうる置換基の記載）、アルキル基は、直鎖アルキル基および分岐アルキル基を包含する意味で用いる。一方、アルキル基をシクロアルキル基と区別して記載していない場合（単に、アルキル基と記載されている場合）、および、特段の断りがない場合、アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基およびシクロアルキル基を包含する意味で用いる。このことは、環状構造を採りうる基（アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等）を含む基（アルコキシ基、アルキルチオ基、アルケニルオキシ基等）、環状構造を採りうる基を含む化合物（上記アルキルエステル化物等）についても同様である。下記置換基群 T^Rの説明においては、例えば、アルキル基とシクロアルキル基のように、直鎖または分岐構造の基と環状構造の基とを明確にするため、これらを分けて記載していることもある。

[0239] 置換基群 T^Rに含まれる基としては、下記の基または下記の基を複数組み合わせる基を含む。

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、n-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチルまたはトリフルオロメチル）、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、ブテニルまたはオレイル）、アルキニル基（好ましくは炭素数 2～20 で、例えば、エチニル、ブチニルまたはフ

エニルエチニル)、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、シクロヘキシルまたは4-メチルシクロヘキシル)、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またはシクロヘキセニル)、アリール基(芳香族炭化水素環基、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、ジフルオロフェニルまたはテトラフルオロフェニル)、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い。ヘテロ環には芳香族環および脂肪族環を含む。芳香族ヘテロ環基(例えばヘテロアリール基)として次の基が挙げられる。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-チアゾリルまたは2-オキサゾリル)、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またはベンジルオキシ)、アルケニルオキシ基(好ましくは炭素数2~20で、例えば、ビニルオキシまたはアリルオキシ)、アルキニルオキシ基(好ましくは炭素数2~20で、例えば、2-プロピニルオキシまたは4-ブチニルオキシ)、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または4-メチルシクロヘキシルオキシ)、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-メチルフェノキシまたは4-メトキシフェノキシ)、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またはプリニルオキシ)、

[0240] 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または2-エチルヘキシルオキシカルボニル)、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またはシクロヘキシルオ

キシカルボニル)、アリア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またはナフチルオキシカルボニル)、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、アリアルアミノ基、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またはトリアジニルアミノ)、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ア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またはN-フェニルスルファモイル)、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またはベンゾイル)、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またはベンゾイルオキシ)、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アル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またはN-フェニルカルバモイル)、

[0241] 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またはベンゾイルアミノ)、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アル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またはN-エチルベンゼンスルホンアミド)、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、ペンチルチオまたはベンジルチオ)、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または4-メチルシクロヘキシルチオ）、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または4-メトキシフェニルチオ）、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またはベンゼンスルホニル）、

[0242] 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、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリイソプロピルシリル、トリフェニルシリル、ジエチルベンジルシリルまたはジメチルフェニルシリル）、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またはジメチルフェニルシリルオキシ）、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、臭素原子またはヨウ素原子）が挙げられる。

[0243] 置換基群 T^R から選ばれる基は、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。

[0244] 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。

[0245] 次に、光電変換素子および色素増感太陽電池の主たる部材の好ましい態様

について、図 1 および図 2 を参照して、説明する。

[0246] <導電性支持体>

導電性支持体は、導電性を有し、感光体層 2 等を支持できるものであれば特に限定されない。導電性支持体は、導電性を有する材料、例えば金属で形成された導電性支持体 1、または、ガラスもしくはプラスチックの基板 4 4 とこの基板 4 4 の表面に成膜された透明導電膜 4 3 とを有する導電性支持体 4 1 が好ましい。

[0247] なかでも、基板 4 4 の表面に導電性の金属酸化物を塗設して透明導電膜 4 3 を成膜した導電性支持体 4 1 がさらに好ましい。プラスチックで形成された基板 4 4 としては、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 9 1 5 3 4 号公報の段落番号 0 1 5 3 に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。また、基板 4 4 を形成する材料は、ガラスおよびプラスチックの他にも、セラミック（特開 2 0 0 5 - 1 3 5 9 0 2 号公報）、導電性樹脂（特開 2 0 0 1 - 1 6 0 4 2 5 号公報）を用いることができる。金属酸化物としては、スズ酸化物（T O）が好ましく、インジウムスズ酸化物（スズドーパ酸化インジウム；I T O）、フッ素をドーパした酸化スズ（F T O）等のフッ素ドーパスズ酸化物が特に好ましい。このときの金属酸化物の塗布量は、基板 4 4 の表面積 1 m^2 当たり $0.1 \sim 100 \text{ g}$ が好ましい。導電性支持体 4 1 を用いる場合、光は基板 4 4 側から入射させることが好ましい。

[0248] 導電性支持体 1 および 4 1 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（波長 $300 \sim 1200 \text{ nm}$ ）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。

導電性支持体 1 および 4 1 の厚みは、特に限定されないが、 $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$ であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 5 \text{ mm}$ であることがさらに好ましく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 4 \text{ mm}$ であることが特に好ましい。

透明導電膜 4 3 を設ける場合、透明導電膜 4 3 の厚みは、 $0.01 \sim 30 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.03 \sim 25 \mu\text{m}$ であることがさらに好まし

く、 $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

[0249] 導電性支持体1および41は、表面に光マネージメント機能を有してもよい。例えば、表面に、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。

[0250] <感光体層>

感光体層は、上記色素21が担持された半導体微粒子22および電解質を有していれば、その他の構成は特に限定されない。好ましくは、上記感光体層2および上記感光体層42が挙げられる。

[0251] — 半導体微粒子（半導体微粒子が形成する層） —

半導体微粒子22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型結晶構造を有する化合物の微粒子である。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。ペロブスカイト型結晶構造を有する化合物としては、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。

[0252] 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・ナノロッドは、単独で、または、チタニア微粒子に混合して、用いることができる。

[0253] 半導体微粒子22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 $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 、分散物の平均粒径として $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。半導体微粒子22を導電性支持体1または41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。

[0254] 半導体微粒子 22 は多くの色素 21 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 22 を導電性支持体 1 または 41 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 22 が形成する半導体層 45（光電変換素子 10 においては感光体層 2 と同義）の厚みが大きいほど単位面積当たりに担持できる色素 21 の量が増えるため光の吸収効率が高くなるが、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。

[0255] 上記のように光電変換素子および色素増感太陽電池において、励起電子の拡散距離が短いほど、電子輸送効率の向上が期待できる。しかし、半導体層の厚みを薄くすると、かえって光電変換効率が低下することがある。本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池は、配位子 LA と配位子 LD とを併用した本発明の金属錯体色素を有する。これにより、半導体層が上記従来の厚みを有する場合も、また従来の厚みよりも薄くした場合も、優れた光電変換効率を発揮する。このように、本発明によれば、半導体層の膜厚の影響が小さく、優れた光電変換効率を発揮する。

[0256] 半導体層 45（光電変換素子 10 においては感光体層 2）の好ましい厚みは、光電変換素子の用途によって一義的なものではないが、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 がより好ましく、3 ~ 30 μm がさらに好ましい。

本発明においては、上記式 (1) で表される金属錯体色素を用いることから、半導体層 45 の厚みを薄くすることができる。例えば、上記好ましい範囲のなかでも、8 μm 以下、さらには 6 μm 以下とすることができる。

[0257] 半導体微粒子 22 は、導電性支持体 1 または 41 に塗布した後に、100 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ の温度で 10 分 ~ 10 時間焼成して、粒子同士を密着させることが好ましい。成膜温度は、導電性支持体 1 または基板 44 の材料としてガラ

スを用いる場合、60～600℃が好ましい。

[0258] 半導体微粒子22の、導電性支持体1または41の表面積1m²当たりの塗布量は0.5～500g、さらには5～100gが好ましい。

[0259] 導電性支持体1または41と感光体層2または42との間には、感光体層2または42が含む電解質と導電性支持体1または41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。

また、受光電極5または40と対極4または48の接触を防ぐために、スペーサーS（図2参照）やセパレータを用いることが好ましい。

[0260] — 色素 —

光電変換素子10および色素増感太陽電池20においては、増感色素として少なくとも1種の上記式(1)で表される金属錯体色素を使用する。式(1)で表される金属錯体色素は上記の通りである。

[0261] 本発明において、上記式(1)の金属錯体色素と併用できる色素としては、Ru錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、有機色素、ポルフィリン色素、フタロシアニン色素等が挙げられる。

[0262] Ru錯体色素としては、例えば、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行目の例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行目の例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）、特開2013-084594号公報に記載のRu金属錯体色素（特に、段落番号0072～0081等に記載の色素）、国際公開第2013/088898号に記載のRu錯体色素（特に、[0286]～[0293]に記載の色素）、または、国際公開第2013/47615号に記載のRu錯体色素（特に、[0078]～[0082]に記載の色素）が挙げられる。

[0263] スクアリリウムシアニン色素としては、例えば、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）、または、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等に記載の色素）が挙げられる。

[0264] 有機色素としては、例えば、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）、または、国際公開第2007/119525号に記載の有機色素（特に、[0024]に記載の色素）が挙げられる。

[0265] ポルフィリン色素としては、例えば、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, p. 1～5 (2010) 等に記載のポルフィリン色素が挙げられ、フタロシアニン色素としては、例えば、*Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, p. 8358 (2007) 等に記載のフタロシアニン色素が挙げられる。

[0266] 併用できる色素としては、Ru錯体色素、スクアリリウムシアニン色素、

または有機色素が好ましい。

[0267] 色素の使用量は、全体で、導電性支持体 1 または 4 1 の表面積 1 m^2 当たり $0.01 \sim 100$ ミリモルが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 50$ ミリモル、特に好ましくは $0.1 \sim 10$ ミリモルである。また、色素 2 1 の半導体微粒子 2 2 に対する吸着量は 1 g の半導体微粒子 2 2 に対して $0.001 \sim 1$ ミリモルが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 0.5$ 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 2 2 における増感効果が十分に得られる。

[0268] 式 (1) で表される金属錯体色素と他の色素を併用する場合、式 (1) で表される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。

[0269] 色素を半導体微粒子 2 2 に担持させた後に、アミン化合物を用いて半導体微粒子 2 2 の表面を処理してもよい。好ましいアミン化合物としてピリジン化合物（例えば 4-*t*-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。

[0270] - 共吸着剤 -

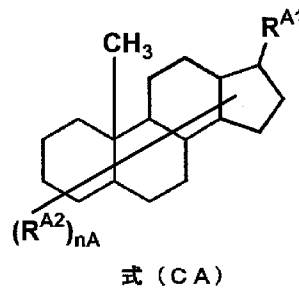
本発明においては、式 (1) で表される金属錯体色素または必要により併用する色素とともに共吸着剤を使用することが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシ基またはその塩）を 1 つ以上有する共吸着剤が好ましく、脂肪酸やステロイド骨格を有する化合物が挙げられる。

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。

[0271] 好ましい共吸着剤は、下記式 (CA) で表される化合物である。

[0272] [化67]



[0273] 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。

酸性基は、上記式 (AL-1) の酸性基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{A1} は、これらのなかでも、カルボキシ基もしくはスルホ基またはこ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。

[0274] R^{A2} としては、上記の置換基群 T^R から選ばれる基が挙げられる。なかでも、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または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、ヒドロキシ基またはアシルオキシ基がより好ましい。

n_A は2~4が好ましい。

[0275] 上記共吸着剤は、半導体微粒子22に吸着させることにより、金属錯体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、上記の作用を効果的に発現させる観点から、上記金属錯体色素 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。

[0276] — 光散乱層 —

本発明において、光散乱層は、入射光を散乱させる機能を有する点で、半導体層と異なる。

色素増感太陽電池 20 において、光散乱層 46 は、好ましくは、棒状または板状の金属酸化物粒子を含有する。光散乱層 46 に用いられる金属酸化物粒子は、例えば、上記金属のカルコゲニド（酸化物）の粒子が挙げられる。光散乱層 46 を設ける場合、光散乱層の厚みは感光体層 42 の厚みの 10 ~ 50 % とすることが好ましい。

