

(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
2018年8月23日(23.08.2018)



(10) 国際公開番号

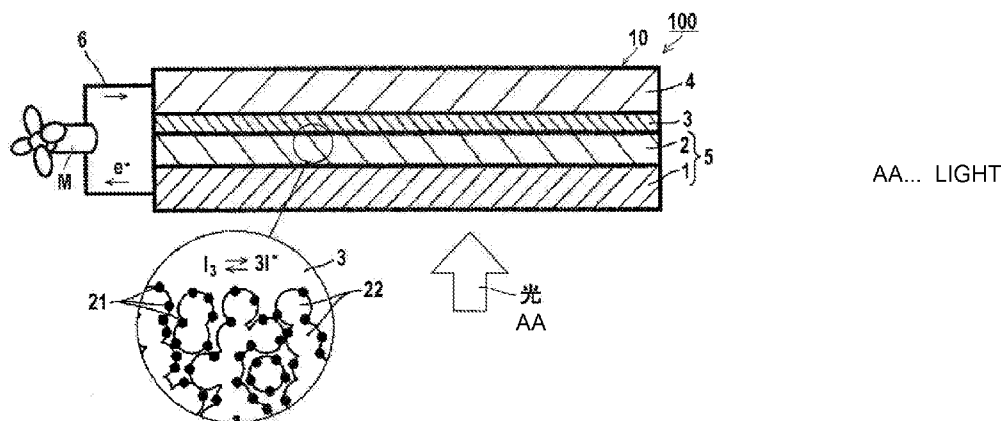
WO 2018/150760 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) *C09B 67/20* (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/000146
- (22) 国際出願日: 2018年1月9日(09.01.2018)
- (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 2017-027494 2017年2月17日(17.02.2017) 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2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲濱▼田 和博 (HAMADA 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). 佐々木 晃逸 (SASAKI Koitsu); 〒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 Kosuke); 〒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: 中島 順子, 外 (NAKASHIMA Junko et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F T P M O 棟6F Kanagawa (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,

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, METAL COMPLEX DYE, DYE COMPOSITION, AND OXIDE SEMICONDUCTOR ELECTRODE

(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、色素組成物及び酸化物半導体電極

〔図1〕



(57) Abstract: Provided are: a photoelectric conversion element and a dye-sensitized solar cell having exceptional photoelectric conversion efficiency, external quantum efficiency in long-wavelength light, and heat durability; and a metal complex dye, a dye composition, and an oxide semiconductor electrode. The photoelectric conversion element has an electroconductive support body, a photoreceptor layer containing an electrolyte, a charge transfer layer containing an electrolyte, and a counter electrode. The photoreceptor layer has semiconductor microparticles carrying a metal complex dye represented by a specific formula.

(57) 要約: 光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性に優れた光電変換素子及び色素増感太陽電池、並びに、金属錯体色素、色素組成物及び酸化物半導体電極を提供する。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、対極とを有し、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。

CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

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、色素組成物及び酸化物半導体電極

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、色素組成物及び酸化物半導体電極に関する。

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、有機顔料若しくは色素を用いた方式、又は、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。その中でも、シリコン系太陽電池は古くから研究開発が進められ、各国の政策的な配慮もあって普及が進んでいる。しかし、シリコンは無機材料であり、スループット及び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 G r a e t z e l 等の研究成果である。彼らは、ポーラス酸化チタン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、N 3、N 7 1 9、N 7 4 9（ブラックダイともいう）、Z 9 0 7 及び J 2 と呼ばれる色素等が開発されている。

また、これらの金属錯体色素以外にも、各種の金属錯体色素が研究されている。

例えば、特許文献1には、2つのピリジン環それぞれが4-ジアルキルアミノスチリル骨格若しくは4-ジフェニルアミノスチリル骨格を持つビピリジン配位子と、4, 4'-ジカルボキシビピリジン配位子と、2つのイソチオシアネート配位子とを有する色素（D-1～D-3等）が記載されている。また、特許文献2には、2つのピリジン環それぞれが4-ジフェニルアミノスチリル骨格を持つビピリジン配位子若しくは4-ジ（4-ジ（n-ブチル）アミノフェニル）アミノスチリル骨格と、4, 4'-ジカルボキシビピリジン配位子と、金属イオンに対してトランス位置に結合した2つのイソチオシアネート配位子とを有する色素（化合物番号21、56等）が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4874454号公報

特許文献2：特開2008-021496号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 光電変換素子及び色素増感太陽電池に求められる性能は高くなってきており、光電変換効率はもちろん、室温を超える高温環境においても初期の変換効率を安定して維持するという耐熱耐久性についても、更なる向上が望まれている。これだけではなく、光電変換素子に入射した光を有効に利用する観点から、700nmよりも長い波長の光を照射したときの外部量子効率の向上も望まれている。

[0007] 本発明は、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性に優れた光電変換素子及び色素増感太陽電池、並びに、これらに用いられる、金属錯体色素、色素組成物及び酸化物半導体電極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

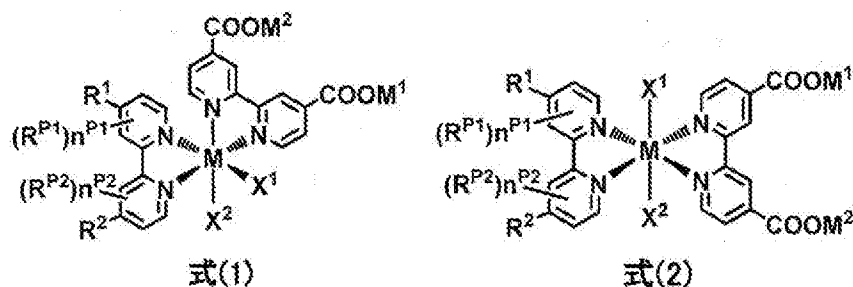
[0008] 本発明者らは、環構成窒素原子に対して4位の環構成炭素原子に特定の置換基を有するピリジン環2つが結合してなるビピリジン配位子と、カルボキシ基若しくはその塩を有するピリジン環2つが結合してなるビピリジン配位子と、2つの単座配位子とを有する金属錯体色素について、6配位錯体構造についての幾何異性体同士を組み合わせると、光電変換効率だけではなく、長波長光における外部量子効率も耐熱耐久性も改善できることを見出した。更なる検討を進めたところ、上記金属錯体色素の中でも、上記環構成炭素原子に置換基としてジ（ヘテロ）アリールアミノフェニル基を含む基を導入し、かつ2つの単座配位子についてトランス構造とした金属錯体色素を、単独で用いても、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性のいずれも改善できることを見出した。本発明はこれらの知見に基づき、更に検討を重ね、完成されるに至ったものである。

[0009] 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と、下記式（2）で表される金属錯体色素とが担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

[化1]



式中、Mは金属イオンを示す。

R¹及びR²は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

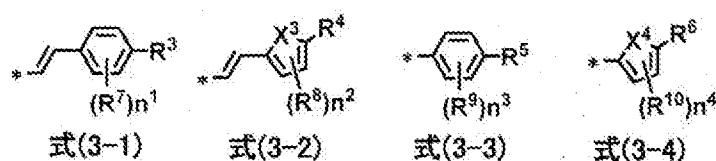
R^{P1} 及び R^{P2} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{P1} 及び n^{P2} は各々独立に0～3の整数である。

X^1 及び X^2 は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^1 及び M^2 は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[0010] <2> R^1 及び R^2 が、各々独立に、下記式(3-1)～(3-4)のいずれかで表される<1>に記載の光電変換素子。

[化2]



式中、 $R^3 \sim R^6$ は、各々独立に、水素原子、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、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

$R^7 \sim R^{10}$ は、各々独立に、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、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^1 及び n^3 は各々独立に0～4の整数であり、 n^2 及び n^4 は各々独立に0～2の整数である。

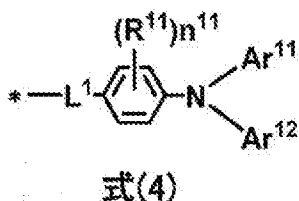
X^3 及び X^4 は、各々独立に、硫黄原子又は酸素原子を示す。

*は式(1)及び式(2)中のピリジン環との結合部を示す。

[0011] <3> X^1 及び X^2 が、各々独立に、イソチオシアネート基又はチオシアネート基を示す<1>又は<2>に記載の光電変換素子。

[0012] <4> R^1 及び R^2 が、各々独立に、下記式(4)で表される<1>～<3>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[化3]



式中、 L^1 は単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてアルキル基を有する場合、アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、このアルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4の整数である。

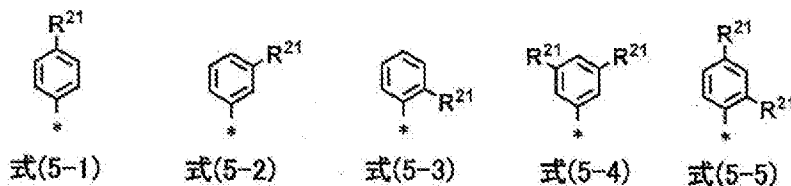
*は式(1)及び式(2)中のピリジン環との結合部を示す。

<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[0013] <5> Ar^{11} 及び Ar^{12} が、各々独立に、下記式(5-1)～式(5-5)のいずれかで表される<4>に記載の光電変換素子。

[化4]



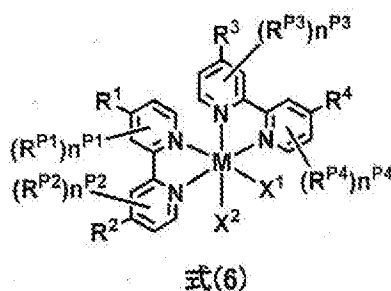
式(5-1)～式(5-3)中、 R^{21} は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示す。

式(5-1)～式(5-3)中、 R^{21} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示し、 R^{21} の少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示す。

ただし、 L^1 がエテニレン基である場合、アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。 $*$ は式(4)中の窒素原子との結合部を示す。

[0014] <6>半導体微粒子が、下記式(6)で表される金属錯体色素を担持している<1>～<5>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

[化5]



式中、Mは金属イオンを示す。

$R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

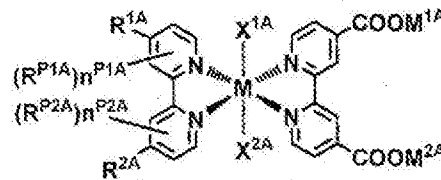
$R^{P1} \sim R^{P4}$ は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 $n^{P1} \sim n^{P4}$ は各々独立に0～3の整数である。

X^1 及び X^2 は各々独立に単座配位子を示す。

[0015] <7> 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 (2A) 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。

[化6]



式(2A)

式 (2A) 中、M は金属イオンを示す。

R^{1A} 及び R^{2A} は、各々独立に、下記式 (4) で表される基を示す。

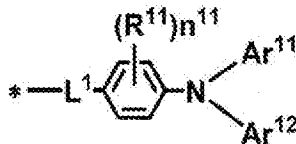
R^{P1A} 及び R^{P2A} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

n^{P1A} 及び n^{P2A} は各々独立に 0 ~ 3 の整数である。

X^{1A} 及び X^{2A} は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^{1A} 及び M^{2A} は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[化7]



式(4)

式 (4) 中、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも 1 つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも 1 つ有するヘテ

ロアリール基を示す。

ただし、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてアルキル基を有する場合、アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、このアルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4の整数である。

*は式(2A)中のピリジン環との結合部を示す。

<置換基群 S_{Ar} >

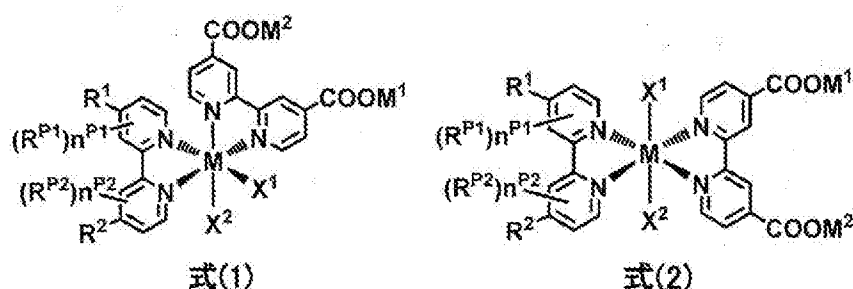
アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[0016] <8>導電性支持体及び半導体微粒子の少なくとも一方の表面に金属酸化物被膜を有する<1>～<7>のいずれか1つに記載の光電変換素子。

<9>上記<1>～<8>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。

[0017] <10>式(1)で表される金属錯体色素と、下記式(2)で表される金属錯体色素とを含有する色素組成物。

[化8]



式中、Mは金属イオンを示す。

R^1 及び R^2 は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

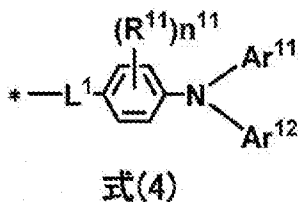
R^{P1} 及び R^{P2} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{P1} 及び n^{P2} は各々独立に 0～3 の整数である。

X^1 及び X^2 は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^1 及び M^2 は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[0018] <11> R^1 及び R^2 が、各々独立に、下記式 (4) で表される <10> に記載の色素組成物。

[化9]



式中、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも 1 つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも 1 つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてアルキル基を有する場合、アルキル基は炭素数 3 以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、このアルキルアミノ基中の少なくとも 1 つのアルキル基は、炭素数 5 以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4 の整数で

ある。

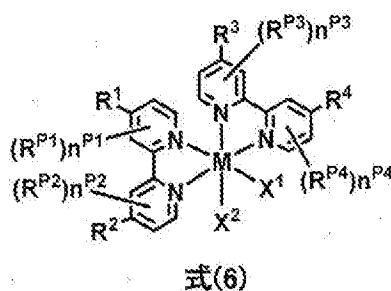
*は式(1)及び式(2)中のピリジン環との結合部を示す。

<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[0019] <12>下記式(6)で表される金属錯体色素を含有する<10>又は<11>に記載の色素組成物。

[化10]



式中、Mは金属イオンを示す。

$R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

$R^{P1} \sim R^{P4}$ は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 $n^{P1} \sim n^{P4}$ は各々独立に0～3の整数である。

X^1 及び X^2 は各々独立に単座配位子を示す。

[0020] <13>式(1)で表される金属錯体色素及び式(2)で表される金属錯体色素が有する M^1 及び M^2 の総モル量のうち、金属カチオン及び非金属カチオンを合計で0.000001～1.5モル含有する<10>～<12>のいずれか1つに記載の色素組成物。

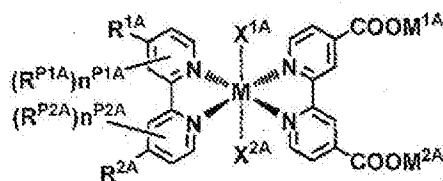
<14>溶媒を含有する<10>～<13>のいずれか1つに記載の色素組成物。

<15>上記<10>～<14>のいずれか1つに記載の色素組成物を含む

酸化物半導体電極。

[0021] <16>下記式(2A)で表される金属錯体色素。

[化11]



式(2A)

式(2A)中、Mは金属イオンを示す。

R^{1A}及びR^{2A}は、各々独立に、下記式(4)で表される基を示す。

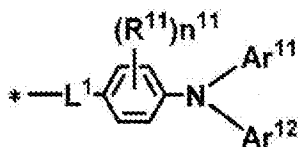
R^{P1A}及びR^{P2A}は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

n^{P1A}及びn^{P2A}は各々独立に0～3の整数である。

X^{1A}及びX^{2A}は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^{1A}及びM^{2A}は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[化12]



式(4)

式(4)中、L¹は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar¹¹及びAr¹²は、各々独立に、下記置換基群S_{Ar}から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群S_{Ar}から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、L¹がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてアルキル基を有する場合、アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アル

キル基である。また、 L^1 がエテニレン基であり、アリール基が置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、このアルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4の整数である。

*は式(2A)中のピリジン環との結合部を示す。

<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[0022] 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型及び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。

特定の符号若しくは式で表示された置換基、連結基若しくは配位子等(以下、置換基等という)が複数あるとき、又は、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。また、特段の断りがない限り、環、例えば脂環、芳香族環、ヘテロ環は更に縮環して縮合環を形成していてもよい。

[0023] 本明細書において、化合物(錯体及び色素を含む)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、本発明の効果を損なわない範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。更に、置換又は無置換を明記していない化合物については、本発明の効果を損なわない範囲で、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、連結基及び配位子についても同様である。