光散乱層 46 は、特開 2002-289274 号公報に記載されている光散乱層が好ましく、特開 2002-289274 号公報の記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。

[0277] <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 3 および 47 は、色素 21 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 5 または 40 と対極 4 または 48 との間に設けられる。

電荷移動体層 3 および 47 は電解質を含む。ここで、「電荷移動体層が電解質を含む」とは、電荷移動体層が電解質のみからなる態様、および、電解質と電解質以外の物質を含有する態様の、両態様を含む意味である。

電荷移動体層 3 および 47 は、固体状、液体状、ゲル状またはこれら混合状態のいずれであってもよい。

[0278] — 電解質 —

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、酸化還元対を含有する熔融塩および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等が挙げられる。なかでも、液体電解質が光電変換効率の点で好ましい。

- [0279] 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好ましい）との組み合わせ、アルキルピオローゲン（例えばメチルピオローゲンクロリド、ヘキシルピオローゲンブロミド、ベンジルピ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（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く、ヨウ素とヨウ化物との組み合わせが特に好ましい。
- [0280] 上記コバルト錯体は、特開2014-82189号公報の段落番号0144~0156に記載の式(CC)で表される錯体が好ましく、特開2014-82189号公報の段落番号0144~0156の記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。
- [0281] 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。
- [0282] 液体電解質およびゲル電解質に用いる有機溶媒としては、特に限定されないが、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。
- 特に、液体電解質に用いる有機溶媒としては、ニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が好ましく、ニトリル化合物がより好ましく、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。
- [0283] 熔融塩としては、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、オキサゾリウム型陽イオンを含むイオン性液体、ピリジニウム型陽イオンを含むイオン性液体、グアニジウム型陽イオンを含むイオン性液体およびこれらの組み合わせが好ましい。また、これら陽イオンに対して特定のアニオンを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。溶融塩は液晶性の置換基を持っていてもよい。また、溶融塩として、四級アンモニウム塩の溶融塩を用いることもできる。

[0284] 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。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톤を電解液に含んでいてもよく、これによりヨウ化物イオンの拡散効率が高くなり光電変換効率が向上する。

[0285] 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。

[0286] 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。

[0287] また、ポリマーマトリクス、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。

ポリマーマトリクスとして好ましくは、含窒素複素環を主鎖また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、ウレイド構造を持つ高分子、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、メタクリレート、アクリレート、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等の包接化合物、含酸素または含硫黄高分子を添加した系、天然高分子等が挙げられる。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等を添加してもよい。

[0288] ポリマーマトリクスとして、2官能以上のイソシアネート基と、ヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基等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よい。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等を2価以上の金属イオン化合物と反応させる架橋方法等を用いてもよい。

[0289] 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い。液体電解質溶液を保持させる方法として好ましくは、導電性高分子膜、繊維状固体、フィルタ等の布状固体を使用する方法が挙げられる。

[0290] 電解質は、添加物として、4-*t*-ブチルピリジン等のピリジン化合物のほか、アミノピリジン化合物、ベンズイミダゾール化合物、アミノトリアゾール化合物およびアミノチアゾール化合物、イミダゾール化合物、アミノトリアジン化合物、尿素化合物、アミド化合物、ピリミジン化合物または窒素を含まない複素環を含有していてもよい。

[0291] また、光電変換効率を向上させるために、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。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。

ヨウ素は、ヨウ素とシクロデキストリンとの包摂化合物として使用することもできる。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。

[0292] 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等の固体電荷輸送層、例えば、CuI、CuNCS等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は、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等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等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。

[0293] 酸化還元対は、電子のキャリアになるので、ある程度の濃度で含有するのが好ましい。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。

[0294] <対極>

対極4および48は、色素増感太陽電池の正極として働くものであることが好ましい。対極4および48は、通常、上記導電性支持体1または41と同じ構成とすることもできるが、強度が十分に保たれるような構成では基板44は必ずしも必要でない。対極4および48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2および42に光が到達するためには、上記導電性支持体1または41と対極4または48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1または41が透明であって太陽光を導電性支持体1または41側から入射させるのが好ましい。この場合、対極4および48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4および48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。

[0295] 本発明は、例えば、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。

[0296] [光電変換素子および色素増感太陽電池の製造方法]

本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池は、本発明の金属錯体色素および溶媒を含有する色素溶液（本発明の色素溶液）を用いて、製造することが好ましい。

[0297] 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。

[0298] 使用する溶媒としては、特開2001-291534号公報に記載の溶媒を挙げることができるが、特にこれに限定されない。本発明においては有機溶媒が好ましく、さらにアルコール溶媒、アミド溶媒、ニトリル溶媒、炭化水素溶媒、および、これらの2種以上の混合溶媒がより好ましい。混合溶媒としては、アルコール溶媒と、アミド溶媒、ニトリル溶媒または炭化水素溶

媒から選ば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溶媒とアミド溶媒、アルコール溶媒と炭化水素溶媒の混合溶媒、アルコール溶媒とニトリル溶媒の混合溶媒であり、特に好ましくはアルコール溶媒とアミド溶媒の混合溶媒、アルコール溶媒とニトリル溶媒の混合溶媒である。具体的にはメタノール、エタノール、プロパノールおよびt-ブタノールの少なくとも1種と、ジメチルホルムアミドおよびジメチルアセトアミドの少なくとも1種との混合溶媒、メタノール、エタノール、プロパノールおよびt-ブタノールの少なくとも1種と、アセトニトリルとの混合溶媒が好ましい。

[0299] 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、上記の共吸着剤が好ましく、なかでも上記式(CA)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、この溶液をそ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、本発明の色素溶液は、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。共吸着剤の使用量は上記した通りである。

[0300] 色素溶液は、水分含有量を調整することが好ましく、本発明では水分含有量を0~0.1質量%に調整することが好ましい。

[0301] 本発明においては、上記色素溶液を用いて、半導体微粒子表面に式(1)で表される金属錯体色素またはこれを含む色素を担持させることにより、感光体層を作製することが好ましい。すなわち、感光体層は、導電性支持体上に設けた半導体微粒子に上記色素溶液を塗布(ディップ法を含む)し、乾燥または硬化させて、形成することが好ましい。

このようにして作製した感光体層を備えた受光電極に、さらに電荷移動体層や対極等を設けることで、本発明の光電変換素子または色素増感太陽電池を得ることができる。

[0302] 色素増感太陽電池は、上記のようにして作製した光電変換素子の導電性支

持体 1 および対極 4 に外部回路 6 を接続して、製造される。

実施例

[0303] 以下に実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

[0304] 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についてはこれにより限定されるものではない。

本発明において、室温とは 25 °C を意味する。また、Me はメチルを表し、Et はエチルを表し、TBA はテトラブチルアンモニウムを示す。

実施例 1 において合成した金属錯体色素および合成中間体を、MS (マススペクトル) 測定、¹H-NMR 測定により、同定した。合成した金属錯体色素の TBA 塩は、MS 測定において、プロトン化されて電氣的に中性な金属錯体色素と同じ質量になるので、TBA 塩については MS 測定の結果を省略する。

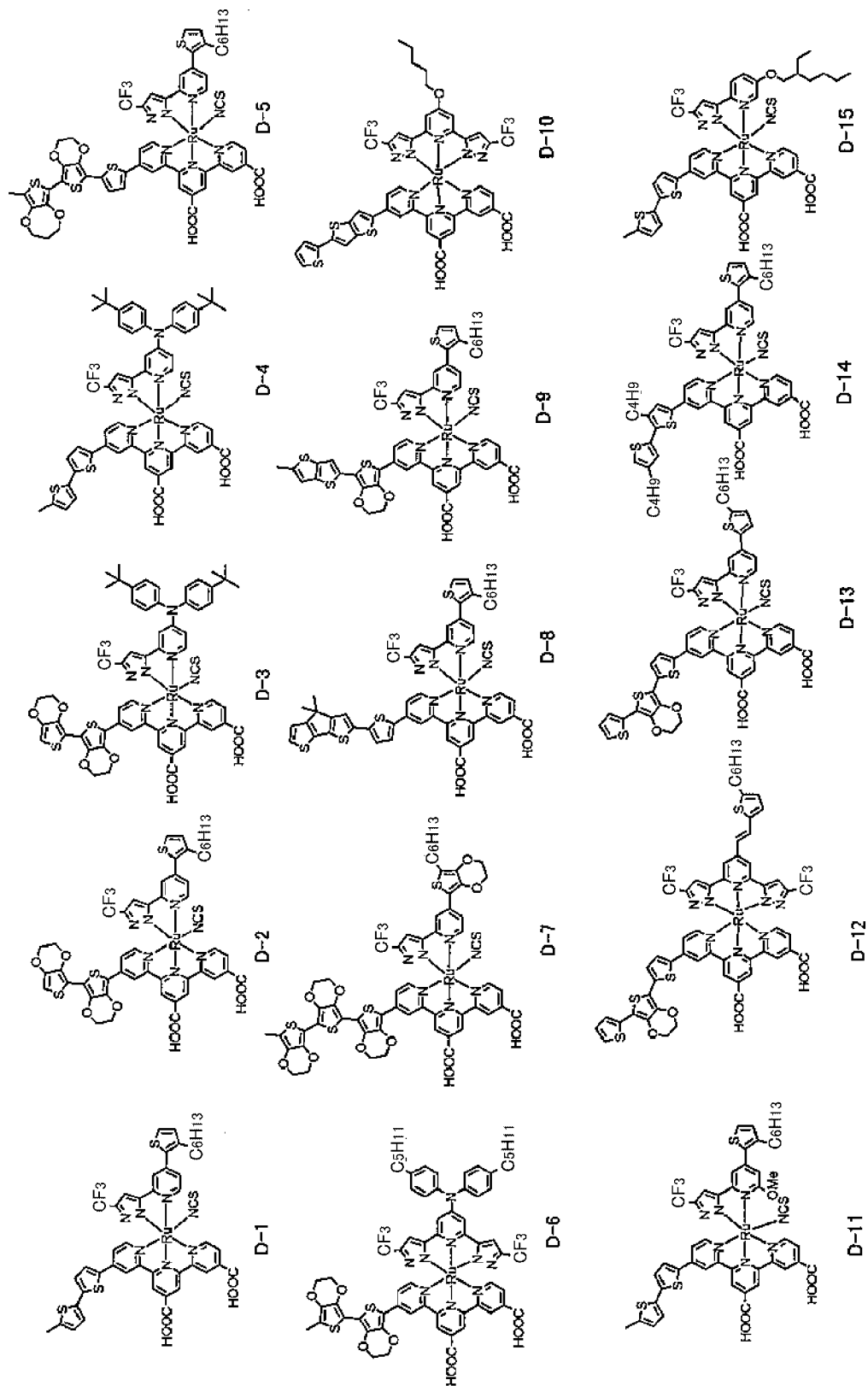
また、合成したターピリジン化合物 (配位子 LA のエチルエステル体) を MS 測定、¹H-NMR 測定により、同定した。

[0305] 実施例 1 (金属錯体色素の合成)

本実施例で、合成した金属錯体色素 D-1 ~ D-33 を以下に示す。

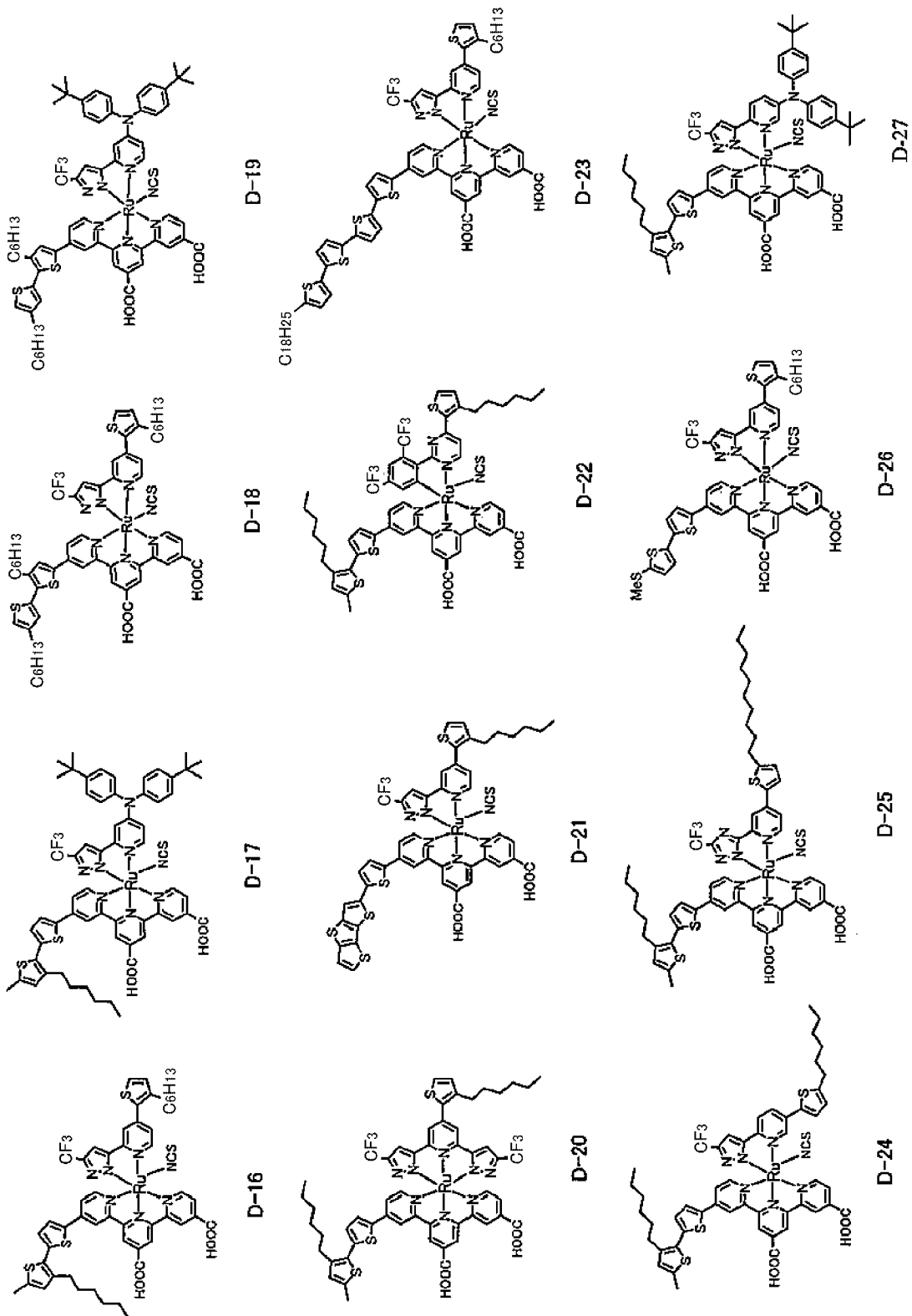
[0306]

[化68]



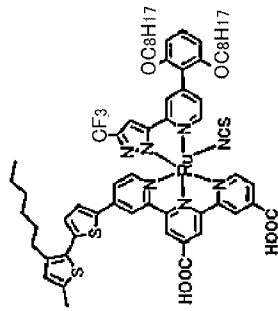
[0307]

[化69]

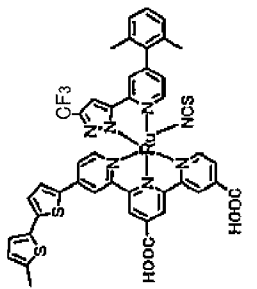


[0308]

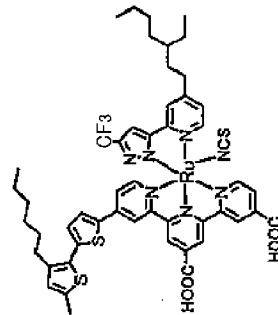
[化70]



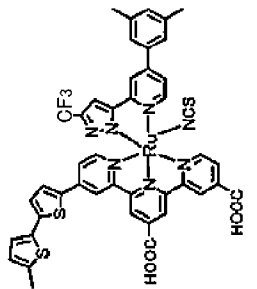
D-31



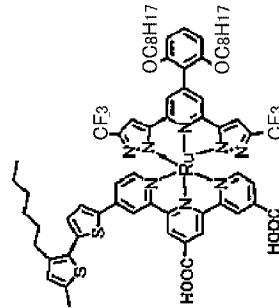
D-30



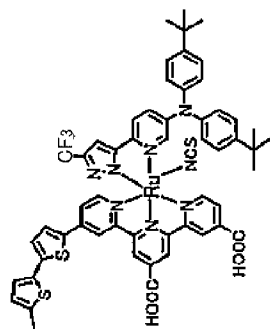
D-33



D-29



D-32

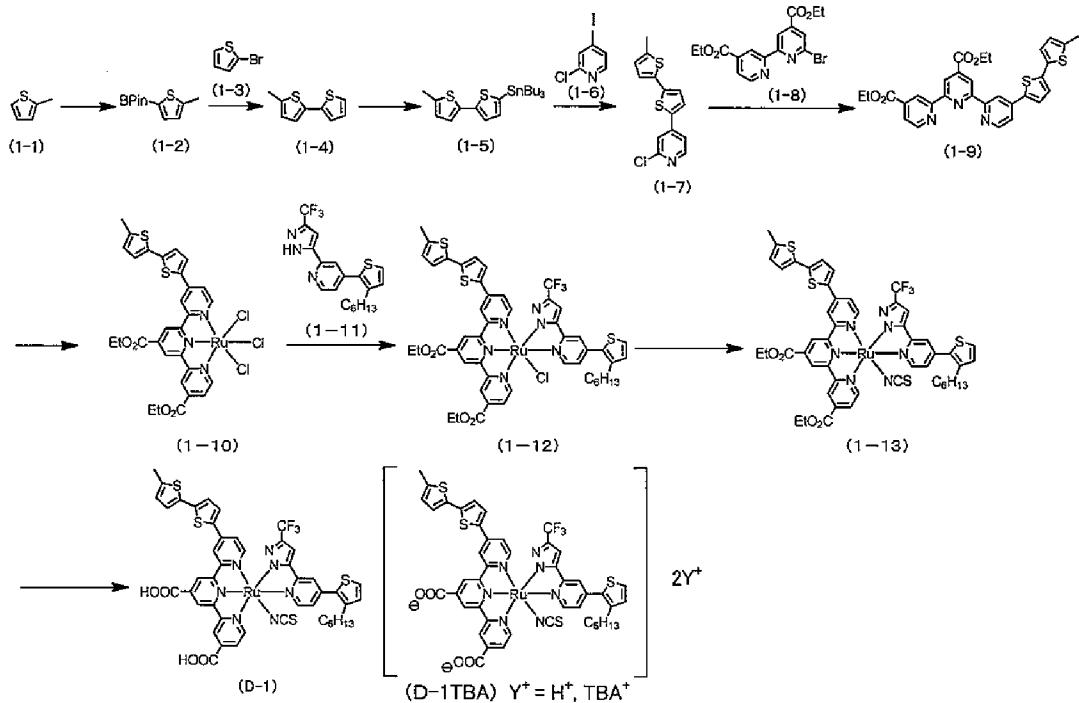


D-28

[0309] (金属錯体色素 (D-1) および金属錯体色素 (D-1 T B A) の合成)

以下のスキームに従って、金属錯体色素 (D-1) および金属錯体色素 (D-1 TBA) を合成した。

[0310] [化71]



[0311] (i) 化合物 (1-2) の合成

500 mL の3つ口フラスコに、THF (テトラヒドロフラン、250 mL)、化合物 (1-1) (10 g) を入れ、窒素雰囲気下で -78°C に冷やした。そこに *n*-BuLi (1.6 Mヘキサン溶液、76 mL) を加え、混合液を -78°C で30分攪拌した。その後、*i*PrO-BPin (イソプロポキシ (ピナコール) ボラン、45 mL) を加え、さらに室温で攪拌した。得られた溶液を塩化アンモニウムで中和し、酢酸エチルで反応生成物を抽出した。有機相を濃縮して、化合物 (1-2) を得た。

[0312] (ii) 化合物 (1-4) の合成

300 mL の3つ口フラスコに、THF (100 mL)、化合物 (1-2) (7.6 g)、化合物 (1-3) (5 g)、XPhosPdG3 ((2-ジシクロヘキシルホスフィノ-2', 4', 6'-トリイソプロピル-1, 1'-ビフェニル [(2-2'-アミノ-1, 1'-ビフェニル)] パラジ

ウム (11) メタンスルホネート、30.78 g) および K_3PO_4 (48.5 g) を入れ、混合物を窒素雰囲気下にて加熱還流した。得られた溶液を室温に戻し、 H_2O を 20 mL 入れ、セライト濾過し、酢酸エチルで反応生成物を抽出した。有機相を濃縮し、濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (1-4) を 3 g 得た。

[0313] (iii) 化合物 (1-7) の合成

100 mL の 3 つ口フラスコに、化合物 (1-4) (2 g) および THF (40 mL) を入れ、窒素雰囲気下で $-78^\circ C$ に冷却した。そこに *n*-BuLi (1.6 M ヘキサン溶液、8 mL) を加え、混合液を $-78^\circ C$ で 30 分攪拌した。その後、混合液に Bu_3SnCl (4.17 g) を加えて、室温にて攪拌した。得られた溶液を塩化アンモニウムで中和し、酢酸エチルで反応生成物を抽出した。有機相を濃縮して、化合物 (1-5) を得た。

得られた化合物 (1-5)、化合物 (1-6) (1.95 g)、 $Pd(PPh_3)_4$ (0.673 g) およびトルエン (40 mL) を、100 mL のナスフラスコに入れ、混合物を窒素雰囲気下 $90^\circ C$ で攪拌した。得られた溶液を室温に戻し、濃縮し、濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物 (1-7) を 700 mg 得た。

[0314] (iv) 化合物 (1-9) の合成

100 mL の 3 つ口フラスコに、化合物 (1-7) (600 mg)、トルエン (20 mL)、 $Pd(PPh_3)_4$ (0.5 g) および $Me_3SnSnMe_3$ (0.53 mL) を入れ、混合物を窒素雰囲気下で 3 時間加熱還流した。得られた溶液を室温に戻し、 H_2O を 30 mL 加えて、セライト濾過した。反応生成物をトルエンで抽出した。有機相を濃縮し、濃縮残渣を $50^\circ C$ にて乾燥した。得られた Sn 体を 100 mL の 3 つ口フラスコに入れ、さらに、トルエン (20 mL)、 $Pd(PPh_3)_4$ (0.25 g) および化合物 (1-8) (0.82 g) を入れ、混合物を窒素雰囲気下で 4 時間加熱還流した。得られた溶液を室温に戻し、濃縮して粗体を得た。この粗体を塩化メチレンおよびイソプロパノールから再結晶して、ターピリジン化合物のジエチルエス

テル化物である化合物(1-9)を600mg得た。

[0315] 化合物(1-9)は以下のデータから確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz、溶媒： CDCl_3 、内部基準物質：テトラメチルシラン(TMS))による化学シフト σ (ppm) = 9.20 (1H, m), 9.03 (2H, s), 8.91 (1H, m), 8.85 (1H, m), 8.72 (1H, m), 7.96 (1H, m), 7.59 (1H, m), 7.53 (1H, m), 7.15 (1H, m), 7.08 (1H, m), 6.72 (1H, m), 4.50 (4H, m), 2.52 (3H, s), 1.48 (6H, m)