[0024] 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及び上限値として含む範囲を意味する。

発明の効果

[0025] 本発明は、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性に優れた光電変換素子及び色素増感太陽電池を提供できる。また、本発明は、上述の優れた特性を示す光電変換素子及び色素増感太陽電池に好適に用いられる、金属錯体色素、色素組成物及び酸化物半導体電極を提供できる。

図面の簡単な説明

[0026] [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。

発明を実施するための形態

[0027] [光電変換素子及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。

[0028] 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と式（2）で表される金属錯体色素とを組み合わせ、又は、後述する式（2A）で表される金属錯体色素を、それぞれ、担持している。

本発明において、金属錯体色素というときは、特段の断りがない限り、半導体微粒子に担持される色素を意味する。具体的には、式（1）で表される金属錯体色素、式（2）で表される金属錯体色素又は式（2A）で表される金属錯体色素のいずれか、又は、これら2種以上の組み合わせを意味する。

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、半導体微粒子の表面に吸着した金属錯体色素と会合若しくは相互作用する態様、及び、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む。

[0029] 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、後述する電荷移動体層が有する電解質と同義であり、好ましいものも同じである。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。

[0030] 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。

[0031] 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及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。

[0032] 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、及び、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、感光体層2は、半導体微粒子22に金属錯体色素が吸着されており、酸化物半導体電極ともいう。また、受光電極5は、導電性支持体1及び感光体層2を有し、作用電極として機能する。

[0033] 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

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、更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、この酸化体が還元される。このような、上記金属錯体色素の励起及び電子移動のサイクルを繰り返すことにより、システム 100 が太陽電池として機能する。

[0034] 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 及び感光体層 42 の構成、及び、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。この感光体層 42 は、少なくとも感光体層 42 を形成する半導体微粒子に金属錯体色素が吸着されており、酸化物半導体電極ともいう。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。

[0035] 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。

[0036] 本発明の光電変換素子及び色素増感太陽電池は、（擬似）太陽光の照射下においても、蛍光灯等の照明装置からの人工光の照射下においても、優れた光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性を示す。特に、本発明の光電変換素子及び色素増感太陽電池は、後述するように長波長領域の光吸収能が高くなること等により、長波長領域の光を含む（擬似）太陽

光の照射下において、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性の高い向上効果を示す。

[0037] 本発明の光電変換素子及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。

[0038] 本発明において、光電変換素子又は色素増感太陽電池に用いられる材料及び各部材は通常の方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。

[0039] <金属錯体色素>

本発明の光電変換素子ないしは色素増感太陽電池は、下記の色素吸着態様で金属錯体色素が半導体微粒子に吸着されている。

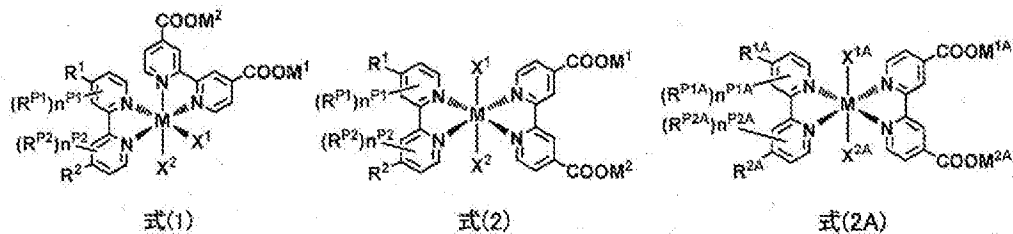
第1の色素吸着態様として、下記式(1)で表される金属錯体色素(以下、金属錯体色素(1)ということがある。)と、下記式(2)で表される金属錯体色素(以下、金属錯体色素(2)ということがある。)との組み合わせであり、好ましくは、金属錯体色素(1)と、金属錯体色素(2)と、後述する、式(6)で表される金属錯体色素(以下、金属錯体色素(6)ということがある。)との組み合わせである。この色素吸着態様においては、金属錯体色素(2)を、その好ましい態様である金属錯体色素(2A)とすることもできる。

第2の色素吸着態様として、下記式(2A)で表される金属錯体色素(以下、金属錯体色素(2A)ということがある。)である。この色素吸着態様においては、金属錯体色素(2A)と金属錯体色素(1)又は金属錯体色素

(6) とを併用することもできるが、この場合、上記第 1 の色素吸着態様に分類する。また、第 2 の色素吸着態様においては、金属錯体色素 (2) のうち金属錯体色素 (2A) 以外のものを併用することもできる。

上記各色素吸着態様においては、上記金属錯体色素以外の金属錯体色素を更に組み合わせて用いてもよい。

[0040] [化13]



[0041] 各式における符号の詳細は後述する。

[0042] 上記金属錯体色素 (1) は、上記のように、6 配位錯体構造についての幾何異性体の 1 つであって、2 つの単座配位子 X¹ 及び X² が隣り合って配位したシス体である。

上記金属錯体色素 (2) 及び (2A) は、6 配位錯体構造についての幾何異性体の別の 1 つであって、2 つの単座配位子 X¹ 及び X² が背中合わせの方向 (一直線上) に (トランス位置に) 配位したトランス体である。

本発明において、金属錯体色素 (1)、(2) 及び (2A) は、それぞれ、光学異性体、6 配位錯体構造についての幾何異性体以外の幾何異性体、結合異性体又はイオン化異性体等の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。

[0043] 上記のように、金属錯体色素 (1) と金属錯体色素 (2) とは、6 配位錯体構造において、単座配位子についての幾何異性体の関係にある。このような関係にある、金属錯体色素 (1) と金属錯体色素 (2) とを組み合わせると、光電変換素子及び色素増感太陽電池に上記優れた性能を付与できる理由の詳細についてはまだ定かではないが次のように考えられる。

光電変換素子ないしは色素増感太陽電池において、金属錯体色素 (1) と金属錯体色素 (2) とが吸着していると、金属錯体色素 (1) を単独で用い

た場合に対して、金属錯体色素の会合が効果的に防止され、かつ長波長領域の光吸収能が高くなる。これにより、光電変換効率及び長波長光における外部量子効率のいずれもが更に向上すると考えられる。しかも、半導体微粒子へのこれら金属錯体色素の吸着状態が、金属錯体色素（１）を単独で用いたときの吸着状態から変化すると考えられ、これによって、耐熱耐久性も向上する。

更に、金属錯体色素（１）及び金属錯体色素（２）に金属錯体色素（６）を組み合わせると、金属錯体色素同士の会合が効果的に抑制され、より安定な状態で半導体微粒子へ吸着すると考えられる。これにより、光電変換効率及び外部量子効率の向上を維持しつつ、耐熱耐久性の向上効果が更に高くなる。

[0044] 一方、金属錯体色素（２Ａ）を用いた場合に、光電変換素子及び色素増感太陽電池に上記優れた性能を付与できる理由の詳細についてはまだ定かではないが次のように考えられる。すなわち、トランス体の金属錯体色素（２Ａ）は、対応するシス体の金属錯体色素（１）に比べて吸収する光の波長が長波長化するため、「長波長領域の外部量子効率」が向上する。また、金属錯体色素（２Ａ）は、同一の配位子を有するシス体に対して、上記長波長化による、最低空軌道（LUMO）の電位（エネルギー準位）への影響は小さく、シス体同等以上の「光電変換効率」を示す。更に、金属錯体色素（２Ａ）が芳香族アミノフェニル基を有すると、金属錯体色素（２Ａ）の長波長側の吸光係数が大幅に増加し、「長波長領域の外部量子効率」が向上する効果が顕著になる。

[0045] 金属錯体色素（１）、（２）及び（２Ａ）等を組み合わせる場合、各式において同一の符号で示される構造要素（金属錯体色素を形成する置換基、原子、カチオンないしは配位子等）は、併用される金属錯体色素間において、それぞれ、同じであっても異なってもよく、同じであることが好ましい。例えば、置換基 R^1 に着目すると、金属錯体色素（１）の R^1 と、金属錯体色素（２）の R^1 とが同一であっても異なってもよい。この点は、

置換基 R^1 が後述する式 (3-1) 又は式 (4) 等で表される構造を有していても同じである。

また、上記点は、後述する金属錯体色素 (6) を併用する場合についても、併用される金属錯体色素間において、同じである。更に、金属錯体色素 (6) において、2つのビピリジン配位子は、同一でも異なってもよく、同一であることが好ましい。

[0046] 金属錯体色素 (1)、(2) 及び (2A) は、それぞれ、 $-COOM^1$ 及び $-COOM^2$ 以外に酸性基又はその塩を有していないことが好ましい。また、金属錯体色素 (6) は、酸性基又はその塩を有していないことが好ましい。特に、金属錯体色素 (1)、(2) 及び (2A) それぞれにおいて、 R^1 及び R^2 を有するビピリジン配位子は酸性基又はその塩を有さないことが好ましい。

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、 pK_a が 11 以下の置換基をいう。酸性基の pK_a は、J. Phys. Chem. A 2011, 115, p. 6641-6645 に記載の「SMD/M05-2X/6-31G*」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 ($-COOH$)、ホスホニル基 ($-PO(OH)_2$)、ホスホリル基 ($-O-PO(OH)_2$)、スルホ基 ($-SO_3H$)、ホウ酸基、(フェノール性) 水酸基、(フェノール性) チオール基 (メルカプト基) 又はスルホンアミド基等が挙げられる。

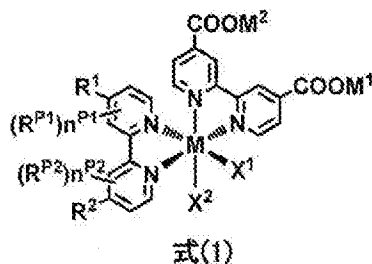
酸性基の塩としては、金属塩でも非金属塩でもよい。酸性基が塩となる時の対イオンとしては、特に限定されず、 M^1 及び M^2 として採りうる金属カチオン又は非金属カチオンが挙げられる。

[0047] 式 (1) で表される金属錯体色素

この金属錯体色素 (1) は、下記式 (1) で表される。

[0048]

[化14]



[0049] 上記式(1)において、Mは、金属イオンを示し、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及び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+} 又は Fe^{2+} が好ましく、 Os^{2+} 又は Ru^{2+} がより好ましく、中でも 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。

[0050] R^1 及び R^2 は、それぞれ、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。 R^1 及び R^2 は、それぞれ、アルケニル基、アリール基又はヘテロアリール基が好ましく、アルケニル基又はアリール基がより好ましく、アルケニル基が更に好ましい。

[0051] R^1 及び R^2 として採りうるアルケニル基としては、特に限定されず、例えば、後述する置換基群Tにおけるアルケニル基が挙げられる。中でも、エテニル基が好ましい。

R^1 及び R^2 として採りうるアルキニル基としては、特に限定されず、例えば、後述する置換基群Tにおけるアルキニル基が挙げられる。中でも、エチニル基が好ましい。

[0052] R^1 及び R^2 として採りうるアリール基としては、単環の芳香族炭化水素環基、及び、単環の炭化水素環が2個以上縮合してなる、芳香族性を示す環基(縮合多環芳香族炭化水素環基)を含む。単環の炭化水素環は、単環の芳香

族炭化水素環と、シクロペンタジエン等の芳香族性を示さない炭化水素環とを含む。

アリール基としては、単環の芳香族炭化水素環基が好ましい。

単環の芳香族炭化水素環基としては、特に限定されず、ベンゼン環基が好ましい。

縮合多環芳香族炭化水素環基としては、特に限定されず、ベンゼン環及びシクロペンタジエン環から選択される少なくとも2個の環が縮合してなる基が好ましい。縮合多環芳香族炭化水素環基において、縮合する炭化水素環の環員数は、特に限定されず、4～8員が好ましく、5員又は6員がより好ましい。また、縮合する炭化水素環の数は、特に限定されず、2～5個であることが好ましく、2～3個であることがより好ましく、2個であることが更に好ましい。縮合多環芳香族炭化水素環基としては、例えば、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、トリフェニレン環、クリセン環、ピセン環、ピレン環、フルオレン環又はアズレン環の各基が挙げられる。

R¹及びR²として採りうるアリール基の環構成原子数は、特に限定されないが、6～30が好ましく、6～10がより好ましく、6が更に好ましい。

[0053] 本発明において、縮合多環芳香族炭化水素環基が、(単環の)芳香族炭化水素環と他の基とを組み合わせることでなる基と解釈できる場合であっても、このように解釈せず、縮合多環芳香族炭化水素環と解釈する。例えば、フルオレン環は、メチル基及びフェニル基を置換基として有するベンゼン環であって、2つの置換基が互いに結合してベンゼン環と共に縮合環を形成してなる環と解釈できるが、本発明においては、このように解釈しない。この点は、後述する縮合多環芳香族ヘテロ環基についても同様である。

[0054] R¹及びR²として採りうるヘテロアリール基は、単環の芳香族ヘテロ環基、及び、ヘテロ環を含む複数の単環(芳香族性を示さないものを含む。)が縮合してなる、芳香族性を示す環基(縮合多環芳香族ヘテロ環基)を含む。縮合多環芳香族ヘテロ環基を形成する単環は、単環の芳香族ヘテロ環及び単環の炭化水素環等を含む。単環の炭化水素環は、上記アリール基における単

環の炭化水素環と同義である。

ヘテロアリール基としては、単環の芳香族ヘテロ環基が好ましい。

単環の芳香族ヘテロ環基としては、特に限定されず、炭素原子と少なくとも1つのヘテロ原子（例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子、ケイ素原子、セレン原子又はリン原子）とを環構成原子とする芳香族ヘテロ環基が好ましい。単環の芳香族ヘテロ環基としては、特に限定されず、5員環又は6員環の基が好ましい。

単環の芳香族ヘテロ環基としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、セレノフェン環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、トリアゾール環、シロール環、ホスホール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環又はテトラジン環の各基が挙げられ、チオフェン環又はフラン環の各基が好ましく、チオフェン環基がより好ましい。

[0055] 縮合多環芳香族ヘテロ環基としては、特に限定されず、単環の芳香族ヘテロ環基で式(1)中のピリジン環に結合する環基が挙げられる。例えば、単環の芳香族ヘテロ環が複数縮合してなる環基、単環の芳香族ヘテロ環と単環の炭化水素環が複数縮合してなる環基等が挙げられる。縮合多環芳香族ヘテロ環基において、縮合する単環の環員数及び単環の数は、特に限定されず、縮合多環芳香族炭化水素環基において、縮合する炭化水素環の環員数及び炭化水素環の数と同義であり、好ましい範囲も同じである。

縮合多環芳香族ヘテロ環基としては、例えば、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、ベンゾイソチオフェン環、インダゾール環、インドール環、イソインドール環、インドリジン環、カルバゾール環（ジベンゾピロール環）、キノリン環、イソキノリン環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、チエノピリジン環、シラフルオレン環（ジベンゾシ

ロール環)、チエノチオフェン環、トリチオフェン環、シクロペンタジチオフェン環、シクロペンタジフラン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフェン環、ジチエノピロール環、ジチエノフラン環、ジチエノシロール環の各基が挙げられる。

R^1 及び R^2 として採りうるヘテロアリール基の環構成炭素原子数は、特に限定されず、0～24であることが好ましく、1～18であることがより好ましい。

[0056] R^1 及び R^2 は、それぞれ、置換基を有していてもいなくてもよいが、置換基を有していることが好ましい。置換基としては、特に限定されず、後述する置換基群 T から選ばれる基、又は、置換基群 T から選ばれる基を組み合わせる基が挙げられる。

置換基群 T から選ばれる基としては、特に限定されず、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基がより好ましい。

[0057] R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうるアルキル基としては、炭素数以外は、後述する置換基群 T におけるアルキル基と同義である。アルキル基のうち、直鎖アルキル基又は分岐アルキル基の炭素数は、1～30が好ましく、2～26がより好ましく、3～20が更に好ましく、3～12が特に好ましい。環状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が更に好ましく、6～20が特に好ましい。

R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうる、アリール基、ヘテロアリール基、アルケニル基及びアルキニル基としては、それぞれ、 R^1 及び R^2 として採り得る、対応する基と同義であり、好ましいものも同じである。

R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうるアルコキシ基及びアルキルチオ基のアルキル部分は上記置換基として採りうるアルキル基と同義