MS (ESI+) m/z : 556.5 ([M+H]⁺)

[0316] (v) 化合物(1-10)の合成

50mLのナスフラスコに、化合物(1-9) (0.5g)、塩化ルテニウム(0.24g)およびエタノール(10mL)を入れ、混合物を窒素雰囲気下で3時間加熱還流した。沈殿物をろ取り、エタノールで洗浄して、化合物(1-10)を0.6g得た。

[0317] (vi) 化合物(1-12)の合成

50mLのナスフラスコに、化合物(1-10) (0.6g)、化合物(1-11) (0.32g)、DMF (N,N-ジメチルホルムアミド、10mL)、トリブチルアミン(1mL)を入れ、混合物を窒素雰囲気下、140°Cで3時間加熱した。反応混合物を室温に戻した後に濃縮し、濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物(1-12)を0.6g得た。

[0318] (vii) 化合物(1-13)の合成

50mLのナスフラスコに、化合物(1-12) (0.6g)、チオシアン酸アンモニウム(0.42g)、DMF (40mL)および H_2O (4mL)を入れ、混合物を100°Cで3時間加熱した。反応混合物を室温に戻した後、濃縮し、濃縮残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、化合物(1-13)を0.3g得た。

[0319] (v i i i) 金属錯体色素 (D-1) の合成

100 mL のナスフラスコに、化合物 (1-13) (250 mg)、DMF (50 mL) および 1 N の NaOH 水溶液 (1.7 mL) を入れ、混合物を室温で反応させた。得られた溶液に TfOH (トリフルオロメタンスルホン酸) を加え、pH を 2.9 に調整した。析出物をろ取り、超純水で洗浄して、金属錯体色素 (D-1) を 200 mg 得た。

金属錯体色素 (D-1) は以下のデータから確認された。

MS (ESI+) m/z : 1038.5 ([M+H]⁺)

[0320] (i x) 金属錯体色素 (D-1 TBA) の合成

10 mL のナスフラスコに、金属錯体色素 (D-1) (100 mg) と、10% TBAOH (テトラブチルアンモニウムヒドロキシド) メタノール溶液 (0.25 g) とを投入し、室温で反応させた。得られた溶液を濃縮し、金属錯体色素 (D-1 TBA) を 100 mg 得た。

[0321] 金属錯体色素 (D-1) および金属錯体色素 (D-1 TBA) の合成と同様にして、上記金属錯体色素 (D-2) ~ (D-33) および金属錯体色素 (D-1 TBA) ~ (D-33 TBA) をそれぞれ合成した。

合成した金属錯体色素 (D-2) ~ (D-33) は下記表 1 のデータから確認された。

[0322]

[表1]

表 1

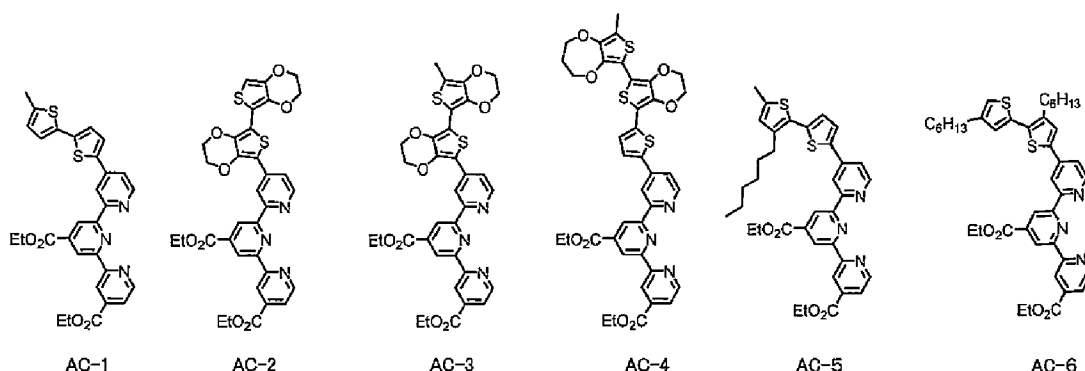
金属錯体色素	MS(ESI ⁺)
D-2	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1140. 2 ([M+H] ⁺)
D-3	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1253. 5 ([M+H] ⁺)
D-4	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1151. 4 ([M+H] ⁺)
D-5	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1250. 3 ([M+H] ⁺)
D-6	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1370. 6 ([M+H] ⁺)
D-7	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1352. 4 ([M+H] ⁺)
D-8	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1146. 3 ([M+H] ⁺)
D-9	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1152. 6 ([M+H] ⁺)
D-10	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1075. 3 ([M+H] ⁺)
D-11	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1068. 3 ([M+H] ⁺)
D-12	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1265. 5 ([M+H] ⁺)
D-13	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1164. 3 ([M+H] ⁺)
D-14	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1136. 4 ([M+H] ⁺)
D-15	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1000. 6 ([M+H] ⁺)
D-16	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1122. 6 ([M+H] ⁺)
D-17	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1235. 5 ([M+H] ⁺)
D-18	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1192. 4 ([M+H] ⁺)
D-19	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1305. 8 ([M+H] ⁺)
D-20	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1197. 4 ([M+H] ⁺)
D-21	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1136. 2 ([M+H] ⁺)
D-22	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1201. 6 ([M+H] ⁺)
D-23	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1428. 9 ([M+H] ⁺)
D-24	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1122. 5 ([M+H] ⁺)
D-25	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1123. 3 ([M+H] ⁺)
D-26	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1070. 8 ([M+H] ⁺)
D-27	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1235. 6 ([M+H] ⁺)
D-28	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1151. 4 ([M+H] ⁺)
D-29	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 976. 3 ([M+H] ⁺)
D-30	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 976. 1 ([M+H] ⁺)
D-31	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1288. 8 ([M+H] ⁺)
D-32	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1363. 5 ([M+H] ⁺)
D-33	MS(ESI ⁺) _{m/z} : 1082. 3 ([M+H] ⁺)

[0323] 上記金属錯体色素の合成において、合成したターピリジン化合物のジエチ

ルエステル化物であるAC-1～AC-6は、それぞれ、下記表2のデータから、確認された。また、ターピリジン化合物AC-1、AC-5およびAC-6は、それぞれ、さらに図4～図6に示す¹H-NMRデータからも、確認された。ターピリジン化合物のジエチルエステル化物であるAC-1（図4）、AC-5（図5）およびAC-6（図6）の¹H-NMRは、それぞれ、CDCl₃溶媒を用いて、テトラメチルシラン（TMS）を内部標準物質として、プロトン共鳴周波数400MHzで、測定した。

例えば、ターピリジン化合物のジエチルエステル化物であるAC-1は、上記化合物（1-9）であり、金属錯体色素（D-1）等の合成に用いた。

[0324] [化72]



[0325] [表2]

表 2

ターピリジン化合物 のジエステル化物	MS(ESI ⁺)
AC-1	MS(ESI ⁺)m/z: 556. 8 ([M+H] ⁺)
AC-2	MS(ESI ⁺)m/z: 658. 9 ([M+H] ⁺)
AC-3	MS(ESI ⁺)m/z: 672. 7 ([M+H] ⁺)
AC-4	MS(ESI ⁺)m/z: 768. 9 ([M+H] ⁺)
AC-5	MS(ESI ⁺)m/z: 641. 1 ([M+H] ⁺)
AC-6	MS(ESI ⁺)m/z: 710. 9 ([M+H] ⁺)

[0326] (可視吸収スペクトルの測定)

合成した金属錯体色素（D-1）の可視吸収スペクトルを測定した。

濃度が340mmol/LのTBAOHメタノール溶液に金属錯体色素（D-1）を溶解して、金属錯体色素（D-1）の濃度が17μmol/LのT

BAOHメタノール溶液を調製した。この測定溶液を用いて、金属錯体色素（D-1）の吸光スペクトルを測定した。測定装置は「UV-3600」（株式会社島津製作所製）を用いた。

また、同様にして、金属錯体色素（D-16）～（D-19）および（D-24）の可視吸収スペクトルを測定した。

得られた吸収スペクトルを図3に示す。図3の吸収スペクトルにおいて、縦軸はモル吸光係数 ϵ （L/mol·cm）である。

図3に示されるように、金属錯体色素（D-1）、（D-16）～（D-19）および（D-24）は、いずれも、700nmの波長を超えた長波長領域まで吸収ピークの裾が広がっていることが確認できた。このように、得られた可視吸収スペクトルにより、上記金属錯体色素は、いずれも、特許文献4のExample 2（A-2: Fig. 3）に対して、吸光度が大きくなっていることが分かった。

[0327] 実施例2（色素増感太陽電池の製造）

実施例1で合成した金属錯体色素（D-1）～（D-33）および（D-1TBA）～（D-33TBA）または下記比較化合物（c-1）～（c-4）それぞれを用いて、図2に示す色素増感太陽電池20（5mm×5mmのスケール）を製造した。製造は、以下に示す手順により、行った。製造した色素増感太陽電池20それぞれの下記性能を評価した。その結果を表3-1および表3-2に示した。

[0328]（受光電極前駆体[A]の作製）

ガラス基板（基板44、厚み4mm）上にフッ素ドーパされたSnO₂導電膜（透明導電膜43、膜厚；500nm）を形成し、導電性支持体41を作製した。そして、このSnO₂導電膜上に、チタニアペースト「18NR-T」（DyeSol社製）をスクリーン印刷し、120℃で乾燥させた。次いで、チタニアペースト「18NR-T」を再度スクリーン印刷し、120℃で1時間乾燥させた。その後、乾燥させたチタニアペーストを、空气中、500℃で焼成し、半導体層45（層厚；10μm）を成膜した。さらに、こ

の半導体層45上に、チタニアペースト「18NR-AO」(DyeSol社製)をスクリーン印刷し、120°Cで1時間乾燥させた。その後、乾燥させたチタニアペーストを500°Cで焼成し、半導体層45上に光散乱層46(層厚; 5 μm)を成膜した。

このようにして、SnO₂導電膜上に、感光体層42(受光面の面積; 5 mm×5 mm、層厚; 15 μm、金属錯体色素は未担持)を形成し、金属錯体色素を担持していない受光電極前駆体[A]を作製した。

[0329] (受光電極前駆体[B]の作製)

ガラス基板(基板44、厚み4 mm)上にフッ素ドーパされたSnO₂導電膜(透明導電膜43、膜厚; 500 nm)を形成し、導電性支持体41を作製した。そして、このSnO₂導電膜上に、チタニアペースト「18NR-T」(DyeSol社製)をスクリーン印刷し、120°Cで乾燥させた。その後、乾燥させたチタニアペーストを、空气中、500°Cで焼成し、半導体層45(受光面の面積; 5 mm×5 mm、層厚; 6 μm)を成膜した。

このようにして、SnO₂導電膜上に、光散乱層46を設けていない感光体層42(受光面の面積; 5 mm×5 mm、層厚; 6 μm、金属錯体色素は未担持)を形成し、金属錯体色素を担持していない受光電極前駆体[B]を作製した。

[0330] (色素吸着)

次に、金属錯体色素を担持していない感光体層42に実施例1で合成した各金属錯体色素((D-1)~(D-33)および(D-1TBA)~(D-33TBA))を以下のようにして担持させた。まず、t-ブタノールとアセトニトリルとの1:1(体積比)の混合溶媒に、上記金属錯体色素それぞれを濃度が2×10⁻⁴モル/Lとなるように溶解し、さらにそこへ共吸着剤としてデオキシコール酸を上記金属錯体色素1モルに対して30モル加え、各色素溶液を調製した。次に、各色素溶液に受光電極前駆体[A]を25°Cで20時間浸漬し、色素溶液から引き上げた後に乾燥させた。

このようにして、受光電極前駆体[A]に各金属錯体色素が担持した受光

電極40をそれぞれ作製した。

[0331] 受光電極前駆体[B]についても同様にして各金属錯体色素を担持させて、受光電極前駆体[B]に各金属錯体色素が担持した受光電極40をそれぞれ作製した。

[0332] (色素増感太陽電池の組み立て)

対極48として、上記の導電性支持体41と同様の形状と大きさを有する白金電極(Pt薄膜の厚み; 100nm)を作製した。また、電解液として、ヨウ素0.1M(モル/L)、ヨウ化リチウム0.1M、4-tert-ブチルピリジン0.5Mおよび1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨード0.6Mをアセトニトリルに溶解して、液体電解質を調製した。さらに、感光体層42の大きさに合わせた形状を有するスペーサーS「サーリン」(商品名、デュポン社製)を準備した。

上記のようにして作製した受光電極40それぞれと対極48とを、上記スペーサーSを介して、対向させて熱圧着させた後に、感光体層42と対極48との間に電解液注入口から上記液体電解質を充填して電荷移動体層47を形成した。このようにして作製した電池の外周および電解液注入口を、レジンXNR-5516(ナガセケムテック製)を用いて、封止、硬化し、各色素増感太陽電池(試料番号1~33)を製造した。

[0333] 各試料番号の色素増感太陽電池は、電氣的に中性な金属錯体色素(D-1~D-33)を用いたものと、TBA塩の金属錯体色素(D-1TBA~D-33TBA)を用いたものとの2種を含む。

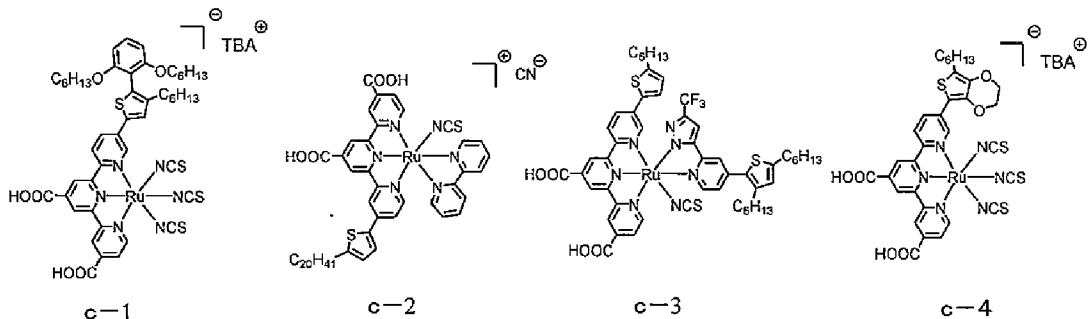
また、各試料番号の色素増感太陽電池において、電氣的に中性な金属錯体色素を用いた色素増感太陽電池は、受光電極前駆体[A]を用いて製造した色素増感太陽電池(試料番号に「A」を付すことがある)と、受光電極前駆体[B]を用いて製造した色素増感太陽電池(試料番号に「B」を付すことがある)との2種類を含む。同様に、TBA塩の金属錯体色素を用いた色素増感太陽電池は、受光電極前駆体[A]を用いて製造した色素増感太陽電池と、受光電極前駆体[B]を用いて製造した色素増感太陽電池との2種類を

含む。

[0334] 比較のため、上記色素増感太陽電池の製造において、実施例1で合成した金属錯体色素に代えて下記金属錯体色素(c-1)～(c-4)をそれぞれ用いた以外は、上記色素増感太陽電池の製造と同様にして、色素増感太陽電池(試料番号c1～c4)を製造した。

金属錯体色素(c-1)は特許文献1に記載の化合物「Dye-604」である。金属錯体色素(c-2)は特許文献3の[0042]に記載の化合物である。金属錯体色素(c-3)は特許文献2に記載の化合物「D-9」である。金属錯体色素(c-4)は特許文献4の化合物「Example 2 (A-2)」である。

[0335] [化73]



[0336] <光電変換効率の試験>

製造した色素増感太陽電池それぞれを用いて電池特性試験を行った。電池特性試験は、ソーラーシミュレーター(WXS-85H、WACOM社製)を用い、AM1.5フィルタを通したキセノンランプから1000W/m²の擬似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、光電変換効率を求めた。

[0337] (変換効率(A))

各試料番号の色素増感太陽電池のうち受光電極前駆体[A]を用いて製造した色素増感太陽電池(試料番号1A～33Aおよびc1A～c4A)それぞれについて、上記のようにして、光電変換効率を測定した(変換効率(A)という)。測定した変換効率(A)を評価した。評価は、受光電極前駆体

[A] を用いて製造した色素増感太陽電池（試料番号 c 1 A）の変換効率（ S_A ）を、基準とした。

変換効率（A）の評価基準において、「A」および「B」が本試験の合格レベルであり、好ましくは「A」である。

（変換効率（A）の評価基準）

変換効率（A）が変換効率（ S_A ）に対して、

A：1.2 倍より大きいもの

B：1.1 倍より大きく、1.2 倍以下のもの

C：1.0 倍より大きく、1.1 倍以下のもの

D：1.0 倍以下のもの

[0338] （変換効率（B））

各試料番号の色素増感太陽電池のうち受光電極前駆体 [B] を用いて製造した色素増感太陽電池（試料番号 1 B～3 3 B および c 1 B～c 4 B）それぞれについても、上記のようにして、光電変換効率を測定した（変換効率（B）という）。測定した変換効率（B）を評価した。評価は、受光電極前駆体 [A] を用いて製造した色素増感太陽電池（試料番号 c 1 A）の変換効率（ S_A ）を、基準とした。

変換効率（B）の評価基準において、「A」および「B」が本試験の合格レベルであり、好ましくは「A」である。

（変換効率（B）の評価基準）

変換効率（B）が変換効率（ S_A ）に対して、

A：1.1 倍より大きいもの

B：1.0 倍より大きく、1.1 倍以下のもの

C：0.9 倍より大きく、1.0 倍以下のもの

D：0.9 倍以下のもの

[0339] <耐久性の評価>

各試料番号の色素増感太陽電池のうち受光電極前駆体 [A] を用いて製造した色素増感太陽電池（試料番号 1 A～3 3 A および c 1 A～c 4 A）それ

それぞれを用いて、耐久性（熱劣化）評価としてヒートサイクル試験を行った。

各色素増感太陽電池を -10°C の冷凍庫と 50°C の恒温槽とに12時間毎に交互に入れて、冷却と加温を繰り返した（ヒートサイクル試験）。ヒートサイクル試験前の色素増感太陽電池およびヒートサイクル試験72時間後の色素増感太陽電池それぞれについて、電流を測定した。ヒートサイクル試験72時間後の色素増感太陽電池において電流－電圧特性測定から求めた電流値（短絡電流密度）をヒートサイクル試験前の色素増感太陽電池において測定された電流値（短絡電流密度）で除算した。この値を電流保持率とした。このようにして得られた電流保持率により、以下の基準で耐久性を評価した。

耐久性の評価基準において、「A」および「B」が本試験の合格レベルであり、好ましくは「A」である。

（耐久性の評価基準）

- A：0.9倍以上のもの
- B：0.9倍未満、0.8倍以上のもの
- C：0.8倍未満、0.7倍以上のもの
- D：0.7倍未満のもの

[0340]

[表3]

表 3-1

試料 番号	金属錯 体色素	変換効率 (A)	変換効率 (B)	耐久性	備考
1	D-1	A	A	A	本発明
	D-1TBA	A	A	B	本発明
2	D-2	A	A	A	本発明
	D-2TBA	A	A	B	本発明
3	D-3	A	A	A	本発明
	D-3TBA	A	A	B	本発明
4	D-4	A	A	A	本発明
	D-4TBA	A	A	B	本発明
5	D-5TBA	A	A	A	本発明
	D-5TBA	A	A	B	本発明
6	D-6	A	A	A	本発明
	D-6TBA	A	A	B	本発明
7	D-7	A	A	A	本発明
	D-7TBA	A	A	B	本発明
8	D-8	A	A	A	本発明
	D-8TBA	A	A	B	本発明
9	D-9	A	A	A	本発明
	D-9TBA	A	A	B	本発明
10	D-10	A	A	A	本発明
	D-10TBA	A	A	B	本発明
11	D-11	A	A	A	本発明
	D-11TBA	A	A	B	本発明
12	D-12	A	A	A	本発明
	D-12TBA	A	A	B	本発明
13	D-13	A	A	A	本発明
	D-13TBA	A	A	B	本発明
14	D-14	A	A	A	本発明
	D-14TBA	A	A	B	本発明
15	D-15	A	A	A	本発明
	D-15TBA	A	A	B	本発明
16	D-16	A	A	A	本発明
	D-16TBA	A	A	B	本発明
17	D-17	A	A	A	本発明
	D-17TBA	A	A	B	本発明
18	D-18	A	A	A	本発明
	D-18TBA	A	A	B	本発明
19	D-19	A	A	A	本発明
	D-19TBA	A	A	B	本発明
20	D-20	A	A	A	本発明
	D-20TBA	A	A	B	本発明

[0341]

[表4]

表 3-2

試料 番号	金属錯 体色素	変換効率 (A)	変換効率 (B)	耐久性	備考
21	D-21	A	A	A	本発明
	D-21TBA	A	A	B	本発明
22	D-22	A	A	A	本発明
	D-22TBA	A	A	B	本発明
23	D-23	A	B	A	本発明
	D-23TBA	A	B	B	本発明
24	D-24	A	A	A	本発明
	D-23TBA	A	A	B	本発明
25	D-25	A	A	A	本発明
	D-25TBA	A	A	B	本発明
26	D-26	A	A	A	本発明
	D-26TBA	A	A	B	本発明
27	D-27	A	A	A	本発明
	D-27TBA	A	A	B	本発明
28	D-28	A	A	A	本発明
	D-28TBA	A	A	B	本発明
29	D-29	A	A	A	本発明
	D-29TBA	A	A	B	本発明
30	D-30	A	A	A	本発明
	D-30TBA	A	A	B	本発明
31	D-31	A	A	A	本発明
	D-31TBA	A	A	B	本発明
32	D-32	A	A	A	本発明
	D-32TBA	A	A	B	本発明
33	D-33	A	A	A	本発明
	D-33TBA	A	A	B	本発明
c1	c-1	D	C	C	比較例
c2	c-2	C	C	C	比較例
c3	c-3	C	C	B	比較例
c4	c-4	C	C	C	比較例

[0342] 表3-1 および表3-2の結果から、以下のことが分かる。

試料番号 1 ~ 33 (本発明) においては、いずれも、配位子として、上記式 (AL-1) で表される配位子 LA と、1つの窒素原子および少なくとも1つの原子のアニオンで金属イオン M に配位する 2 座もしくは 3 座の配位子 LD とを組み合わせた金属錯体色素 (D-1 ~ D-33) を用いた。これらの金属錯体色素 (D-1 ~ D-33) が半導体微粒子に担持された本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池 (試料番号 1 ~ 33) は、いずれも、変換効率 (A) および変換効率 (B) がともに高く、しかも電流保持率も高かった。特に、式 (AL-1) の n が 2 または 3 であると、優れた変換効率 (B) が得られることが分かった。また、本発明の金属錯体色素は、電氣的に中性であっても TBA 塩であっても、同様の結果が得られた。

[0343] さらに、本発明の金属錯体色素は、本発明の光電変換素子および色素増感太陽電池の増感色素として好適に用いることができた。本発明の金属錯体色素と溶媒とを含有する本発明の色素溶液は、本発明の金属錯体色素を担持した半導体微粒子の調製に好適に用いることができた。また、本発明のターピリジン化合物は、本発明の金属錯体色素の配位子として好適であり、特にそのエステル化物は本発明の金属錯体色素の配位子前駆体として好適であった。