であり、好ましいものも同じである。

R¹及びR²が有していてもよい置換基として採りうるアリールオキシ基及びアリールチオ基は、それぞれ、芳香族炭化水素環オキシ基及び芳香族炭化水素環チオ基に加えて、ヘテロアリールオキシ基及びヘテロアリールチオ基を含む。アリールオキシ基及びアリールチオ基における芳香族炭化水素環基は、上記R¹及びR²として採りうるアリール基（単環の芳香族炭化水素環基及び縮合多環芳香族炭化水素環基）と同義である。また、アリールオキシ基及びアリールチオ基におけるヘテロアリール環基は、上記R¹及びR²として採りうるヘテロアリール基（単環の芳香族ヘテロ環基及び縮合多環芳香族ヘテロ環基）と同義である。アリールオキシ基及び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が更に好ましく、3～16が特に好ましい。

R¹及びR²が有していてもよい置換基として採りうるハロゲン原子としては、それぞれ、後述する置換基群Tにおける対応する基が挙げられ、好ましいものも同じである。

[0058] R¹及びR²が有していてもよい置換基として採りうるアミノ基は、無置換のアミノ基（-NH₂）の他に、アルキルアミノ基、アリールアミノ基又はヘテロアリールアミノ基を含む。

ここで、アルキルアミノ基は、N-アルキルアミノ基及びN,N-ジアルキルアミノ基を含む。アリールアミノ基は、N-アリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基及びN,N-ジアリールアミノ基を含む。アリールアミノ基は、窒素原子に結合するアリール基の少なくとも1つが置換基を有することが好ましく、2つのアリール基が同一又は異なる置換基を有することがより好ましい。アリール基が有する好ましい置換基の詳細（限定）及び置換位置等は後述する。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及びN,N-ジヘテロアリールアミノ基を含む。

アミノ基としては、N，N－ジアルキルアミノ基、N，N－ジアリールアミノ基又はN，N－ジヘテロアリールアミノ基が好ましく、N，N－ジアリールアミノ基がより好ましい。

アミノ基中の窒素原子が有するアルキル基、アリール基及びヘテロアリール基は、特に限定されず、 R^1 及び R^2 として採りうる、アルキル基、アリール基及びヘテロアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0059] アミノ基が窒素原子に結合するアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を合計で2個有する場合、これらの基は、直接又は連結基を介して、互いに結合していてもよい。このような連結基としては、特に限定されず、例えば、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^{NR}-$ 、 $-C(R^{NR})_2-$ 又は $-Si(R^{NR})_2-$ が挙げられる。ここで、 R^{NR} は、例えば、水素原子、又は、置換基群Tから選ばれる基が挙げられ、好ましくはアルキル基が挙げられる。

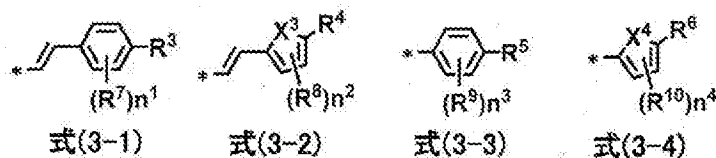
[0060] R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうる上記各基以外の置換基は、後述する置換基群Tにおける基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0061] R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうる上記組み合わせてなる基としては、置換基群Tから選ばれる基を組み合わせたものであれば特に限定されない。組み合わせてなる基としては、例えば、後述する式(3-1)～(3-4)で表される基、後述する式(4)で表される基、又は、ハロゲン原子で置換したアルキル基(ハロゲン化アルキル基)等が挙げられ、式(3-1)～(3-4)で表される基又は後述する式(4)で表される基が好ましい。なお、式(3-1)～(3-4)及び式(4)で表される基は、 R^1 又は R^2 を含む基として示されている。組み合わされる基の数は、2個以上であれば特に限定されず、2～16個が好ましく、2～8個がより好ましい。

[0062] R^1 及び R^2 は、それぞれ、上記置換基群Tから選ばれる基及び上記組み合わせてなる基の中でも、置換基群Tから選ばれる基を組み合わせてなる基を、置換基として有することが好ましい。

置換基を有する R^1 及び R^2 としては、それぞれ、下記式(3-1)～(3-4)のいずれかで表される基が好ましい。各式中の*は、上記式(1)及び式(2)におけるピリジン環との結合部を示す。

[0063] [化15]



[0064] 式(3-1)～(3-4)において、 $R^3 \sim R^6$ は、それぞれ、水素原子、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、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基又はアミノ基が好ましく、アミノ基がより好ましい。

$R^3 \sim R^6$ として採りうる上記各基は、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうる上述の基と同義であり、好ましいものも同じである。

$R^3 \sim R^6$ として採りうる上記各基は、それぞれ、上記の基単独であってもよく、 $R^3 \sim R^6$ として採りうる上記各基を組み合わせる基、又は、置換基群Tから選ばれる上記各基以外の基を組み合わせる基であってもよい。

[0065] 上記式(3-1)～(3-4)において、 $R^7 \sim R^{10}$ は、それぞれ、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、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。中でも、アルキル基又はアルコキシ基が好ましい。

$R^7 \sim R^{10}$ として採りうる上記各基は、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうる対応する基と同義であり、好ましいものも同じである。

$R^7 \sim R^{10}$ として採りうる上記各基は、それぞれ、更に置換基を有していてもよい。このような置換基としては、置換基群Tから選ばれる基が挙げられ、中でも、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基が好ましい。

[0066] 上記式(3-1)～(3-4)において、 n^1 及び n^3 は、それぞれ、0～

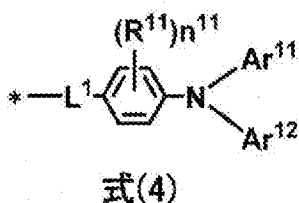
4の整数であり、0～2の整数が好ましく、0又は1がより好ましく、0が更に好ましい。

n^2 及び n^4 は、それぞれ、0～2の整数であり、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

[0067] 上記式(3-1)～(3-4)において、 X^3 及び X^4 は、それぞれ、硫黄原子又は酸素原子を示し、硫黄原子が好ましい。

[0068] R^1 及び R^2 は、それぞれ、下記式(4)で表される基が更に好ましい。式中の*は、上記式(1)及び式(2)におけるピリジン環との結合部を示す。

[0069] [化16]



[0070] 上記式(4)において、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示し、エテニレン基が好ましい。

[0071] Ar^{11} 及び Ar^{12} は、それぞれ、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基、若しくは、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

＜置換基群 S_{Ar} ＞

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[0072] Ar^{11} 及び Ar^{12} として採りうる(置換基で置換される前の)アリール基としては、特に限定されず、 R^1 及び R^2 として採りうるアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。ただし、 Ar^{11} 及び Ar^{12} として採りうるアリール基は縮環構造を有していないことが好ましい。

$A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ として採りうる（無置換の、又は、置換基で置換される前の）ヘテロアリール基としては、特に限定されず、 R^1 及び R^2 として採りうるヘテロアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。

$A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ は、中でも、上記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基が好ましく、上記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するフェニル基がより好ましい。

[0073] $A_{r^{11}}$ と $A_{r^{12}}$ は、互いに直接、又は連結基を介して、互いに結合していてもよい。連結基としては、特に限定されず、上記アミノ基で説明した通りである。本発明においては、 $A_{r^{11}}$ と $A_{r^{12}}$ は互いに結合していないことが好ましい。

[0074] 置換基群 S_{Ar} から選択された置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子が好ましく、アルキル基又はアルコキシ基であることがより好ましい。

[0075] 上記置換基群 S_{Ar} に含まれる上記各基は、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうる上記各基と同義であり、好ましいものも同じである。

ただし、 L^1 がエテニレン基であり、 $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ として採りうるアリール基（特にフェニル基）が置換基としてアルキル基を有する場合（ $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ がアルキルアリール基である場合）、このアルキルアリール基を形成するアルキル基は、炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。この直鎖アルキル基及び分岐アルキル基は、それぞれ、炭素数の下限が3であること以外は、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。上記分岐アルキル基の炭素数は4以上とすることが好ましい。

また、 L^1 がエテニレン基であり、 $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ として採りうるアリール基（特にフェニル基）が置換基としてモノアルキルアミノ基若しくはジアルキルアミノ基を有する場合（ $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ がモノアルキルアミノアリール基若しくはジアルキルアミノアリール基である場合）、このアルキルアミノ基を形成するアルキル基の少なくとも1つは、炭素数5以上の直鎖アル

キル基、又は、分岐アルキル基である。この直鎖アルキル基は、炭素数の下限が5であること以外は、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。分岐アルキル基は、 R^1 及び R^2 が有していてもよい置換基として採りうるアルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。

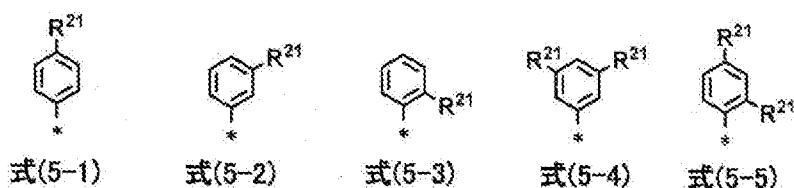
[0076] $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ が上記置換基を有する場合、置換基数は、特に限定されず、1～4つが好ましく、1つ又は2つが更に好ましい。複数の置換基を有する場合、これらの置換基は同じでも異なってもよい。

[0077] $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ が置換基を有する場合、置換基が置換する位置は、特に限定されない。例えば、 $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ として採りうるアリール基又はヘテロアリール基において、N原子に結合する環構成炭素原子に対して、2位（オルト位）、3位（メタ位）又は4位（パラ位）のいずれでもよく、3位又は4位が好ましい。2つの置換基等で置換される場合、置換位置は、2位及び4位、又は、2つとも3位が好ましい。

[0078] 上記置換基群 S_{Ar} に含まれる上記各基は、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、特に限定されないが、後述する置換基群Tから選ばれる基が挙げられる。

[0079] $A_{r^{11}}$ 及び $A_{r^{12}}$ として採りうる、置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基は、それぞれ、下記式（5-1）～式（5-5）のいずれかで表される基が好ましい。より好ましくは下記式（5-1）又は下記式（5-2）で表される基であり、更に好ましくは下記式（5-1）で表される基である。各式において、*は上記式（4）中の窒素原子との結合部を示す。

[0080] [化17]



[0081] 上記式（5-1）～式（5-3）において、 R^{21} は、アルキル基、アルコ

キシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示す。上記式（5-4）～式（5-5）において、 R^{21} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示し、 R^{21} の少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示す。

R^{21} として採りうる基としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子であることが好ましく、アルキル基又はアルコキシ基であることがより好ましい。

R^{21} として採りうる上記各基は、上記置換基群 S_{Ar} に含まれる対応する基と同義であり、好ましいものも同じである。ただし、 L^1 がエテニレン基である場合、アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。

式（5-4）及び式（5-5）において、2つの R^{21} は、同一でも異なってもよい。

[0082] 上記式（4）において、 R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。中でも、アルキル基又はアルコキシ基が好ましい。

R^{11} として採りうる上記各基は、 R^7 として採りうる基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0083] 上記式（4）において、 n^{11} は0～4の整数である。 n^{11} は n^1 と同義であり、好ましいものも同じである。

[0084] 上記式（1）において、 R^{P1} 及び R^{P2} は、それぞれ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。中でも、アルキル基、アルコキシ基、アリール基又はハロゲン原子が好ましく、アルキル基又はアリール基がより好ましい。

R^{P1} 及び R^{P2} として採りうる上記各基としては、それぞれ、後述する置換基群Tにおける対応する基が挙げられ、好ましいものも同じである。

R^{P1} 及び R^{P2} は、同一でも異なってもよい。

R^{P1} 及び R^{P2} として採りうる上記各基は、更に置換基を有していてもよい。更に有していてもよい置換基としては、特に限定されず、後述する置換基群Tから選ばれる置換基が好ましい。また、 R^{P1} 及び R^{P2} として採りうる上記各基は、上述の酸性基又はその塩を有していないことが好ましい。

[0085] 上記式(1)において、 n^{P1} 及び n^{P2} は、それぞれ、0～3の整数であり、0又は1であることが好ましく、0であることがより好ましい。

[0086] 上記式(1)において、 X^1 及び X^2 は、それぞれ、単座配位子を示す。

X^1 及び X^2 として採りうる単座配位子としては、特に限定されず、例えば、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、ジチオカルバメート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、チオシアネート基(—SCN、チオシアネートアニオン)、イソチオシアネート基(—NCS、イソチオシアネートアニオン)、イソセレノシアネート基、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、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれた基で配位する配位子(以下、単にXXX基という)、又は、ハロゲン原子、カルボニル、1, 3-ジケトン若しくはチオ尿素からなる配位子が挙げられる。

上記配位子が分子内にアルキル基、アルケニル基、アルキニル基又はアルキレン基等を含む場合、それらは直鎖状でも分岐状でもよく、置換されていても無置換でもよい。またアリール基、ヘテロ環基又はシクロアルキル基等を含む場合、それらは置換されていても無置換でもよく、単環でも縮環していてもよい。

[0087] 単座配位子としては、好ましくは、アシルオキシ基、アシルアミノオキシ基、ジチオカルバメート基、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、アリールチオ基、ハロゲン原子、1, 3-ジケトン又はチオ尿素であり、より好ましくは、ジチオカルバメート基、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、ハロゲン原子又は1, 3-ジケトンであり、更に好ましくは、ジチオカルバメート基、チオシアネート基、イソチオシアネート基又は1,

3-ジケトンであり、特に好ましくはイソチオシアネート基又はチオシアネート基であり、最も好ましくはイソチオシアネート基である。

[0088] X^1 及び X^2 は、同一であっても異なってもよい。

[0089] 上記式 (1) において、 M^1 及び M^2 は、それぞれ、プロトン（水素原子）、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。 M^1 及び M^2 は、光電変換効率、外部量子効率及び耐熱耐久性の向上の観点からは、非金属カチオンであることが好ましい。

[0090] M^1 及び M^2 として採りうる金属カチオンとしては、特に限定されず、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン又は金属錯体イオンが挙げられる。中でも、アルカリ金属イオン又はアルカリ土類金属イオンが好ましく、アルカリ金属イオンがより好ましく、リチウムイオン、ナトリウムイオン又はカリウムイオンであることが更に好ましく、ナトリウムイオン又はカリウムイオンであることが特に好ましい。

[0091] M^1 及び M^2 として採りうる非金属カチオンとしては、特に限定されず、無機若しくは有機のアンモニウムイオン（例えば、トリアルキルアンモニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオン等）、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）、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン、アミジニウムイオン又はグアニジニウムイオン等が挙げられる。

中でも、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若しくはテトラドデシルアンモニウムイオン等）、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン又はアミジニウムイオンであることが好ましく、有機のアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、イミダゾリウムイオン又はアミジニウムイオンであることがより好ましく、有機のアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン又はイミダゾリウムイオンであることが更に好ましく、有機のアンモニウムイオンであることが特に好ま

しい。

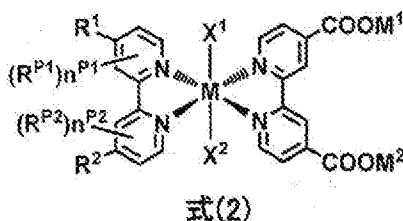
[0092] 金属錯体色素（１）において、 M^1 及び M^2 としてプロトン、金属カチオン及び非金属カチオンが混在する場合、 M^1 及び M^2 のいずれがプロトンであってもよい。

[0093] — 式（２）で表される金属錯体色素 —

この金属錯体色素（２）は、下記式（２）で表される。

金属錯体色素（２）は、上記のように、上記金属錯体色素（１）の、 X^1 及び X^2 についての幾何異性体であること以外は、金属錯体色素（１）と同じである。

[0094] [化18]



[0095] 上記式（２）において、 M 、 R^1 、 R^2 、 R^{P1} 、 R^{P2} 、 n^{P1} 、 n^{P2} 、 X^1 、 X^2 、 M^1 及び M^2 は、それぞれ、上記式（１）におけるものと同義であり、好ましいものも同じである。

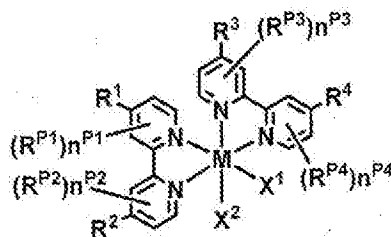
[0096] — 式（６）で表される金属錯体色素 —

この金属錯体色素（６）は、下記式（６）で表される。

金属錯体色素（６）は、下記に示すように、金属錯体色素（１）において、 $-COOM^1$ 及び $-COOM^2$ を有するビピリジン配位子に代えて、２つのピリジン環それぞれが置換基（ R^3 又は R^4 ）を有するビピリジン配位子を更に有する金属錯体色素（幾何異性は考慮しない）である。すなわち、金属錯体色素（６）は、幾何異性を考慮しなければ、２つのピリジン環それぞれが置換基（ $R^1 \sim R^4$ ）を有するビピリジン配位子を２つ有し、 $-COOM^1$ 及び $-COOM^2$ を有するビピリジン配位子を有さないこと以外は、金属錯体色素（１）と同じである。

[0097]

[化19]



式(6)

[0098] 上記式(6)において、M、R¹、R²、R^{P1}、R^{P2}、n^{P1}、n^{P2}、X¹及びX²は、上記式(1)におけるものと同義であり、好ましいものも同じである。また、R³及びR⁴は上記式(1)におけるR¹及びR²と同義であり、好ましいものも同じである。

R^{P3}及びR^{P4}は上記式(1)におけるR^{P1}と同義であり、好ましいものも同じである。また、n^{P3}及びn^{P4}は上記式(1)におけるn^{P1}と同義であり、好ましいものも同じである。

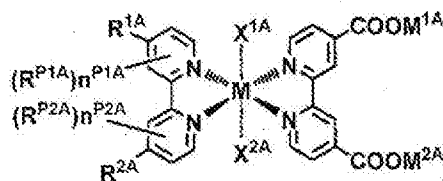
[0099] 本発明において、金属錯体色素(6)は、光学異性体、幾何異性体、結合異性体又はイオン化異性体等の異性体が存在する場合、これらの異性体のいずれであってもよく、またこれらの異性体の混合物であってもよい。例えば、金属錯体色素(6)は、6配位錯体構造についての幾何異性体を特に区別する必要はなく、シス体であってもトランス体であってもよく、また、これらの混合物であってもよい。

[0100] ー 式(2A)で表される金属錯体色素 ー

金属錯体色素(2A)は、上記第1及び第2の色素吸着態様に用いる金属錯体色素であり、下記式(2A)で表される。この金属錯体色素(2A)は、下記に示すように、R^{1A}及びR^{2A}がそれぞれ下記式(4)で表される基であること以外は、金属錯体色素(2)と同じである。すなわち、金属錯体色素(2A)は、金属錯体色素(2)のR¹及びR²を下記式(4)で表される基に限定した金属錯体色素であり、金属錯体色素(2)の一部を構成する。この金属錯体色素(2A)はX^{1A}及びX^{2A}についてのトランス体である。

[0101]

[化20]

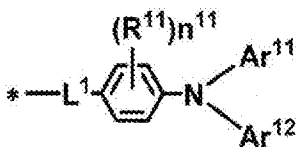


式(2A)

[0102] 上記式(2A)において、M、 R^{P1A} 、 R^{P2A} 、 n^{P1A} 、 n^{P2A} 、 X^{1A} 、 X^{2A} 、 M^{1A} 及び M^{2A} は、それぞれ、上記式(1)における、M、 R^{P1} 、 R^{P2} 、 n^{P1} 、 n^{P2} 、 X^1 、 X^2 、 M^1 及び M^2 と同義であり、好ましいものも同じである。

式(2A)において、 R^{1A} 及び R^{2A} は、それぞれ、下記式(4)で表される基であり、下記式(4)で表される基は金属錯体色素(1)において説明した上記基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0103] [化21]



式(4)

[0104] 式(4)において、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 L^1 、 R^{11} 及び n^{11} は、式(2)における R^1 及び R^2 として採りうる上記式(4)で表される基の、 Ar^{11} 、 Ar^{12} 、 L^1 、 R^{11} 及び n^{11} と同義であり、好ましいものも同じである。

式(4)において、*は、式(2A)中のピリジン環との結合部を示す。

[0105] — 金属錯体色素の物性 —

金属錯体色素(1)、金属錯体色素(2)、金属錯体色素(2A)及び金属錯体色素(6)において、溶液における極大吸収波長は、いずれも、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。

金属錯体色素(2)又は金属錯体色素(2A)を少なくとも含む色素組成

物は、吸収スペクトルが、例えば700nm以上の長波長領域まで広がる。

[0106] — 金属錯体色素の合成 —

金属錯体色素(1)は、例えば、特許文献1若しくは特許文献2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、又は、これらに準じた方法により、合成することができる。

金属錯体色素(2)、金属錯体色素(2A)及び金属錯体色素(6)は、それぞれ、金属錯体色素(1)の合成に際して得ることができる。金属錯体色素(1)の合成において、その合成条件(反応条件)等を変更することで、金属錯体色素(2)、金属錯体色素(2A)及び金属錯体色素(6)の生成量を変更できる。例えば、反応条件の中でも、 R^1 及び R^2 を有するビピリジン配位子と、 $-COOM^1$ 及び $-COOM^2$ を有するビピリジン配位子とを金属イオンに配位させる際(後述する実施例におけるエステル化合物の合成時)の加熱温度若しくは加熱時間又は使用する溶媒等を変更すると、金属錯体色素(2)、金属錯体色素(2A)又は金属錯体色素(6)の生成量を増加又は減少させることができる。反応条件を変更して得られる粗生成物(金属錯体色素の混合物)を、通常の方法、例えばシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより、単離、精製することによって、各金属錯体色素を得ることができる。

[0107] <置換基群T>

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。

更に、本明細書において、アルキル基を環状(シクロ)アルキル基と区別して記載している場合、アルキル基は、直鎖アルキル基及び分岐アルキル基を包含する意味で用いる。一方、アルキル基を環状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）、及び、特段の断りがない場合、アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基及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についても同様である。下記置換基群の説明においては、例えば、アルキル基とシクロアルキル基のように、直鎖又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。

[0108] 置換基群Tに含まれる基としては、下記の基、又は、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、より好ましくは1～12で、例えばメチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘプチル、1-エチルペンチル、ベンジル、2-エトキシエチル、1-カルボキシメチル又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、より好ましくは2～12で、例えば、ビニル、アリル又はオレイル）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12で、例えば、エチニル、ブチニル又はフェニルエチニル）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～20）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数5～20）、アリール基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェニル、1-ナフチル、4-メトキシフェニル、2-クロロフェニル、3-メチルフェニル、ジフルオロフェニル又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、硫黄原子若しくは窒素原子を有する5員環若しくは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及び脂肪族環を含む。芳香族ヘテロ環基（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-チエニル、2-フラニル、2-チアゾリル又は2-オキサゾリル）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12で、例えば、メトキ

シ、エトキシ、イソプロピルオキシ又はベンジルオキシ)、アルケニルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12)、アルキニルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12)、シクロアルキルオキシ基(好ましくは炭素数3~20)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6~26)、ヘテロ環オキシ基(ヘテロ環が芳香族環である場合、ヘテロアリールオキシ基という。好ましくは炭素数2~20)、

[0109] アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20)、シクロアルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数4~20)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数6~20)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20で、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アルキニルアミノ基、シクロアルキルアミノ基、シクロアルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基(ヘテロ環が芳香族環である場合、ヘテロアリールアミノ基という)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又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、シクロアルキル若しくはアリールのスルファモイル基が好ましい)、アシル基(好ましくは炭素数1~20)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20で、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールのカルバモイル基が好ましい)、

[0110] アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20)、スルホンアミド基(好ましくは炭素数0~20で、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールのスルホンアミド基が好ましい)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ又はベンジルチオ)、シクロアルキルチオ基(好ましくは炭素数3~20)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~26)、ヘテロ環チオ基(

ヘテロ環が芳香族環である場合、ヘテロアリールチオ基という。好ましくは炭素数 2 ～ 20)、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20)、

[0111] シリル基(好ましくは炭素数 1 ～ 20 で、アルキル、アリール、アルコキシ及びアリールオキシが置換したシリル基が好ましい)、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、アルコキシ及びアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましい)、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、臭素原子又はヨウ素原子)、カルボキシ基、スルホ基、ホスホニル基、ホスホリル基、あるいは、ホウ酸基が挙げられる。

[0112] 置換基群 T から選ばれる基は、より好ましくは酸性基若しくはその塩以外の基であり、更に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、シアノ基又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、アシルアミノ基又はシアノ基である。

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置換されていなくてもよい。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、置換されていても置換されていなくてもよい。

[0113] — 金属錯体色素の具体例 —

金属錯体色素(1)、金属錯体色素(2)、金属錯体色素(2A)及び金属錯体色素(6)の具体例を以下に示すが、本発明はこれらの金属錯体色素に限定されない。

下記具体例では、金属錯体色素(1)、金属錯体色素(2)及び金属錯体色素(2A)を、構造式(立体構造を考慮しない)により、まとめて、示す。したがって、下記金属錯体色素D-1には、金属錯体色素(1)と金属錯

体色素（２）とが含まれる。

下記具体例において、金属錯体色素を「D－n」で表記とする。ここで、nは金属錯体色素の通し番号である。

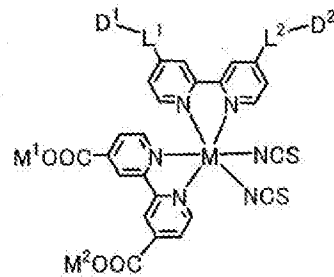
下記具体例において、Mは上記金属イオン（好ましくはRu²⁺）を示す。L¹及びL²欄の「＊」はD¹又はD²との結合部を表し、「＊＊」はピリジン環との結合部を表す。また、D¹欄及びD²欄の「＊」は、それぞれ、L¹又はL²との結合部を表す。更に、Meはメチルを示す。

金属錯体色素（６）の具体例は、下記構造式により明確に示さないが、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（２A）の下記具体例それぞれにおいて、－COOM¹及び－COOM²を有するビピリジン配位子を、－L¹－D¹及び－L²－D²を有するビピリジン配位子に代えた金属錯体色素であり、これにより、その具体例が示されるものとする。

[0114]

[化22]

金属錯体色素の構造式



D-n	L^1 及び L^2	D^1	D^2	M^1	M^2
D-1	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-2	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-3	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-4	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-5	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-6	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-7	$**CH=CH**$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+

[0115]

[化23]

D-8	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-9	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-10	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-11	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-12	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-13	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-14	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}
D-15	$^{**}\text{--CH=CH--}^{*}$			$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}	$\text{H}^{+}, \text{K}^{+}, \text{Na}^{+}$ 又は TBA^{+}

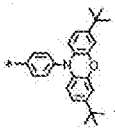
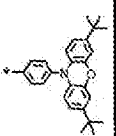
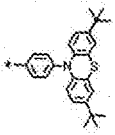
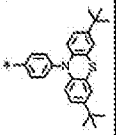
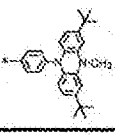
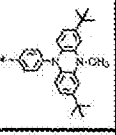
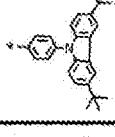
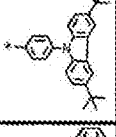
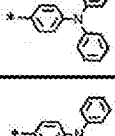
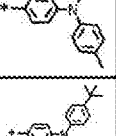
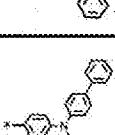
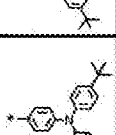
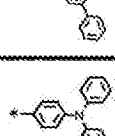
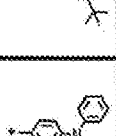
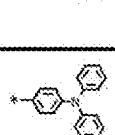
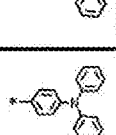
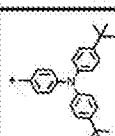
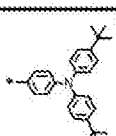
[0116]

[化24]

D-16	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-17	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-18	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-19	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-20	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-21	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-22	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-23	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+
D-24	$^{**}-CH=CH-^{**}$			H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+	H^+, K^+, Na^+ 又は TBA^+

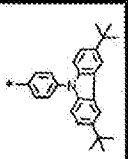
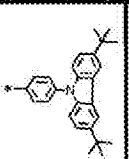
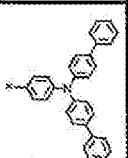
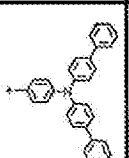
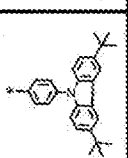
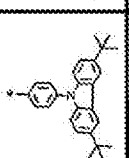
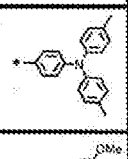
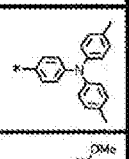
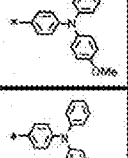
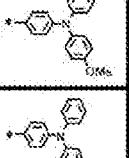
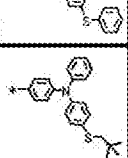
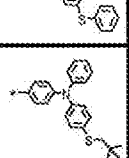
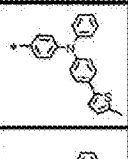
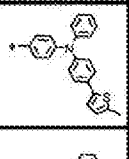
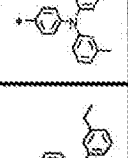
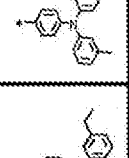
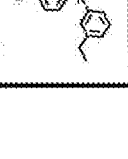
[0117]

[化25]

D-25	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-26	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-27	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-28	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-29	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-30	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-31	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-32	$^{**}\text{-CH}\equiv\text{CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-33	$^{**}\text{-CH}\equiv\text{CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-34	$^{**}\text{-CH}\equiv\text{CH-}^{**}$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+

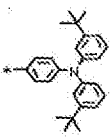
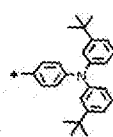
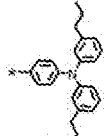
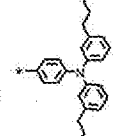
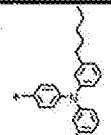
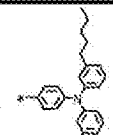
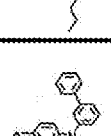
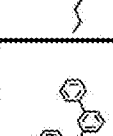
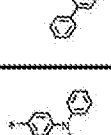
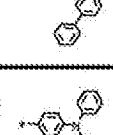
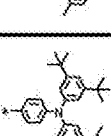
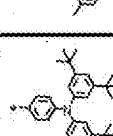
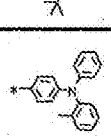
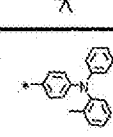
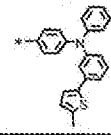
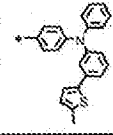
[0118]

[化26]

D-35	$**-\text{CH}\equiv\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-36	$**-\text{CH}\equiv\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-37	$**-\text{CH}\equiv\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-38	$**-\text{CH}\equiv\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-39	$**-\text{CH}\equiv\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-40	$**-\text{CH}=\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-41	$**-\text{CH}=\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-42	$**-\text{CH}=\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-43	$**-\text{CH}=\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-44	$**-\text{CH}=\text{CH}-*$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+

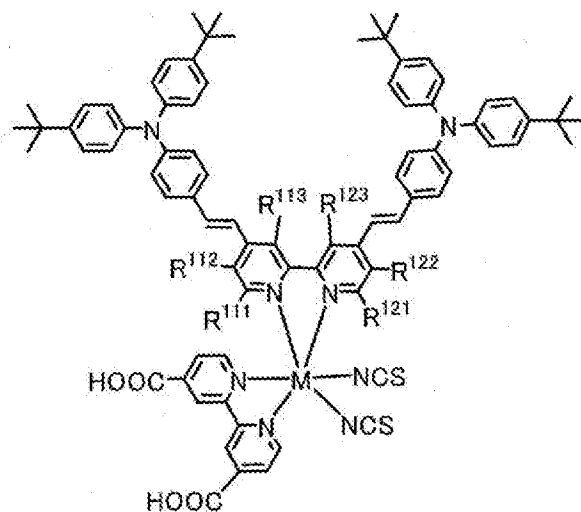
[0119]

[化27]

D-45	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-46	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-47	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-48	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-49	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-50	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-51	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+
D-52	$^{**}\text{-CH=CH-}^{**}$			$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+	$\text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+$ 又は TBA^+

[0120]

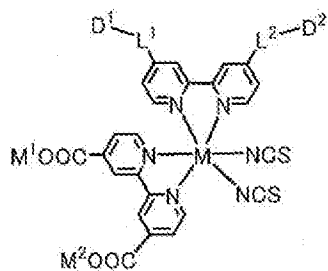
[化28]