[0344] これに対して、上記式 (AL-1) で表される配位子 LA を有さない金属錯体色素を用いた場合には、変換効率および耐久性の点で、十分ではなかった。

すなわち、試料番号 c1 および c4 の光電変換素子および色素増感太陽電池は、上記式 (AL-1) で表される配位子 LA も、配位子 LD も有しない金属錯体色素を用いた。また、試料番号 c2 の光電変換素子および色素増感太陽電池は、1つのチオフェン環基を持つ配位子とピピリジンとを有する金属錯体色素を用いた。さらに、試料番号 c3 の光電変換素子および色素増感太陽電池は、1つのチオフェン環基が配位原子に対して 3 位に結合した配位子を有する金属錯体色素を用いた。しかし、いずれも、変換効率および電流保持率が合格レベルに到達しなかった。

[0345] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであると考える。

[0346] 本願は、2014年7月7日に日本国で特許出願された特願2014-140079、および、2015年2月27日に日本国で特許出願された特願2015-039390に基づく優先権を主張するものであり、これらはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

- [0347] 1、41 導電性支持体
2、42 感光体層
21 色素
22 半導体微粒子
3、47 電荷移動体層
4、48 対極
5、40 受光電極
6 外部回路
10 光電変換素子
100 光電変換素子を電池用途に応用したシステム
M 動作手段（例えば電動モーター）
- [0348] 20 色素増感太陽電池
43 透明導電膜
44 基板
45 半導体層
46 光散乱層
S スペーサー

請求の範囲

[請求項1] 導電性支持体と、電解質を含む感光体層と、電解質を含む電荷移動体層と、対極と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。



式中、Mは金属イオンを表す。

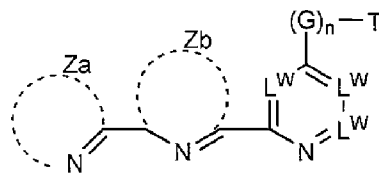
LAは、下記式(AL-1)で表される3座の配位子を表す。

LDは2座の配位子または前記LAとは異なる3座の配位子を表す。LDの、前記金属イオンMと結合する配位原子のうち少なくとも1つが窒素原子であり、少なくとも1つがアニオンである。

LXは、単座の配位子を表す。mXは前記LDが2座の配位子のとき1を表し、前記LDが3座の配位子のとき0を表す。

CIは金属錯体色素の電荷を中和させるために必要な対イオンを表す。mYは0~3の整数を表す。

[化1]

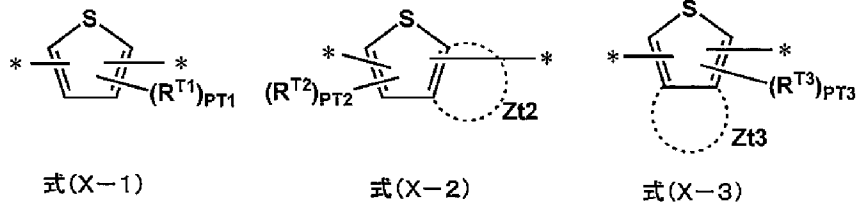


式(AL-1)

式中、ZaおよびZbは各々独立に5員もしくは6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、ZaおよびZbがそれぞれ形成する環の少なくとも一方には1つ以上の酸性基を有する。Lwは各々独立に窒素原子またはCRwを表し、Rwは水素原子または置換基を表す。

Gは、下記式(X-1)~(X-3)のいずれかの式で表される環基を表す。nは2~7の整数を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)n-T基は前記酸性基およびアミノ基を有さない。

[化2]



式中、Z t 2 および Z t 3 はそれぞれ前記式 (X-2) または (X-3) 中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

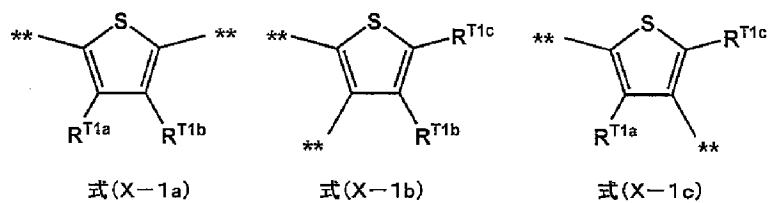
R^{T1}、R^{T2} および R^{T3} は各々独立に置換基を表す。P T 1 は 0 ~ 2 の整数を表す。P T 2 および P T 3 は各々独立に 0 以上の整数であり、前記式 (X-2) または (X-3) で表される基が無置換であるときの水素原子数以下である。

* は、L^w を含む環、他の G または T との結合位置を表す。

[請求項2]

前記式 (X-1) で表される環基が、下記式 (X-1 a) ~ (X-1 c) のいずれかの式で表される環基である請求項 1 に記載の光電変換素子。

[化3]



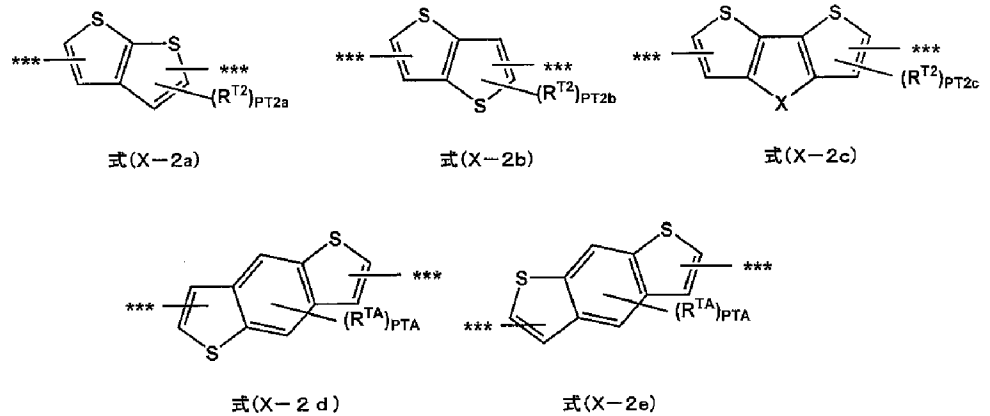
式中、R^{T1a} ~ R^{T1c} は各々独立に水素原子または置換基を表す。

** は、L^w を含む環、他の G または T との結合位置を表す。

[請求項3]

前記式 (X-2) で表される環基が、下記式 (X-2 a) ~ (X-2 e) のいずれかの式で表される環基である請求項 1 に記載の光電変換素子。

[化4]

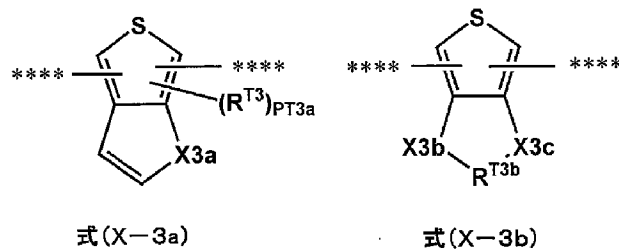


式中、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{X2c}-$ 、 $-C(R^{X2c})_2-$ 、 $-(R^{X2c})C=C(R^{X2c})-$ または $-Si(R^{X2c})_2-$ を表す。
 R^{X2c} は水素原子または置換基を表す。 R^{T2} および R^{TA} は各々独立に置換基を表す。 $PT2a \sim PT2c$ は各々独立に0~2の整数を表す。
 PTA はそれぞれ0~4の整数を表す。 $***$ は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[請求項4]

前記式(X-3)で表される環基が、下記式(X-3a)または(X-3b)で表される環基である請求項1に記載の光電変換素子。

[化5]



式中、 $X3a \sim X3c$ は、各々独立に、 $-O-$ または $-S-$ を表す。
 R^{T3b} はアルキレン基を表す。
 R^{T3} は置換基を表す。 $PT3a$ は0~2の整数を表す。 $****$ は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[請求項5]

前記Zaが形成する環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、イソキ

ノリン環、イミダゾール環、ピラゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、

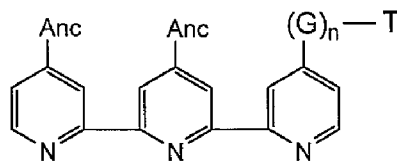
前記 Z b が形成する環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環、イソキノリン環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環およびベンゾチアゾール環からなる群より選ばれる少なくとも一種であり、

前記 L^w を含むヘテロ環が、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、テトラジン環、キノリン環およびイソキノリン環からなる群より選ばれる少なくとも一種である請求項 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 M が、R u²⁺ または O s²⁺ 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 L A が、下記式 (AL-2) で表される 3 座の配位子である請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の光電変換素子。

[化6]



式(AL-2)

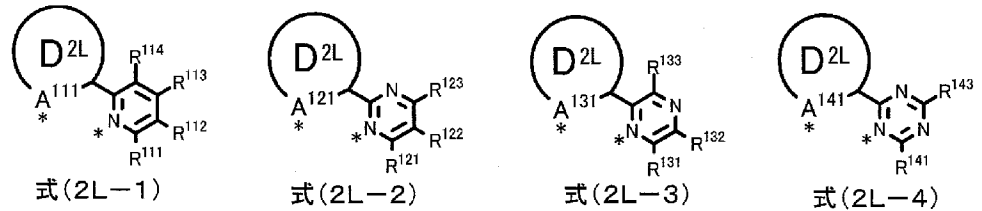
式中、A n c は酸性基を表す。G、T および n は前記式 (AL-1) の G、T および n と同義である。

[請求項8] 前記酸性基が、カルボキシ基またはその塩である請求項 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 L D が、下記式 (2L-1)～(2L-4) のいずれかの式で

表される2座の配位子である請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化7]

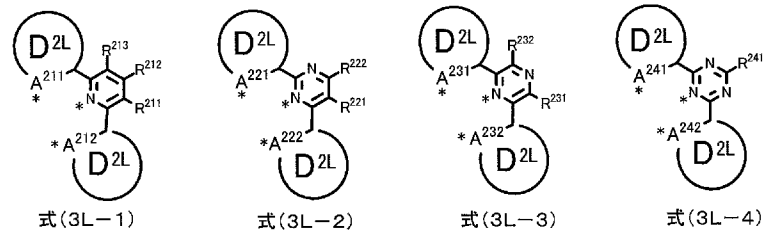


式中、環 D^{2L} は芳香族環を表す。 $A^{111} \sim A^{141}$ は、各々独立に、窒素原子のアニオンまたは炭素原子のアニオンを表す。 $R^{111} \sim R^{143}$ は、各々独立に、水素原子、または、前記酸性基を有しない置換基を表す。 $*$ は前記金属イオン M への配位位置を表す。

[請求項10]

前記 LD が、下記式(3L-1)～(3L-4)のいずれかの式で表される3座の配位子である請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化8]



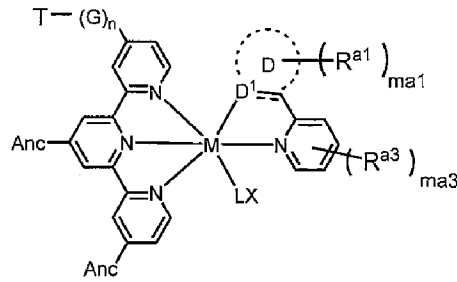
式中、環 D^{2L} は芳香族環を表す。 $A^{211} \sim A^{242}$ は、各々独立に、窒素原子または炭素原子を表す。ただし、 A^{211} と A^{212} 、 A^{221} と A^{222} 、 A^{231} と A^{232} 、 A^{241} と A^{242} のそれぞれにおいて、少なくとも1つはアニオンである。 $R^{211} \sim R^{241}$ は、各々独立に、水素原子、または、前記酸性基を有しない置換基を表す。 $*$ は前記金属イオン M への配位位置を表す。

[請求項11]