金属錯 体色素	R ¹¹¹	R ¹¹²	R ¹¹³	R ¹²¹	R ¹²²	R ¹²³
D-53	H	Me	H	H	H	H
D-54	H	Ph	H	H	H	H
D-55	H	Me	H	H	Ph	H
D-56	H	Me	H	H	Me	H
D-57	H	OMe	H	H	OMe	H
D-58	H	Ph	H	H	Ph	H
D-59	H	SMe	H	H	SMe	H
D-60	H		H	H		H
D-61	H	NMe ₂	H	H	NMe ₂	H
D-62	H	F	H	H	F	H
D-63	H	F	H	H	F	H
D-64	F	H	H	F	H	H
D-65	F	F	H	F	F	H
D-66	F	H	F	F	H	F
D-67	H	Cl	H	H	Cl	H
D-68	H	Br	H	H	Br	H
D-69	H	I	H	H	I	H

[0121]

[化29]



D-n	L¹及びL²	D¹	D²	M¹	M²
D-70	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-71	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-72	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-73	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-74	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-75	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-76	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-77	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-78	**CH=CH**			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺
D-79	単結合			H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺	H⁺, K⁺, Na⁺ 又は TBA⁺

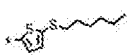
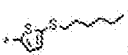
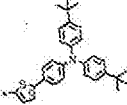
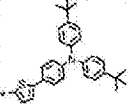
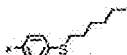
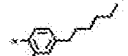
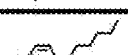
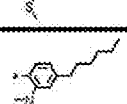
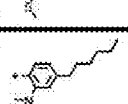
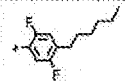
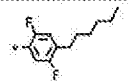
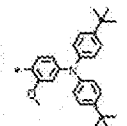
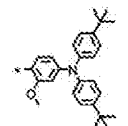
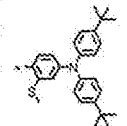
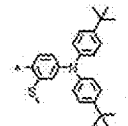
[0122]

[化30]

D-79	単結合			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-80	単結合			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-81	単結合			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-82	単結合			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-83	単結合			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-84	**~CH=CH~*			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-85	**~CH=CH~*			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-86	**~CH=CH~*			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-87	**~CH=CH~*			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-88	**~CH=CH~*			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-89	**~CH=CH~*			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺
D-90	単結合			H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺	H ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ 又は TBA ⁺

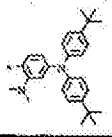
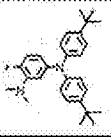
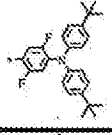
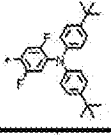
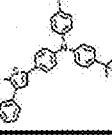
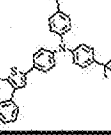
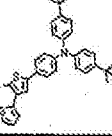
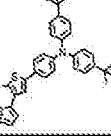
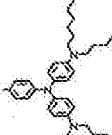
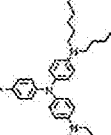
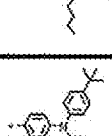
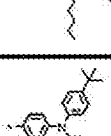
[0123]

[化31]

D-91	単結合			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-92	単結合			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-93	単結合			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-94	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-95	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-96	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-97	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-98	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-99	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-100	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-101	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-102	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+
D-103	$**CH=CH**$			H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+	H^+ , K^+ , Na^+ 又は TBA^+

[0124]

[化32]

D-104	$^{*}CH=CH^{*}$			H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}	H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}
D-105	$^{*}CH=CH^{*}$			H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}	H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}
D-106	$^{*}CH=CH^{*}$			H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}	H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}
D-107	$^{*}CH=CH^{*}$			H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}	H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}
D-108	$^{*}CH=CH^{*}$			H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}	H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}
D-109	$^{*}CH=CH^{*}$			H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}	H^{+}, K^{+}, Na^{+} 又は TBA^{+}

[0125] <色素組成物>

本発明の色素組成物は、少なくとも、金属錯体色素（１）及び金属錯体色素（２）を含有し、好ましくは、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）を含有する。色素組成物において、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）は、それぞれ、１種でも２種以上でもよい。

金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）は、それぞれ、上述の通りである。

色素組成物において、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）それぞれにおける、 M 、 R^1 、 R^2 、 R^{P1} 、 R^{P2} 、 n^{P1} 、 n^{P2} 、 X^1 、 X^2 、 M^1 及び M^2 は、それぞれ、同じであっても異なってもよい。また、金属錯体色素（６）における R^3 、 R^4 、 R^{P3} 、 R^{P4} 、 n^{P3} 及び n^{P4}

は、それぞれ、金属錯体色素（１）及び金属錯体色素（２）の R^1 、 R^2 、 R^{P1} 、 R^{P2} 、 n^{P1} 及び n^{P2} と同じであっても異なってもよい。例えば、 X^1 及び X^2 の配置以外は同じ金属錯体色素（１）及び（２）を組み合わせる用いることができ、更に、金属錯体色素（１）及び（２）と、 R^3 及び R^4 を有するビピリジン配位子が金属錯体色素（１）及び／又は（２）と同じ金属錯体色素（６）とを組み合わせる用いることができる。

[0126] 上記のように、金属錯体色素（２）は金属錯体色素（２Ａ）を含む。したがって、本発明の色素組成物においては、金属錯体色素（２）の一態様として金属錯体色素（２Ａ）を含んでいてもよい。

[0127] 本発明の色素組成物において、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）の含有比（吸着割合）は、特に限定されない。光電変換素子ないしは色素増感太陽電池に、優れた光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性を付与できる点で、上記含有比は、金属錯体色素（１）：金属錯体色素（２）：金属錯体色素（６）のモル量（合計１００％）で、０．１～９９．９％：０．１～９９．９％：０～１０％であることが好ましく、４０～９９．９％：０．１～５０％：０～１０％であることがより好ましく、６５～９９．９％：０．１～２５％：０～５％であることが更に好ましい。

色素組成物が金属錯体色素（６）を含有する態様において、金属錯体色素（６）の含有比の下限は、特に限定されないが、例えば０．０１モル％とすることができる。

金属錯体色素（２）が金属錯体色素（２Ａ）を含む場合、金属錯体色素（２）中の金属錯体色素（２Ａ）の含有率は、特に限定されず、高いほど好ましく、例えば、５０～１００モル％がより好ましく、８０～１００モル％が更に好ましい。

上記含有比及び含有率は、後述するように、高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）を用いて、求めることができる。

[0128] 本発明の色素組成物において、金属錯体色素（１）及び金属錯体色素（２

）が M^1 及び M^2 として、プロトンと、金属カチオン及び非金属カチオンの少なくとも１種とを有する場合、金属カチオン及び非金属カチオンの存在比としては、特に限定されない。例えば、金属錯体色素（１）及び金属錯体色素（２）が有する M^1 及び M^2 の総モル量（２．０モル）のうち、金属カチオン及び非金属カチオンを、合計で、０．０００００１～１．５モル含有することが好ましく、０．０００００１～１．２モル含有することがより好ましく、０．０００００１～１．０モル含有することが更に好ましい。

プロトンは、いずれの金属錯体色素が有していてもよく、複数の金属錯体色素が有していてもよい。また、 M^1 及び M^2 のいずれがプロトンであってもよく、両方がプロトンであってもよい。

[0129] 本発明の色素組成物は、好ましくは、溶媒を含む（本発明において、溶媒を含む色素組成物を色素溶液ともいう）。また、この色素組成物は、後述する併用できる色素等の他の成分を含有していてもよい。溶媒、併用できる色素、他の成分及び色素溶液の詳細については後述する。

[0130] 次に、光電変換素子及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説明する。

[0131] ＜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、例えば後述する金属で形成された導電性支持体１、又は、ガラス若しくはプラスチックの基板４４とこの基板４４の表面に成膜された透明導電膜４３とを有する導電性支持体４１が好ましい。

[0132] 中でも、基板４４の表面に、金属酸化物の透明導電膜４３を有する導電性支持体４１が更に好ましい。このような導電性支持体４１は、基板４４の表面に導電性の金属酸化物を塗布して透明導電膜４３を成膜することにより、得られる。プラスチックで形成された基板４４としては、例えば、特開２００１－２９１５３４号公報の段落番号０１５３に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。また、基板４４を形成する材料は、ガラス及びプラスチッ

クの他にも、セラミック（特開２００５－１３５９０２号公報）、導電性樹脂（特開２００１－１６０４２５号公報）を用いることができる。金属酸化物としては、スズ酸化物（ＴＯ）が好ましく、インジウムスズ酸化物（スズドーピング酸化インジウム；ＩＴＯ）、フッ素をドーピングした酸化スズ（ＦＴＯ）等のフッ素ドーピング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４４の表面積１ｍ^２当たり０．１～１００ｇが好ましい。導電性支持体４１を用いる場合、光は基板４４側から入射させることが好ましい。

[0133] 導電性支持体１及び４１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３００～１２００ｎｍ）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及び４１の厚みは、特に限定されず、０．０５μｍ～１０ｍｍであることが好ましく、０．１μｍ～５ｍｍであることが更に好ましく、０．３μｍ～４ｍｍであることが特に好ましい。

透明導電膜４３を有する場合、透明導電膜４３の厚みは、０．０１～３０μｍであることが好ましく、０．０３～２５μｍであることが更に好ましく、０．０５～２０μｍであることが特に好ましい。

[0134] 導電性支持体１及び４１は、その表面に、金属酸化物からなる金属酸化物被膜を有することが好ましい。金属酸化物としては、透明導電膜４３を形成する上記金属酸化物、後述する半導体微粒子で挙げた金属酸化物を用いることができ、半導体微粒子で挙げた金属酸化物が好ましい。金属酸化物は、透明導電膜４３を形成する上記金属酸化物又は半導電性微粒子で挙げた金属酸化物と同じ種類の金属酸化物であってもよく、異なる種類の金属酸化物であってもよい。この金属酸化物被膜は、通常、薄膜に形成され、例えば、０．０１～１００ｎｍの厚みが好ましい。金属酸化物被膜の形成方法は、特に限定されず、後述する半導体微粒子が形成する層の形成方法と同様の方法が挙げられる。例えば、金属酸化物又はその前駆体（例えば、ハロゲン化物、アルコキシド）を含む液を塗布、加熱（焼成）することにより、金属酸化物被

膜を形成できる。

[0135] 導電性支持体 1 及び 4 1 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及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。

[0136] <感光体層>

感光体層は、上記色素 2 1 が担持された半導体微粒子 2 2 及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 及び上記感光体層 4 2 が挙げられる。

[0137] — 半導体微粒子（半導体微粒子が形成する層） —

半導体微粒子 2 2 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）又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、ニオブ若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。

[0138] 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、又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、又は、チタニア微粒子に混合して、用いることができる。

[0139] 半導体微粒子 2 2 の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で 1 次粒子として 0.001 ~ 1 μm 、分散物の平均粒径として 0.01 ~ 100 μm であることが好ましい。

[0140] 半導体微粒子 2 2 は多くの色素 2 1 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 2 2 を導電性支持体 1 又は 4

1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く、通常5000倍程度である。一般に、半導体微粒子が形成する層（感光体層）の厚みが大きいほど単位面積あ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。

[0141] 半導体微粒子が形成する層の厚みは、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 が好ましく、1～50 μm がより好ましく、3～30 μm が更に好ましい。

[0142] 半導体微粒子22の層は、例えば、導電性支持体1又は41に半導体微粒子22を塗布した後に、100～800℃の温度で10分～10時間焼成して、形成できる。これにより、半導体微粒子同士を密着させることができ、好ましい。

半導体微粒子22を導電性支持体1又は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。半導体微粒子22の、導電性支持体の表面積1 m^2 当たりの塗布量は0.5～500g、更には5～100gが好ましい。

成膜温度は、導電性支持体1又は基板44の材料としてガラスを用いる場合、60～600℃が好ましい。

[0143] — 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、棒状又は板状の金属酸化物微粒子を含有する。光散乱層46に用いられる金属酸化物としては、例えば、上記半導体微粒子を形成する化合物として説明した上記金属のカルコゲニド（酸化物）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。

[0144] － 金属酸化物層被膜 －

本発明において、感光体層を形成する半導体微粒子（半導体層４５及び光散乱層４６を形成するものを含む）は、その表面に金属酸化物被膜を有することが好ましい。金属酸化物被膜を形成する金属酸化物としては、上記半導体微粒子で挙げた金属酸化物を用いることができ、上記半導体微粒子と同じ種類の金属酸化物であっても異なる種類の金属酸化物であってもよい。この金属酸化物被膜は、通常、薄膜に形成され、例えば０．１～１００ｎｍの厚みが好ましい。本発明において、半導体微粒子が金属酸化物被膜を有する場合、金属錯体色素は金属酸化物被膜を介して半導体微粒子に吸着される。金属酸化物被膜の形成方法は上記した通りである。

本発明においては、特に、導電性支持体及び半導体微粒子の表面それぞれに金属酸化物被膜を有することが好ましい。この場合、それぞれの金属酸化物被膜は同じ種類の金属酸化物で形成されていてもよく、異なる種類の金属酸化物で形成されていてもよい。

[0145] － 色素 －

光電変換素子１０及び色素増感太陽電池２０においては、増感色素として、上記金属錯体色素を上記の色素吸着態様で吸着している。色素吸着態様は、上述のように、少なくとも上記金属錯体色素（１）及び金属錯体色素（２）を吸着する第１の色素吸着態様と、少なくとも金属錯体色素（２Ａ）を吸着する第２の色素吸着態様とが挙げられる。

上記各色素吸着態様における金属錯体色素、及び、その組み合わせ等については、上述の通りである。上記各色素吸着態様において、各金属錯体色素は１種でも２種以上でもよい。

半導体微粒子に担持されている各金属錯体色素において、各式中の符号で表される構造要素は、それぞれ、同じであっても異なってもよい。

[0146] 半導体微粒子に吸着されている（感光体層中における）金属錯体色素の含

有比（吸着割合）は、特に限定されない。この含有比は、後述する方法で定量することができる。

[0147] 第1の色素吸着態様においては、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性の点で、上記含有比は、金属錯体色素（1）：金属錯体色素（2）：金属錯体色素（6）のモル量（合計100%）で、0.1～99.9%：0.1～99.9%：0～10%であることが好ましく、40～99.9%：0.1～50%：0～10%であることがより好ましく、65～99.9%：0.1～25%：0～5%であることが更に好ましい。

金属錯体色素（2）が金属錯体色素（2A）を含む場合、金属錯体色素（2）中の金属錯体色素（2A）の含有率は、特に限定されず、高いほど好ましく、例えば、50～100モル%がより好ましく、80～100モル%が更に好ましい。

[0148] 第2の色素吸着態様においては、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性の点で、金属錯体色素（2A）の含有率は、金属錯体色素全体に対して、50～100モル%であることが好ましく、80～100モル%であることが特に好ましい。

[0149] 本発明において、半導体微粒子は、金属錯体色素（1）、金属錯体色素（2）及び金属錯体色素（6）と併せて、他の色素を担持していてもよい。併用できる色素としては、特に限定されず、上記金属錯体色素（1）、金属錯体色素（2）及び金属錯体色素（6）以外の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。併用できる色素としては、上記Ru錯体色素、スクアリリウムシアニン色素又は有機色素が好ましい。

[0150] 色素の使用量（総量）は、一概には決定できないが、導電性支持体1又は41の表面積1m²当たり0.01～100ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1～50ミリモル、特に好ましくは0.1～10ミリモルである。また、色素の半導体微粒子に対する吸着量は1gの半導体微粒子に対して0.001～1ミリモルが好ましく、より好ましくは0.1～0.5ミリモル

である。このような色素量とすることによって、半導体微粒子における増感効果が十分に得られる。

[0151] 金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）と他の色素を併用する場合、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）の合計質量／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、 $95/5 \sim 60/40$ が更に好ましく、 $95/5 \sim 65/35$ が特に好ましく、 $95/5 \sim 70/30$ が最も好ましい。

[0152] — 電解質 —

感光体層が含む電解質については、上述の通りである。

[0153] — 共吸着剤 —

本発明においては、半導体微粒子は、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）又は必要により併用する色素とともに、共吸着剤を担持していることが好ましい。このような共吸着剤としては酸性基（好ましくは、カルボキシ基又はその塩）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、リノール酸又は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、リトコール酸又は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、デオキシコール酸又はケノデオキシコール酸であり、更に好ましくはデオキシコール酸又はケノデオキシコール酸である。

[0154] 好ましい共吸着剤として、特開２０１４－８２１８７号公報の段落番号０１２５～０１２９に記載の式（ＣＡ）で表される化合物が挙げられ、特開２０１４－８２１８７号公報の段落番号０１２５～０１２９の記載が、そのま

ま本明細書に好ましく取り込まれる。

[0155] 上記共吸着剤は、半導体微粒子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及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、特に限定されず、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０．１～２００モル、更に好ましくは１～１００モル、特に好ましくは２～５０モルである。

[0156] — アミン化合物 —

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

[0157] <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及び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又は４０と、対極４又は４８との間に設けられる。

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

[0158] — 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及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。中でも、液体電解質が光電変換効率の点で好ましい。

[0159] 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、アルキルビオローゲン(例えばメチルビオローゲンクロリド、ヘキシルビオローゲンブロミド、ベンジルビオローゲンテトラフルオロボレート)とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン(例えばハイドロキノン、ナフトハイドロキノン等)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、又は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。

[0160] 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。

[0161] 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員環又は6員環の含窒素芳香族カチオンのヨウ素塩を更に併用するのが好ましい。

[0162] 液体電解質及びゲル電解質に用いる有機溶媒としては、特に限定されず、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又は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、エーテル化合物又は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、アセトニトリル又はメトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0163] 熔融塩又はゲル電解質としては、特開2014-139931号公報の段落番号0205及び段落番号0208~0213に記載のものが好ましく、特開2014-139931号公報の段落番号0205及び段落番号020

8～0213の記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。

[0164] 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他、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及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、ピリミジン化合物又は窒素を含まない複素環を含有していてもよい。

[0165] 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接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を用いてもよく、酸化防止剤、加水分解防止剤、分解防止剤又はヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0166] 以上の液体電解質及び擬固体電解質（ゲル電解質）の代わりに、*p*型半導体又はホール輸送材料等の固体電荷輸送層、例えば、CuI又は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、特開2014-139931号公報の段落番号0214に記載のものが好ましく、特開2014-139931号公報の段落番号0214の記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。

[0167] 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。

[0168] <対極>

対極4及び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 及び 4 8 は、通常、上記導電性支持体 1 又は 4 1 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 4 4 は必ずしも必要でない。

対極を形成する導電性を有する材料としては、導電性支持体 4 1 で説明したものの他に、白金、金、ニッケル、銅、銀、インジウム、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、イリジウム、オスニウム若しくはアルミニウム等の金属、カーボン材料又は導電性ポリマー等が挙げられる。

対極 4 及び 4 8 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 及び 4 2 に光が到達するためには、上記導電性支持体 1 又は 4 1 と対極 4 又は 4 8 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 又は 4 1 が透明であって太陽光を導電性支持体 1 又は 4 1 側から入射させるのが好ましい。この場合、対極 4 及び 4 8 は光を反射する性質を有することが更に好ましい。色素増感太陽電池の対極 4 及び 4 8 としては、金属若しくは導電性の酸化物を蒸着したガラス又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。

対極の膜厚は、特に限定されず、0.01～100 μm が好ましく、0.01～10 μm が更に好ましく、0.01～1 μm が特に好ましい。

[0169] <その他の構成>

導電性支持体 1 又は 4 1 と感光体層 2 又は 4 2 との間には、感光体層 2 又は 4 2 が含む電解質と導電性支持体 1 又は 4 1 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 又は 4 0 と対極 4 又は 4 8 の接触を防ぐために、スペーサー S（図 2 参照）及び／又はセパレータを用いることが好ましい。

更に、光電変換素子又は色素増感太陽電池において、構成物の蒸散等を防止するために、光電変換素子又は色素増感太陽電池の側面をポリマー、接着剤等で密封することが好ましい。

[0170] 本発明の色素増感太陽電池は、上述の光電変換素子を用いて構成される。

例えば、図 1 に示されるように、光電変換素子の導電性支持体と対極とを外部回路 6 で接続して色素増感太陽電池とすることができる。外部回路 6 は、公知のものを特に制限されることなく、用いることができる。

[0171] 光電変換素子及び色素増感太陽電池は、上記の色素吸着態様で金属錯体色素を担持している。これにより、上述のように、いずれの色素吸着態様であっても、高い光電変換効率と、長波長光における高い外部量子効率と、高い熱安定性（耐熱耐久性）を示す。特に、上記第 1 の色素吸着態様で金属錯体色素を担持していると、光電変換効率、外部量子効率及び耐熱耐久性をより高い水準で兼ね備えるという優れた特性を示す。

上記第 2 の色素吸着態様で金属錯体色素（2 A）を吸着している光電変換素子ないしは色素増感太陽電池は、上述のように目的とする作用効果を奏し、光電変換素子ないしは色素増感太陽電池として機能する。

[0172] [光電変換素子及び色素増感太陽電池の製造方法]

本発明の光電変換素子及び色素増感太陽電池は、本発明の色素組成物（色素溶液）又は金属錯体色素（2 A）を含有する組成物を用いて、製造することが好ましい。

[0173] 本発明の色素溶液は、金属錯体色素（1）及び金属錯体色素（2）と、好ましくは金属錯体色素（6）、更に必要に応じて上述の併用できる色素とを溶媒に溶解した溶液である。この色素溶液は、更に必要により他の成分を含んでもよい。

金属錯体色素（2 A）を含有する組成物（溶液）は、金属錯体色素（2 A）と、必要に応じて、上記金属錯体色素（2 A）以外の金属錯体色素（2）又は上述の併用できる色素とを溶媒に溶解した溶液である。金属錯体色素（2 A）を含有する組成物は更に必要により他の成分を含んでもよい。

上記の溶液は、溶媒に金属錯体色素等が溶解している液の他にも、懸濁液、分散液又はペースト等を包含する。また、溶液において、金属錯体色素の一部が析出（沈殿）していてもよい。

以下、特段の断りがない限り、単に色素溶液というときは、本発明の色素

溶液と、金属錯体色素（2 A）を含有する溶液とを意味する。色素組成物についても同様である。

[0174] 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、更にアルコール溶媒、アミド溶媒、ニトリル溶媒、ケトン溶媒、炭化水素溶媒、及び、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、ケトン溶媒及び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。更に好ましくは、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、プロパノール及び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及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、プロパノール及び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。

[0175] 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い。

ここで、色素溶液は、光電変換素子又は色素増感太陽電池を製造する際に、この溶液をこのまま使用できるように、金属錯体色素及び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、色素溶液は、上記金属錯体色素を、合計で、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。

[0176] 色素溶液は、色素吸着の点で、水分の含有率が少ないことが好ましい。例えば、水分含有量は、少なくとも使用時に、0～0.1質量%に調整することが好ましい。水分含有率は、少なくとも使用時に、通常の方法で調整することができる。

[0177] 本発明においては、色素組成物、好ましくは上記色素溶液を用いて、半導

体微粒子表面に、目的の色素吸着態様となる金属錯体色素を半導体微粒子に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組成物を塗布（ディップ法を含む。）し、乾燥又は硬化させて、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、更に電荷移動体層及び対極等を通常の方法により設けることで、目的とする上記色素吸着態様で金属錯体色素を吸着させた本発明の光電変換素子を得ることができる。

更に、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 及び対極 4 に外部回路 6 を接続して、色素増感太陽電池を製造することができる。

実施例

[0178] 以下に実施例に基づき、本発明について更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されない。

実施例において、金属錯体色素を「金属錯体色素 D-nX」と称する。ここで、n は金属錯体色素の化合物番号を意味し、X は、M¹又は M²がカチオンである場合、カチオン種の元素記号又は略号を意味し、M¹又は M²がプロトンである場合、記載を省略する。

金属錯体色素（6）は、金属錯体色素（1）等と同一の化学式で表すことができないが、金属錯体色素（1）と同一の置換基を有するピピリジン配位子を 2 つ有するので、便宜上、金属錯体色素 D-n に含めて、説明する。この場合、金属錯体色素（1）に相当するものを金属錯体色素 D-nX（1）と称し、同様に、金属錯体色素（2）及び金属錯体色素（6）に相当するものを、それぞれ、金属錯体色素 D-nX（2）及び金属錯体色素 D-nX（6）と称する。金属錯体色素（2A）は金属錯体色素（2）の好ましい態様であるので、金属錯体色素（2）に含めて説明する。

また、この点は金属錯体色素の合成中間体についても同様である。

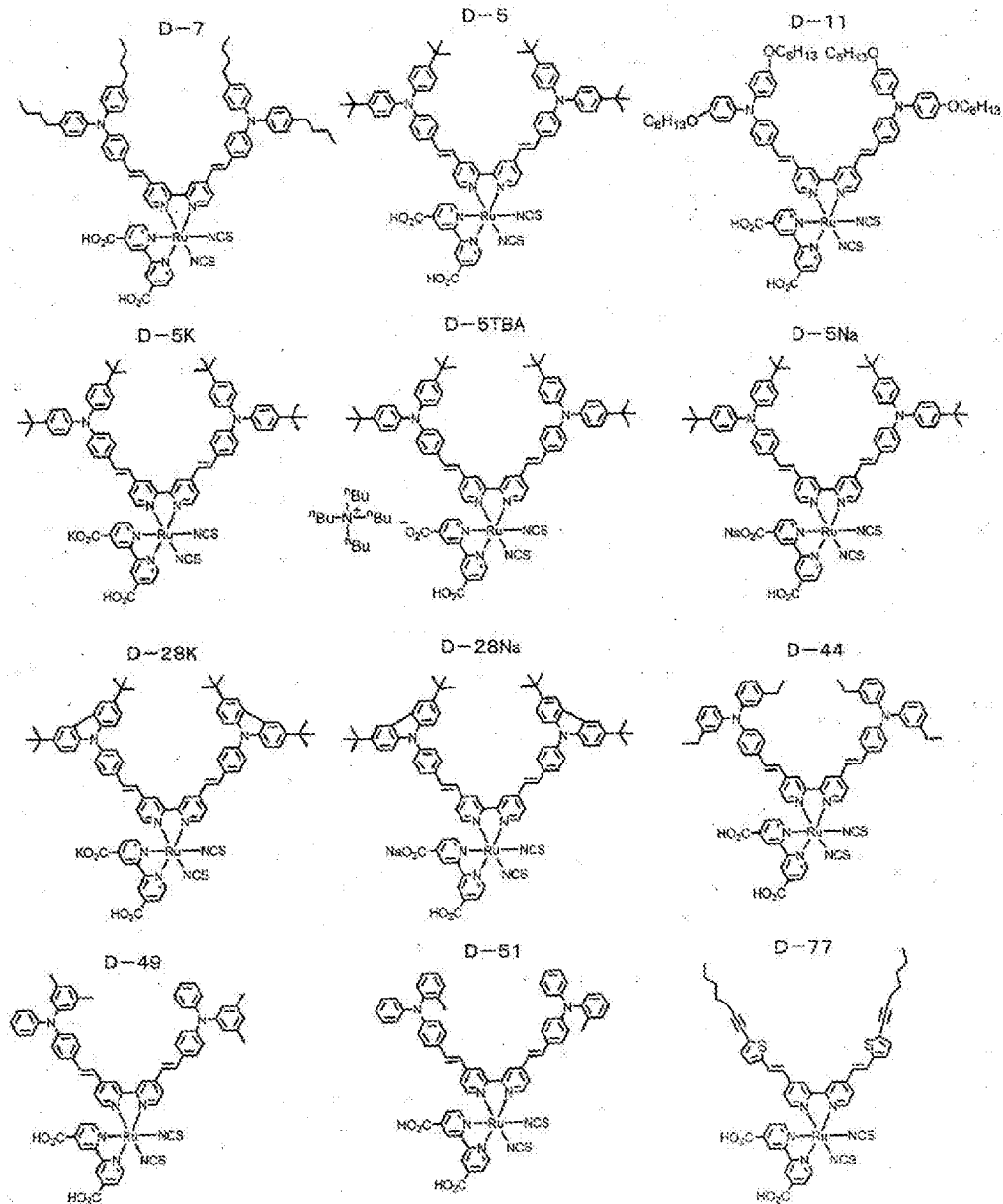
[0179] 実施例 1（金属錯体色素の合成）

本発明の金属錯体色素の実施例化合物及びその合成方法を詳しく説明するが、出発物質、色素中間体及び合成ルートはこれらに限定されない。

本発明において、室温とは25℃を意味する。

本例で合成した金属錯体色素を以下に示す。下記金属錯体色素D-5TB
A中、ⁿBuはノルマルブチルを表す。

[0180] [化33]



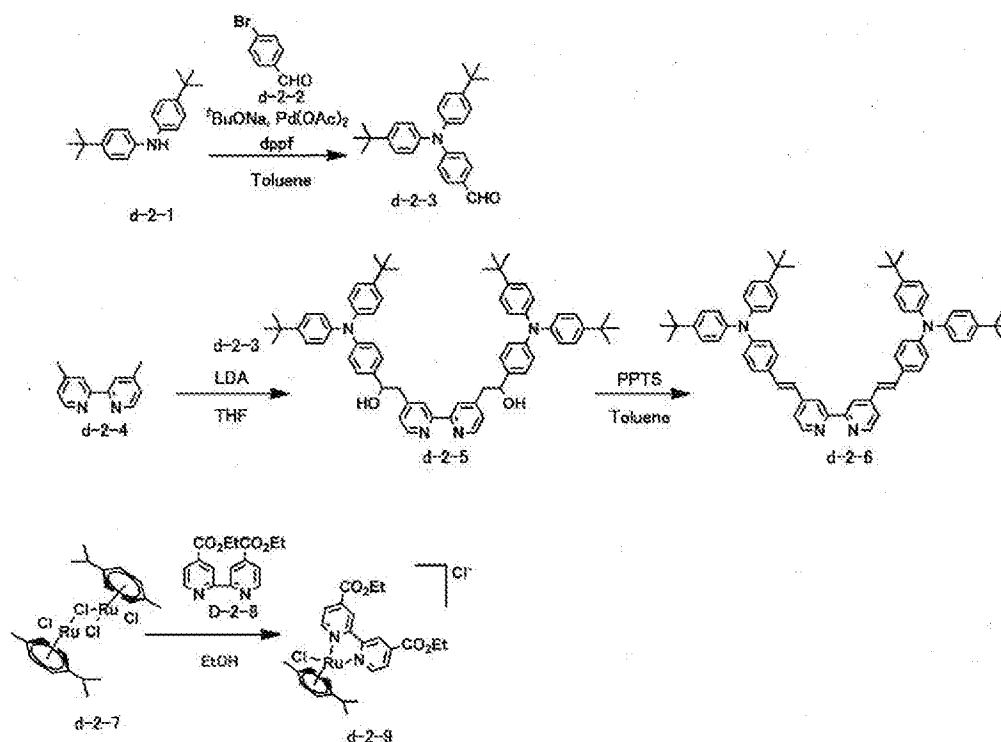
[0181] 上記金属錯体色素のうち、金属錯体色素D-5、D-7、D-11及びD-28は、 R^1 及び R^2 が上記式(4)で示される基である好適な態様の金属錯体色素(トランス体であれば式(2A)で表される金属錯体色素)に相当する。

[0182] <金属錯体色素D-5の合成>

まず、下記のスキームの方法に従って、化合物d-2-6及びd-2-9を合成した。

スキーム中、^tBuはターシャリーブチルを、Acはアセチルをそれぞれ表す。

[0183] [化34]



[0184] (i) 化合物d-2-3の合成

50 gの化合物d-2-1、27.6 gの化合物d-2-2、tert-ブトキシナトリウム16.4 gをトルエン400 mL中、室温で攪拌し、脱気した。そこへ、dppe (1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン) 1.97 g及び酢酸パラジウム (II) 0.8 gを添加し、脱気した。その後、得られた混合液を100℃で1時間攪拌した。得られた混合物を放冷後、水400 mL、酢酸エチル80 mL及びメタノール24 mLを加えて、抽出、分液した。分液した有機層に飽和食塩水を加えて分液した。得られた有機層をセライトろ過し、ろ液を濃縮して、得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、40 gの化合物d-2

－3を得た。

[0185] (i i) 化合物 d-2-6 の合成

4.5 g の化合物 d-2-4 を窒素ガス雰囲気下、 -10°C で THF (テラヒドロフラン) 135 mL に溶解し、LDA (リチウムジイソプロピルアミド) の 2 M (mol/L) 溶液 25.7 mL を滴下し、10 分撹拌した。その後、得られた反応液に、19.8 g の化合物 d-2-3 を THF 68 mL に溶解した溶液を滴下し、 -5°C で 10 分撹拌し、更に室温で 40 分撹拌した。得られた液に飽和塩化アンモニウム水溶液 150 mL を添加後、分液を行い、有機層を濃縮乾固した。