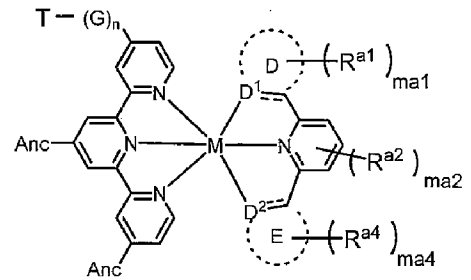
前記式(1)で表される金属錯体色素が、下記式(1-1)または(1-2)で表される請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変

換素子。

[化9]



式(I-1)



式(I-2)

式中、MおよびL Xは前記式(1)のMおよびL Xと同義である。

G、Tおよびnは前記式(AL-1)のG、Tおよびnと同義である。Ancは酸性基を表す。

環Dおよび環Eは各々独立に5員もしくは6員の芳香族環を表す。D¹およびD²は各々独立に炭素原子のアニオンまたは窒素原子のアニオンを表す。ここで、環Dおよび環E中のD¹およびD²と、ピリジン環に結合する炭素原子との間の結合は単結合または二重結合である。

R^{a1}~R^{a4}は各々独立に置換基を表す。m_{a1}、m_{a2}およびm_{a4}は各々独立に0~3の整数を表す。m_{a3}は0~4の整数を表す。m_{a1}~m_{a4}の各々が2以上の整数を表すとき、複数のR^{a1}~R^{a4}はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

[請求項12] 前記環Dおよび前記環Eが、各々独立に、ピラゾール環、トリアゾール環またはベンゼン環である請求項11に記載の光電変換素子。

[請求項13] 請求項1~12のいずれか1項に記載の光電変換素子を備えた色素増感太陽電池。

[請求項14] 下記式(1)で表される金属錯体色素。



式中、Mは金属イオンを表す。

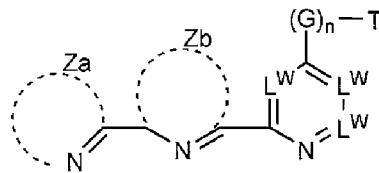
LAは、下記式(AL-1)で表される3座の配位子を表す。

L Dは2座の配位子または前記L Aとは異なる3座の配位子を表す。L Dの、前記金属イオンMと結合する配位原子のうちの少なくとも1つが窒素原子であり、少なくとも1つがアニオンである。

L Xは、単座の配位子を表す。m Xは前記L Dが2座の配位子のとき1を表し、前記L Dが3座の配位子のとき0を表す。

C Iは金属錯体色素の電荷を中和させるために必要な対イオンを表す。m Yは0～3の整数を表す。

[化10]

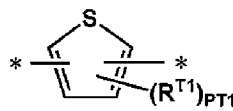


式(AL-1)

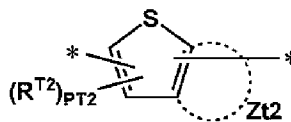
式中、Z aおよびZ bは各々独立に5員もしくは6員の環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。ただし、Z aおよびZ bがそれぞれ形成する環の少なくとも一方には1つ以上の酸性基を有する。L^wは各々独立に窒素原子またはC R^wを表し、R^wは水素原子または置換基を表す。

Gは、下記式(X-1)～(X-3)のいずれかの式で表される環基を表す。nは2～7の整数を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)_n-Tは前記酸性基およびアミノ基を有さない。

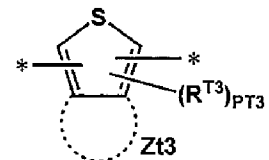
[化11]



式(X-1)



式(X-2)



式(X-3)

式中、Z t 2およびZ t 3はそれぞれ前記式(X-2)または(X-3)中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

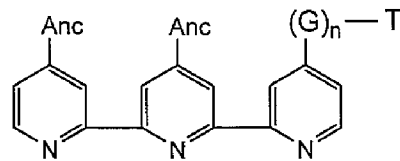
R^{T1} 、 R^{T2} および R^{T3} は各々独立に置換基を表す。 $P T 1$ は0～2の整数を表す。 $P T 2$ および $P T 3$ は各々独立に0以上の整数であり、前記式(X-2)または(X-3)で表される基が無置換であるときの水素原子数以下である。

*は、 L^W を含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

[請求項15] 請求項14に記載の金属錯体色素と溶媒とを含有する色素溶液。

[請求項16] 下記式(AL-2)で表されるターピリジン化合物またはそのエステル化物。

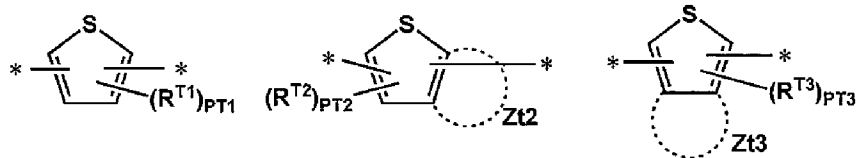
[化12]



式(AL-2)

式中、Ancは酸性基を表す。Gは、下記式(X-1)～(X-3)のいずれかの式で表される環基を表す。nは2または3を表す。Tは水素原子または置換基を表す。-(G)_n-T基は前記酸性基およびアミノ基を有さない。

[化13]



式(X-1)

式(X-2)

式(X-3)

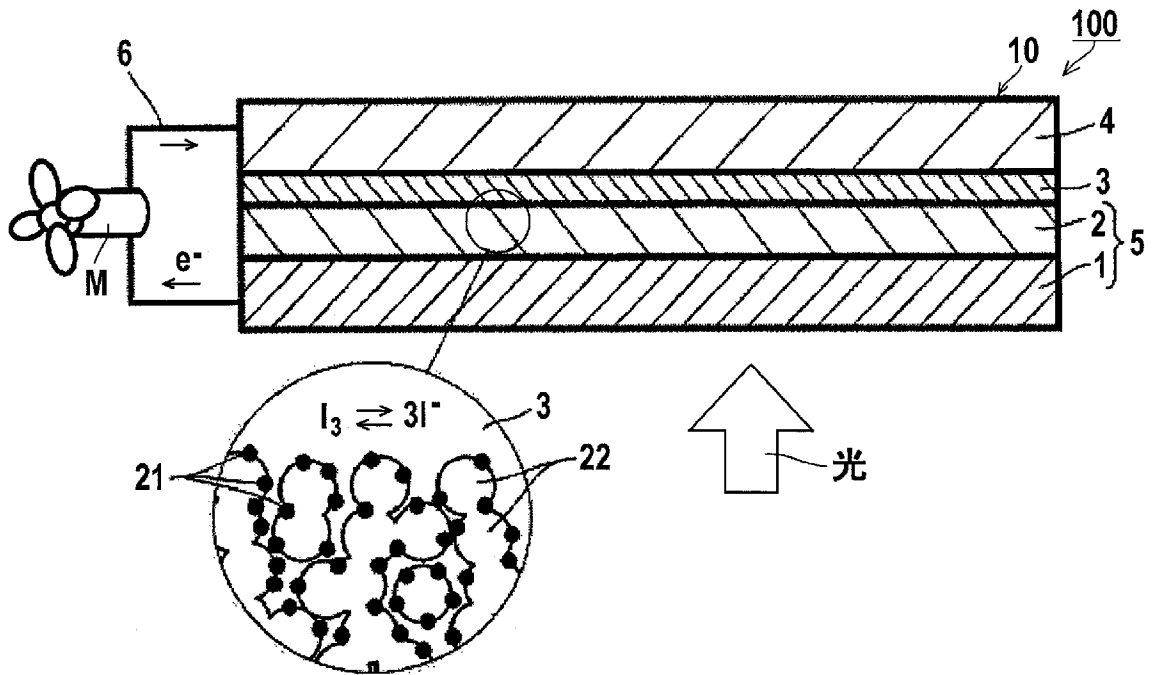
式中、Zt2およびZt3はそれぞれ前記式(X-2)または(X-3)中のチオフェン環と縮合環を形成するのに必要な非金属原子群を表す。

R^{T1} 、 R^{T2} および R^{T3} は各々独立に置換基を表す。 $P T 1$ は0～2の整数を表す。 $P T 2$ および $P T 3$ は各々独立に0以上の整数であり、前記式(X-2)または(X-3)で表される基が無置換である

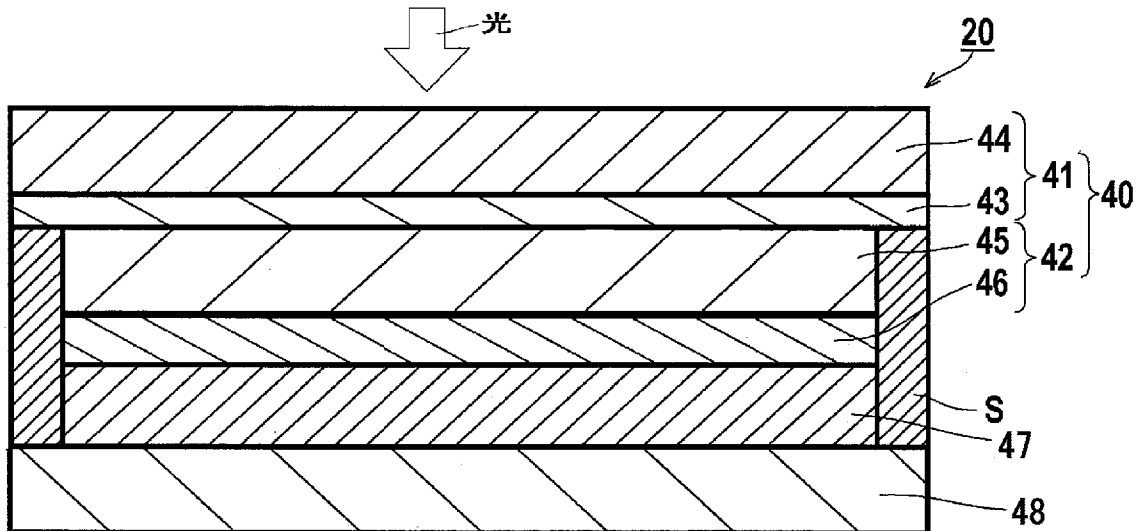
ときの水素原子数以下である。

*は、L^wを含む環、他のGまたはTとの結合位置を表す。

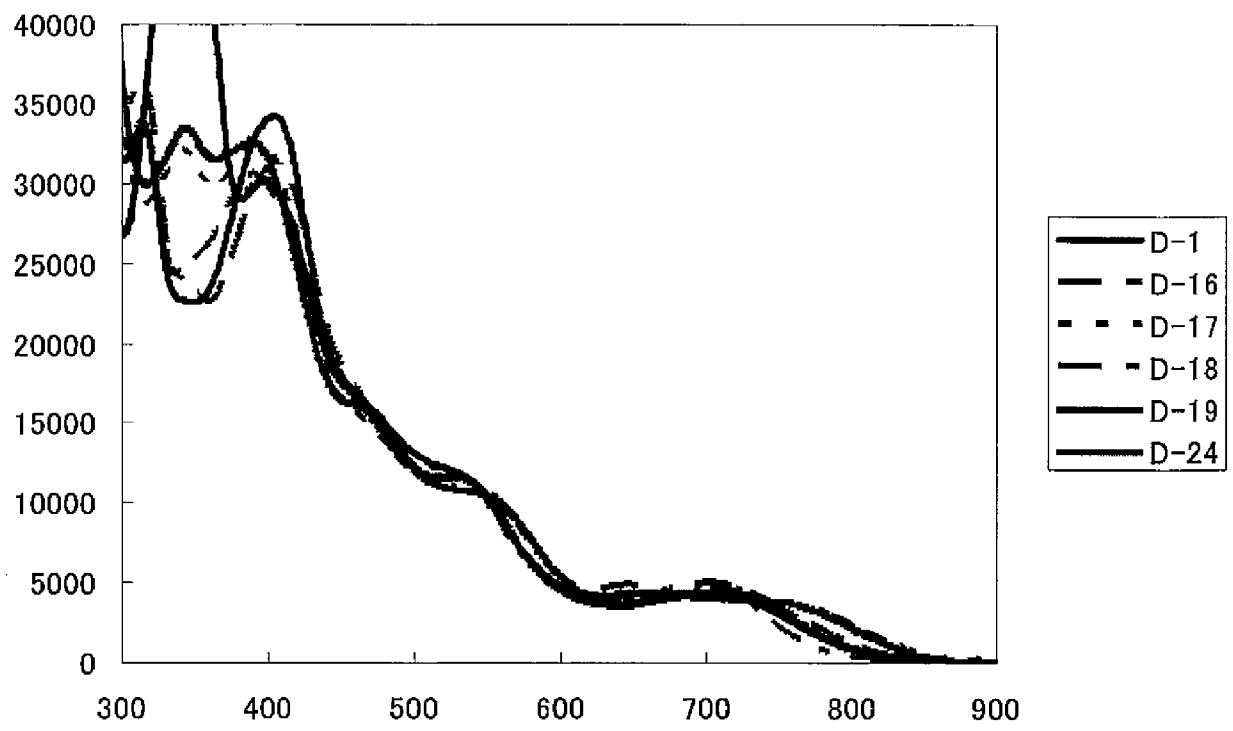
[図1]