こうして得られた粗生成物 (化合物 d-2-5 を含む。) 及び PPTS (ピリジニウムパラトルエンスルホン酸) 12.3 g を、トルエン 300 mL に加え、窒素ガス雰囲気下で 1 時間加熱還流した。得られた反応液に酢酸エチル、水及び飽和重曹水を加えて分液し、有機層を濃縮した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、11 g の化合物 d-2-6 を得た。

[0186] (i i i) 化合物 d-2-9 の合成

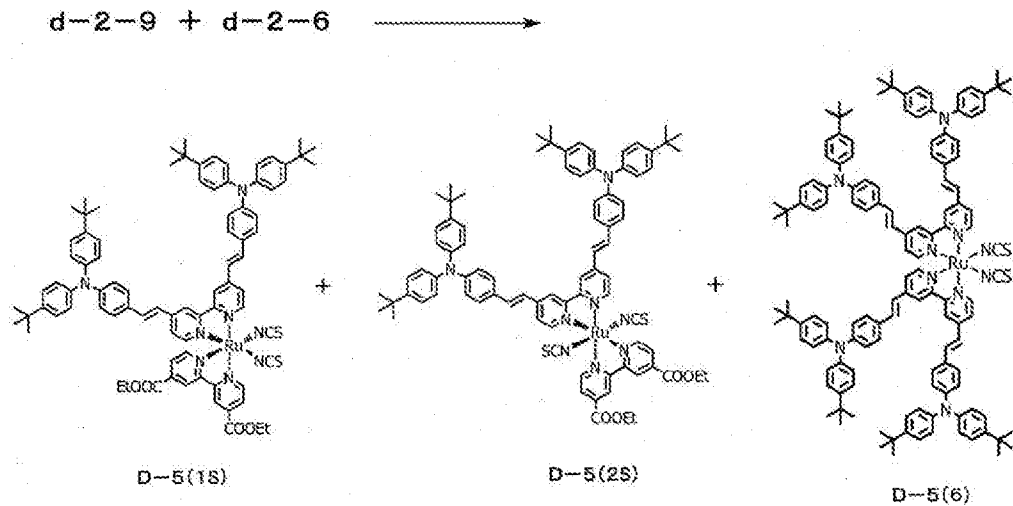
30.6 g の化合物 d-2-7、及び、30.0 g の化合物 d-2-8 を EtOH (エタノール) 中で 2 時間加熱撹拌した後、濃縮することで、60.6 g の化合物 d-2-9 を得た。

[0187] 次いで、下記スキームの方法に従って、金属錯体色素 D-5 を合成した。

(i v) エステル化合物 D-5 (1 S) 及び D-5 (2 S) 並びに金属錯体色素 D-5 (6) の合成

[0188]

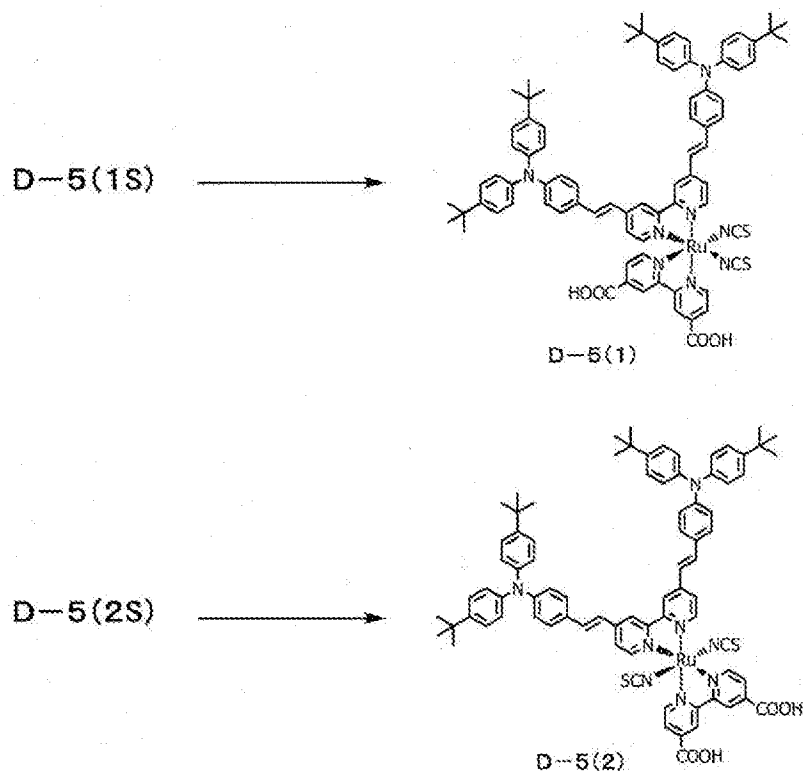
[化35]



[0189] 1 g の化合物 d-2-9、及び、1.48 g の化合物 d-2-6 を DMF (N, N-ジメチルホルムアミド) 20 mL 中にて、所定温度で所定時間加熱攪拌した。得られた反応液を濃縮後、水を加えて、ろ過した。次いで、捕集した析出物をジエチルエーテルで洗浄した。得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製することで、所定量のエステル化合物 D-5(1S) 及び D-5(2S) と、金属錯体色素 D-5(6) とをそれぞれ得た。エステル化合物 D-5(1S) 及び D-5(2S) と金属錯体色素 D-5(6) との生成比は反応条件を制御することにより調整することが可能である。

[0190] (v) 金属錯体色素 D-5(1) 及び D-5(2) の合成

[化36]



[0191] 1. 3 g の化合物 D-5 (1 S) に DMF 80 mL、水 4 mL 及び 3 N-水酸化ナトリウム水溶液 1.6 mL を加え、30℃で1時間攪拌した。そこへ、1 N-トリフルオロメタンスルホン酸水溶液を滴下し、pH 3.0 とした。これをろ過して、析出物として金属錯体色素 D-5 (1) を 1.1 g 得た。

金属錯体色素 D-5 (1) の合成と同様にして、金属錯体色素 D-5 (2) を合成した。

このようにして、金属錯体色素 D-5 を合成した。

[0192] <金属錯体色素 D-5 の同定>

得られた金属錯体色素 D-5 (1) 及び D-5 (2) は、LC-MS (液体クロマトグラフ質量分析)、及び、MALDI-MS (マトリックス支援レーザー脱離イオン化法質量分析) の測定結果により、同一分子量であることを確認した。また、NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定結果により、金属錯体色素 D-5 (1) と D-5 (2) が互いに、6 配位錯体構造について

ての幾何異性体であることを同定した。

また、金属錯体色素D-5 (6) は、MALDI-MS測定結果により、上記構造を有していることを、確認、同定した。

[0193] 更に、合成した金属錯体色素D-5 (1)、D-5 (2) 及びD-5 (6) を、下記測定条件でのHPLC測定により、確認した。

各金属錯体色素の保持時間を示す。

金属錯体色素D-5 (1) : 13.2~13.5分

金属錯体色素D-5 (2) : 13.6~13.9分

金属錯体色素D-5 (6) : 18.0~18.5分

HPLC測定条件：

カラム：YMC-Triart C18 (150mm×4.6mm I.D.、粒子径5 μ m、細孔径12nm)

A液：0.1% TFA、40% THF / 60% H₂O (体積比)

B液：0.1% TFA、100% THF (体積比)

タイムプログラム：(0-20min) B conc. 30%→80% (グラジエント)、(20-30min) B conc. 30%

流速：1.0 mL/min

オーブン温度：40℃

検出波長：254nm

サンプル注入量：5 μ L

[0194] また、得られた金属錯体色素D-5 (2) とD-5 (6) の溶液吸収スペクトル (溶媒：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)) を測定したところ、550~600nmのモル吸光係数 (ϵ) が、金属錯体色素 (1) に対して、約1.1~2倍向上することが確認された。

[0195] <金属錯体色素D-7、D-11、D-28、D-44、D-49、D-51及びD-77の合成>

金属錯体色素D-5の合成と同様にして、金属錯体色素D-7、D-11、D-28、D-44、D-49、D-51及びD-77を合成した。

[0196] <金属錯体色素D-5 K、D-5 TBA、D-5 Na、D-28 K及びD-28 Naの合成>

(i) 金属錯体色素D-5 Kの合成

上記のようにして合成した金属錯体色素D-5 (1) をメタノール5 mL 中にて、室温で攪拌した。そこへ、金属錯体色素D-5 (1) と等モルの水酸化カリウム水溶液を加えて、混合物を1時間攪拌した。反応液に窒素ガスをバブリングして溶媒を留去し、乾燥させて、金属錯体色素D-5 K (1) を得た。

また、金属錯体色素D-5 K (1) の合成と同様にして、金属錯体色素D-5 K (2) を合成した。

このようにして、金属錯体色素D-5 Kを合成した。

金属錯体色素D-5 Kにおいて、カリウムイオンの存在比は、 M^1 及び M^2 の総モル量のうち1.0モルであった。

(ii) 金属錯体色素D-5 Kの合成と同様にして、金属錯体色素D-5 TBA、D-5 Na、D-28 K及びD-28 Naを、それぞれ、合成した。

得られた上記金属錯体色素において、塩の存在比は、 M^1 及び M^2 の総モル量のうち1.0モルであった。

[0197] <金属錯体色素の同定>

上記のようにして合成した金属錯体色素D-7、D-11、D-5 K、D-5 TBA、D-5 Na、D-28 K、D-28 Na、D-44、D-49、D-51及びD-77を、金属錯体色素D-5と同様にして、質量分析、NMRスペクトル及びHPLC測定により、確認、同定した。

各金属錯体色素D-n Xにおける、HPLCの保持時間は、金属錯体色素D-5と同様に、金属錯体色素D-n X (1) が最も短く、次いで金属錯体色素D-n X (2) が短く、金属錯体色素D-n X (6) が最も長いことが確認された。

[0198] <金属錯体色素D-C1～D-C4の合成>

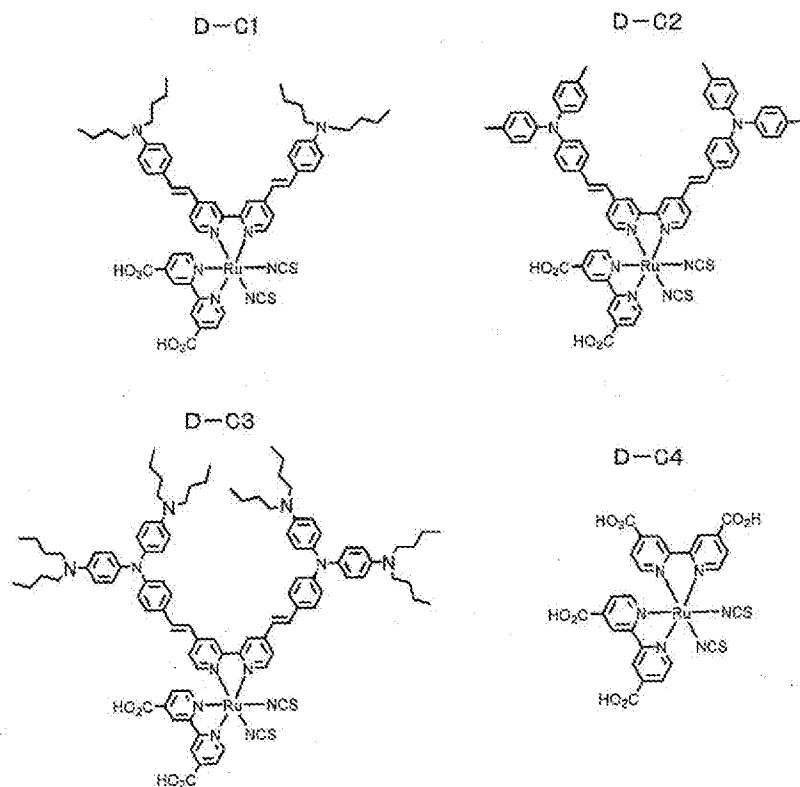
金属錯体色素D-5の合成と同様にして、金属錯体色素D-C1～D-C

3を合成した。これらの金属錯体色素は、いずれも、金属錯体色素（1）及び金属錯体色素（2）に相当するが、そのトランス体は金属錯体色素（2 A）には相当しないものである。本実施例においては、これらの金属錯体色素を第2の色素吸着態様に対する対比に用いているため、金属錯体色素D-C 1～D-C 3と称する。しかし、これらの金属錯体色素は、上述のように、金属錯体色素（1）及び金属錯体色素（2）に相当するものであり、本発明から除外するものではない。

金属錯体色素D-C 4は、金属錯体色素D-5の合成において、化合物d-2-6の代わりに化合物d-2-9を用いたこと以外は、金属錯体色素D-5の合成と同様にして、合成した。

合成した金属錯体色素を以下に示す。

[0199] [化37]



[0200] 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を用いて、以下に示す手順により、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、下記

性能を評価した。結果を表 1-1～表 1-5（併せて表 1 と称する。）に示す。

[0201]（受光電極前駆体の作製）

ガラス基板（基板 4 4、厚み 4 mm）上にフッ素ドーパされた SnO_2 導電膜（透明導電膜 4 3、膜厚；500 nm）を形成して、導電性支持体 4 1 を作製した。そして、この SnO_2 導電膜を形成させたガラス基板を、40 mM の四塩化チタン水溶液に 30 分間浸漬して、超純水、エタノールで洗浄した後、450℃で焼成することにより、 SnO_2 導電膜上に酸化チタンの薄膜層（金属酸化物被膜、図 2 において図示しない。）を形成した。この薄膜層上に、チタニアペースト「18NR-T」（Dye Sol 社製）をスクリーン印刷し、120℃で乾燥させ、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 500℃で焼成した。このようにして、半導体層 4 5（膜厚：10 μm ）を成膜した。更に、この半導体層 4 5 上に、チタニアペースト「18NR-AO」（Dye Sol 社製）をスクリーン印刷し、120℃で 1 時間乾燥させた後に、乾燥させたチタニアペーストを 500℃で焼成し、半導体層 4 5 上に光散乱層 4 6（膜厚：5 μm ）を成膜した。更に、このガラス基板を 20 mM の四塩化チタン水溶液に浸漬して、超純水、次いでエタノールで洗浄することにより、チタニアペースト「18NR-AO」を焼結してなる層の表面に酸化チタン層（金属酸化物被膜、図 2 において図示しない。）を形成した。以上の操作により、 SnO_2 導電膜上に、感光体層 4 2（受光面の面積：5 mm×5 mm、膜厚：15 μm ）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を作製した。

[0202]（色素吸着方法）

次に、金属錯体色素を担持していない感光体層 4 2 に実施例 1 で合成した各金属錯体色素を以下のようにして担持させた。

まず、溶媒無含有の色素組成物を調製した。すなわち、表 1 に示す各金属錯体色素を、表 1 に示すモル量（モル%）で、それぞれ混合して、色素組成

物を調製した。ただし、金属錯体色素D-5 K、D-5 T B A及びD-5 N aにおいては、金属錯体色素D-5 X (6)として、金属錯体色素D-5 (6)を用いた。金属錯体色素D-28 K及びD-28 N aにおいても、同様に、金属錯体色素D-28 X (6)として、金属錯体色素D-28 (6)を用いた。

上記のようにして、同じ金属錯体色素D-nを用いて調製した、金属錯体色素の含有比が異なる色素組成物（例えば、13種、試料番号1～12及びc1）を、1つの群として、色素組成物群ということがある。

次いで、得られた色素組成物を用いて色素溶液を調製した。すなわち、得られた色素組成物それぞれを、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、金属錯体色素の合計濃度が 2×10^{-4} モル/Lとなるように混合した。更にそこへ共吸着剤としてケノデオキシコール酸を上記金属錯体色素1モルに対して10モル加え、各色素溶液を調製した。

このようにして調製した各色素溶液に受光電極前駆体を25℃で5時間浸漬し、色素溶液から引き上げ後に乾燥させることにより、受光電極前駆体に金属錯体色素（色素組成物）が担持した受光電極40をそれぞれ作製した。

[0203]（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薄膜の厚さ：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-t-ブチルピリジン0.005M及び1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド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。更に、感光体層42の大きさに合わせた形状を有するデュポン社製のスペーサーS（商品名：「サーリン」）を準備した。

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。その後に、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及び電解液注入口を