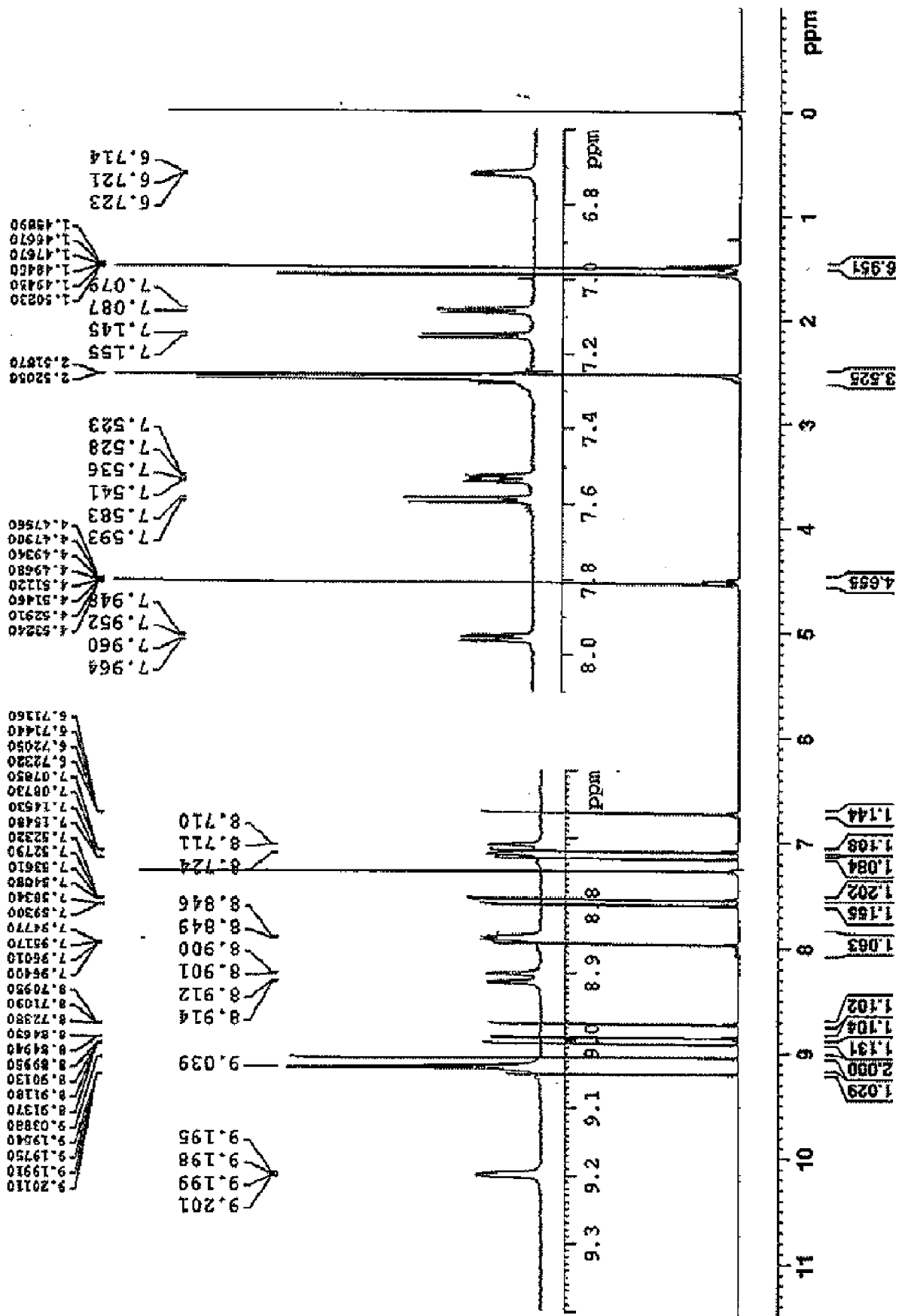
[図2]



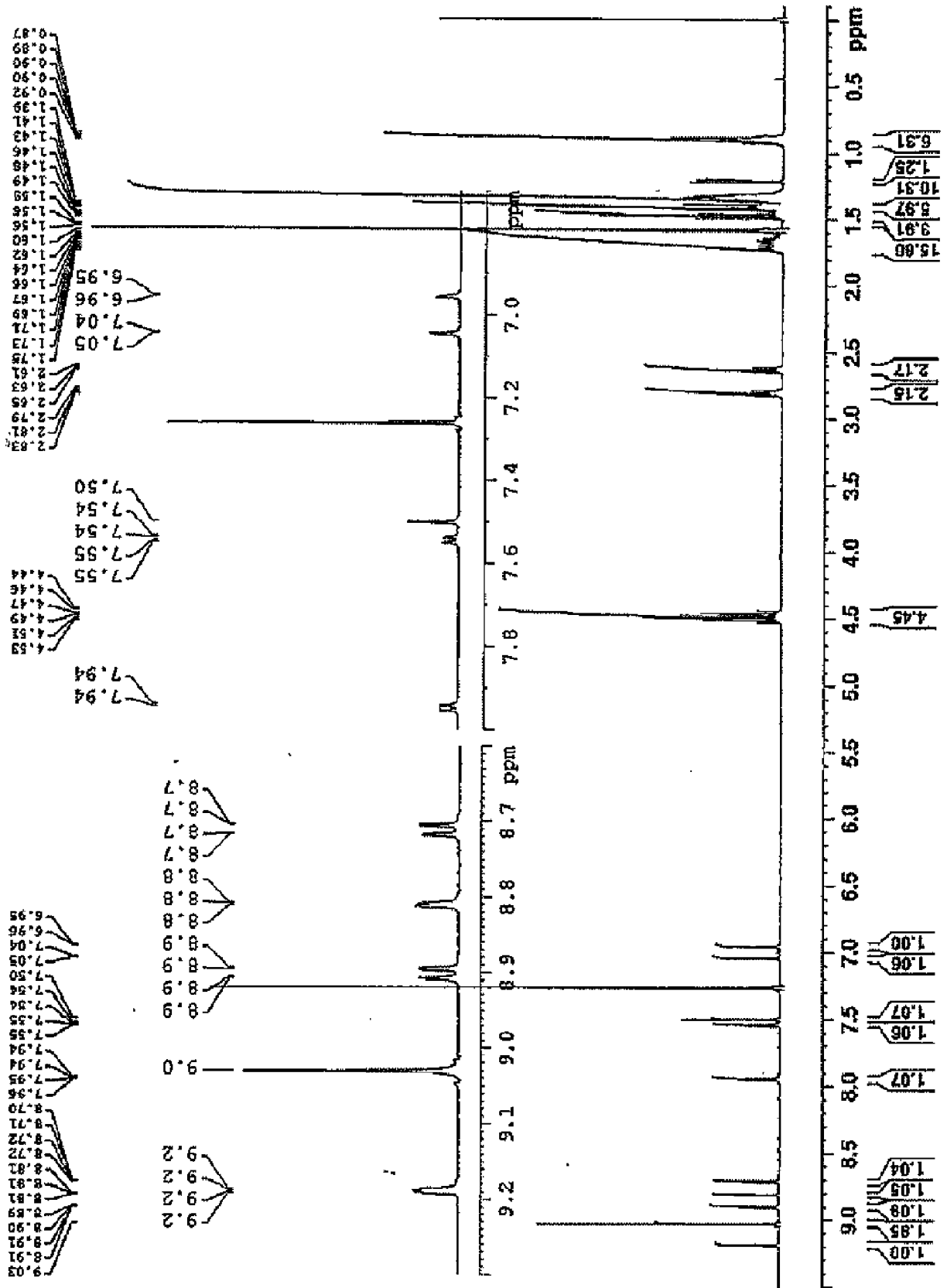
[図3]



[4]



[9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/068977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/20(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i,
C07D495/14(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i,
C09B67/44(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, C07D409/14, C07D495/04, C07D495/14, C07D519/00, C09B57/10,
C09B67/44

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 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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	JP 2012-36237 A (Fujifilm Corp.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraphs [0089], [0041]; table 3 (Family: none)	16 1-15
A	JP 2012-146632 A (Sony Corp.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text & WO 2012/086663 A1	1-16
A	WO 2012/017872 A1 (Fujifilm Corp.), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text & TW 201211165 A	1-16

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 22 July 2015 (22.07.15)	Date of mailing of the international search report 04 August 2015 (04.08.15)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i, C07D409/14(2006.01)i, C07D495/04(2006.01)i, C07D495/14(2006.01)i, C07D519/00(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/44(2006.01)i</p>																		
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H01G9/20, C07D409/14, C07D495/04, C07D495/14, C07D519/00, C09B57/10, C09B67/44</p>																		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																	
日本国公開実用新案公報	1971-2015年																	
日本国実用新案登録公報	1996-2015年																	
日本国登録実用新案公報	1994-2015年																	
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width: 70%;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="width: 20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-36237 A (富士フイルム株式会社) 2012. 02. 23, 【特許請求の範囲】、【0089】、【0041】、【表3】</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>(ファミリーなし)</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-146632 A (ソニー株式会社) 2012. 08. 02, 全文 & WO 2012/086663 A1</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2012/017872 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 02. 09, 全文 & TW 201211165 A</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2012-36237 A (富士フイルム株式会社) 2012. 02. 23, 【特許請求の範囲】、【0089】、【0041】、【表3】	16	A	(ファミリーなし)	1-15	A	JP 2012-146632 A (ソニー株式会社) 2012. 08. 02, 全文 & WO 2012/086663 A1	1-16	A	WO 2012/017872 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 02. 09, 全文 & TW 201211165 A	1-16
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	JP 2012-36237 A (富士フイルム株式会社) 2012. 02. 23, 【特許請求の範囲】、【0089】、【0041】、【表3】	16																
A	(ファミリーなし)	1-15																
A	JP 2012-146632 A (ソニー株式会社) 2012. 08. 02, 全文 & WO 2012/086663 A1	1-16																
A	WO 2012/017872 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 02. 09, 全文 & TW 201211165 A	1-16																
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。																
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>																
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align: center;">2 2 . 0 7 . 2 0 1 5</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align: center;">0 4 . 0 8 . 2 0 1 5</p>																
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align: center;">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</p>		<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 60%;">特許庁審査官 (権限のある職員)</td> <td style="width: 10%;">4 X</td> <td style="width: 30%;">4 4 2 8</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center;">石井 徹</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td>3477</td> </tr> </table>		特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	4 4 2 8	石井 徹			電話番号 03-3581-1101	内線	3477						
特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	4 4 2 8																
石井 徹																		
電話番号 03-3581-1101	内線	3477																