、ナガセケムテック製レジンXNR-5516を用いて、封止、硬化し、各色素増感太陽電池（試料番号1～140及びc1～c22）を製造した。

色素増感太陽電池についても、色素組成物と同様に、同じ金属錯体色素D-nを用いて得られたものを、1つの群として、色素増感太陽電池群ということがある。

[0204] <色素増感太陽電池における金属錯体色素の含有比>

製造した色素増感太陽電池（試料番号1～140）それぞれにおいて、半導体微粒子に吸着された各金属錯体色素の含有比を測定した。具体的には、各色素増感太陽電池の感光体層をテトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液に浸漬して、金属錯体色素を溶出させた。この溶出溶液を、上記測定条件でHPLCを測定して、各色素増感太陽電池の半導体微粒子に吸着されていた金属錯体色素それぞれの吸着量を求めた。金属錯体色素（1）、金属錯体色素（2）及び金属錯体色素（6）の吸着量に基づいて、金属錯体色素の含有比を算出した。その結果、各色素増感太陽電池において、金属錯体色素の含有比は、用いた色素組成物における金属錯体色素の含有比とほぼ一致した。

[0205] <色素増感太陽電池における金属カチオン及び非金属カチオンの存在比>

製造した各色素増感太陽電池D-5K、D-5TBA、D-5Na、D-28K及びD-28Naについて、以下のようにして得られた金属カチオン及び非金属カチオンの含有量から、金属カチオン及び非金属カチオンの存在比を測定した。その結果、上記合成時の比率とほぼ一致した。

上述の金属錯体色素の含有比と同様にして、色素増感太陽電池から溶出させて得た色素試料0.01gを秤量し、硝酸5mL及び塩酸1mLを添加した後、テフロン（登録商標）製容器に入れてマイクロウェーブで灰化処理を行った。残留物に水を加えて40mLにメスアップし、誘導結合プラズマ発光分光分析（Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy: ICP-OES）により、金属カチオンの含有量を定量した。

また、上記色素試料をジメチルスルホキシド-d6 (DMSO-d6) に溶解して、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを測定することにより、非金属カチオンの含有量を定量した。

[0206] <光電変換効率の評価～評価方法 [A] (高照度環境：太陽光)>

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「PEC-L15」(ペクセル・テクノロジー社製)を用い、AM1.5Gフィルタを通したキセノンランプから $1000\text{W}/\text{m}^2$ (10万ルクス)の擬似太陽光を各色素増感太陽電池に照射することにより行った。光電変換効率は、ソースメーター「Keithley 2401」(テクトロニクス社製)を用いて、擬似太陽光を照射した各色素増感太陽電池の電流-電圧特性を測定することにより、求めた。得られた光電変換効率を変換効率 [A] という。

色素増感太陽電池群それぞれにおいて、金属錯体色素 (1) のみを吸着させた色素増感太陽電池の変換効率 [$A_{(1)}$] に対する得られた各変換効率 [A] の相対値を求めた。

これらの相対値が、以下の評価ランクのいずれに含まれるかを判定した。

本試験において、変換効率 [A] の評価は、評価ランクC以上が実用上求められ、好ましくはS、A及びBである。

S : 1.3倍を越えていたもの

A : 1.2倍を越え、1.3倍以下であったもの

B : 1.1倍を越え、1.2倍以下であったもの

C : 1.0倍を越え、1.1倍以下であったもの

D : 0.9倍を越え、1.0倍以下であったもの

CL : 1.0 (基準)

[0207] 試料番号1～140の各色素増感太陽電池の変換効率 [A] は、いずれも、色素増感太陽電池として十分に機能するものであった。

[0208] <光電変換効率の評価～評価方法 [B] (低照度環境：屋内光)>

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、東芝製の白色発光ダイオード（LED）（型番：LDA8N-G-K/D/60W）を用いて行った。照度調整（ $300\mu\text{W}/\text{cm}^2$ （1000ルクス））は、渋谷光学社から販売されているNDフィルター（ND1～ND80）を用いて行った。調整した照度の測定は、オーシャンフォトンクス社製の分光器USB4000を用いて確認した。

光電変換効率は、ソースメーター「Keithley2401」（テクトロニクス社製）を用いて、照度を調整した光を照射した各色素増感太陽電池の電流－電圧特性を測定することにより、求めた。得られた光電変換効率を変換効率[B]という。

色素増感太陽電池群それぞれにおいて、金属錯体色素（1）のみを吸着させた色素増感太陽電池の変換効率[B₍₁₎]に対する得られた各変換効率[B]の相対値を求めた。

これらの相対値が、以下の評価ランクのいずれに含まれるかを判定した。

本試験において、変換効率[B]の評価は、評価ランクC以上が実用上求められ、好ましくはS、A及びBである。

S：1.3倍を越えていたもの

A：1.2倍を越え、1.3倍以下であったもの

B：1.1倍を越え、1.2倍以下であったもの

C：1.0倍を越え、1.1倍以下であったもの

D：0.9倍を越え、1.0倍以下であったもの

E：0.8倍を越え、0.9倍以下であったもの

CL：1.0（基準）

[0209] 試料番号1～140の各色素増感太陽電池の変換効率[B]は、いずれも、色素増感太陽電池として十分に機能するものであった。

[0210] <作用スペクトルの測定>

製造した色素増感太陽電池それぞれについて、作用スペクトル（IPCEスペクトル）を測定した。

作用スペクトル（IPCE）測定装置：PEC-S20（商品名、ペクセ

ル・テクノロジーズ社製）を用いて、AM1.5Gフィルタを通した150Wのキセノンランプから100mW/cm²の擬似太陽光を各色素増感太陽電池に照射して、作用スペクトルを得た。得られた作用スペクトルにおいて、波長750nmにおけるIPCE（外部量子収率）[C]を求めた。

色素増感太陽電池群それぞれにおいて、金属錯体色素（1）のみを吸着させた色素増感太陽電池の波長750nmにおけるIPCE（外部量子収率）[C₍₁₎]に対する得られた各IPCE[C]の相対値を求めた。

これらの相対値が、以下の評価ランクのいずれに含まれるかを判定した。

本試験において、波長750nmにおけるIPCE（外部量子収率）[C]の評価は、評価ランクC以上が実用上求められ、好ましくはS、A及びBである。

S：3.0倍を越えていたもの

A：2.0倍を越え、3.0倍以下であったもの

B：1.1倍を越え、2.0倍以下であったもの

C：1.0倍を越え、1.1倍以下であったもの

D：0.9倍を越え、1.0倍以下であったもの

E：0.8倍を越え、0.9倍以下であったもの

CL：1.0（基準）

[0211] 試料番号1～140の各色素増感太陽電池の波長750nmにおけるIPCE（外部量子収率）[C]は、いずれも、色素増感太陽電池として十分に機能するものであった。

[0212] <耐熱耐久性の評価>

上記のようにして、各色素増感太陽電池について、上述の変換効率[A]を測定した後に、温度85℃の暗所環境下に1000時間静置した。その後、上記変換効率[A]と同様にして、85℃耐熱経時後の変換効率[D]を測定した。

色素増感太陽電池群それぞれにおいて、金属錯体色素（1）のみを吸着させた色素増感太陽電池の変換効率[D₍₁₎]に対する得られた各変換効率[D

] の相対値を求めた。

これらの相対値が、以下の評価ランクのいずれに含まれるかを判定した。

本試験において、変換効率 [D] の評価は、評価ランク B 以上が実用上求められ、好ましくは S 及び A である。

S : 1.025 倍以上であったもの

A : 1.020 倍以上 1.025 倍未満であったもの

B : 1.015 倍以上 1.020 倍未満であったもの

C : 1.010 倍以上 1.015 倍未満であったもの

CL : 1.0 (基準)

[0213] 試料番号 1 ~ 140 の各色素増感太陽電池の変換効率 [D] は、いずれも、色素増感太陽電池として十分に機能するものであった。

[0214]

[表1-1]

表 1-1

試料 番号	金属錯 体色素	含有比 (モル%)			変換効率		750nmで のIPCE	耐熱 耐久性	備考
		金属錯体 色素(1)	金属錯体 色素(2)	金属錯体 色素(6)	[A]	[B]			
1	D-7	99.8	0.2	0	B	A	B	B	本発明
2		99.5	0.5	0	A	A	B	B	本発明
3		99	1	0	A	A	B	B	本発明
4		90	10	0	A	A	B	B	本発明
5		80	20	0	A	A	B	B	本発明
6		75	25	0	A	A	A	B	本発明
7		70	30	0	A	B	A	B	本発明
8		50	50	0	A	B	A	B	本発明
9		25	75	0	A	B	S	B	本発明
10		0	100	0	C	C	S	B	本発明
11		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
12		78	20	2	S	A	A	A	本発明
c1		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
13	D-5	99.8	0.2	0	B	B	B	A	本発明
14		99.5	0.5	0	A	B	B	A	本発明
15		99	1	0	A	B	B	A	本発明
16		90	10	0	A	B	B	A	本発明
17		80	20	0	S	A	A	A	本発明
18		75	25	0	S	A	A	A	本発明
19		70	30	0	A	A	A	A	本発明
20		50	50	0	A	A	A	A	本発明
21		25	75	0	A	B	S	A	本発明
22		0	100	0	C	C	S	A	本発明
23		97.8	0.2	2	A	A	B	S	本発明
24		78	20	2	S	S	A	S	本発明
c2		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
25	D-11	99.8	0.2	0	B	B	B	B	本発明
26		99.5	0.5	0	B	B	B	B	本発明
27		99	1	0	A	B	B	B	本発明
28		90	10	0	A	A	B	A	本発明
29		80	20	0	A	A	B	A	本発明
30		75	25	0	A	A	A	A	本発明
31		70	30	0	A	B	A	A	本発明
32		50	50	0	A	B	A	A	本発明
33		25	75	0	A	B	S	B	本発明
34		0	100	0	C	C	S	B	本発明
35		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
36		78	20	2	S	A	B	A	本発明
c3		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例

[0215]

[表1-2]

表 1-2

試料 番号	金属錯 体色素	含有比 (モル%)			変換効率		750nmで のIPCE	耐熱 耐久性	備考
		金属錯体 色素(1)	金属錯体 色素(2)	金属錯体 色素(3)	[A]	[B]			
37	D-5K	99.8	0.2	0	A	B	B	A	本発明
38		99.5	0.5	0	A	B	B	A	本発明
39		99	1	0	A	A	B	A	本発明
40		90	10	0	S	A	B	A	本発明
41		80	20	0	S	A	A	A	本発明
42		75	25	0	S	A	A	A	本発明
43		70	30	0	A	A	A	A	本発明
44		50	50	0	A	A	A	A	本発明
45		25	75	0	A	B	S	A	本発明
46		0	100	0	C	C	S	A	本発明
47		97.8	0.2	2	A	A	B	S	本発明
48		78	20	2	S	S	A	S	本発明
c4		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
49	D-5TBA	99.8	0.2	0	A	B	B	A	本発明
50		99.5	0.5	0	A	B	B	A	本発明
51		99	1	0	A	A	B	A	本発明
52		90	10	0	S	A	B	A	本発明
53		80	20	0	S	S	A	A	本発明
54		75	25	0	S	S	A	A	本発明
55		70	30	0	A	A	A	A	本発明
56		50	50	0	A	A	A	A	本発明
57		25	75	0	A	B	S	A	本発明
58		0	100	0	C	C	S	A	本発明
59		97.8	0.2	2	A	A	B	S	本発明
60		78	20	2	S	S	A	S	本発明
c5		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
61	D-5Na	99.8	0.2	0	B	B	B	A	本発明
62		99.5	0.5	0	A	B	B	A	本発明
63		99	1	0	A	A	B	A	本発明
64		90	10	0	S	A	B	A	本発明
65		80	20	0	S	A	A	A	本発明
66		75	25	0	S	A	A	A	本発明
67		70	30	0	A	A	A	A	本発明
68		50	50	0	A	B	A	A	本発明
69		25	75	0	A	B	S	A	本発明
70		0	100	0	C	C	S	B	本発明
71		97.8	0.2	2	A	A	B	S	本発明
72		78	20	2	S	S	A	S	本発明
c6		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例

[0216]

[表1-3]

表 1-3

試料 番号	金属錯 体色素	含有比 (モル%)			変換効率		750nmで のIPCE	耐熱 耐久性	備考
		金属錯体 色素(1)	金属錯体 色素(2)	金属錯体 色素(6)	[A]	[B]			
73	D-28K	99.8	0.2	0	B	B	B	B	本発明
74		99.5	0.5	0	A	B	B	B	本発明
75		99	1	0	A	B	B	B	本発明
76		90	10	0	A	B	B	B	本発明
77		80	20	0	A	B	B	B	本発明
78		75	25	0	A	B	B	B	本発明
79		70	30	0	B	B	A	B	本発明
80		50	50	0	B	B	A	B	本発明
81		25	75	0	B	B	S	B	本発明
82		0	100	0	C	C	S	B	本発明
83		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
84		78	20	2	A	A	B	A	本発明
c7		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
85	D-28Na	99.8	0.2	0	B	B	B	B	本発明
86		99.5	0.5	0	A	B	B	B	本発明
87		99	1	0	A	B	B	B	本発明
88		90	10	0	A	B	B	B	本発明
89		80	20	0	A	B	B	B	本発明
90		75	25	0	A	B	B	B	本発明
91		70	30	0	B	B	A	B	本発明
92		50	50	0	B	B	A	B	本発明
93		25	75	0	B	B	S	B	本発明
94		0	100	0	C	C	S	B	本発明
95		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
96		78	20	2	A	A	B	A	本発明
c8		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
97	D-44	99.8	0.2	0	B	A	B	B	本発明
98		99.5	0.5	0	A	A	B	B	本発明
99		99	1	0	A	A	B	B	本発明
100		90	10	0	A	A	B	B	本発明
101		80	20	0	A	A	B	B	本発明
102		75	25	0	A	A	B	B	本発明
103		70	30	0	A	B	A	B	本発明
104		50	50	0	A	B	A	B	本発明
105		25	75	0	A	B	S	B	本発明
106		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
107		78	20	2	S	A	B	A	本発明
c9		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例

[0217]

[表1-4]

表 1-4

試料 番号	金属錯 体色素	含有比 (モル%)			変換効率		750nmで のIPCE	耐熱 耐久性	備考
		金属錯体 色素(1)	金属錯体 色素(2)	金属錯体 色素(8)	[A]	[B]			
108	D-49	99.8	0.2	0	B	A	B	B	本発明
109		99.5	0.5	0	B	A	B	B	本発明
110		99	1	0	A	A	B	B	本発明
111		90	10	0	A	A	B	B	本発明
112		80	20	0	A	A	B	B	本発明
113		75	25	0	A	A	B	B	本発明
114		70	30	0	A	B	A	B	本発明
115		50	50	0	A	B	A	B	本発明
116		25	75	0	A	B	S	B	本発明
117		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
118		78	20	2	S	A	B	A	本発明
c10		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
119	D-51	99.8	0.2	0	B	A	B	B	本発明
120		99.5	0.5	0	B	A	B	B	本発明
121		99	1	0	A	A	B	B	本発明
122		90	10	0	A	A	B	B	本発明
123		80	20	0	A	A	B	B	本発明
124		75	25	0	A	A	A	B	本発明
125		70	30	0	A	B	A	B	本発明
126		50	50	0	A	B	A	B	本発明
127		25	75	0	A	B	S	B	本発明
128		97.8	0.2	2	A	A	B	A	本発明
129		78	20	2	S	A	A	A	本発明
c11		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
130	D-77	99.8	0.2	0	C	C	B	B	本発明
131		99.5	0.5	0	C	C	B	B	本発明
132		99	1	0	C	B	B	B	本発明
133		90	10	0	C	B	B	B	本発明
134		80	20	0	B	B	B	B	本発明
135		75	25	0	B	B	B	B	本発明
136		70	30	0	B	C	B	B	本発明
137		50	50	0	B	C	B	B	本発明
138		25	75	0	C	C	A	B	本発明
139		97.8	0.2	2	C	B	B	B	本発明
140		78	20	2	B	B	B	B	本発明
c12		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例

[0218]

[表1-5]

表 1-5

試料 番号	金属錯 体色素	含有比（モル％）			変換効率		750nmで のIPCE	耐熱 耐久性	備考
		金属錯体 色素(1)	金属錯体 色素(2)	金属錯体 色素(6)	[A]	[B]			
c13	D-C1	0	100	0	E	E	B	C	比較例
c14		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
c15	D-C2	0	100	0	E	E	B	C	比較例
c16		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
c17	D-C3	0	100	0	E	E	B	C	比較例
c18		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例
c19	D-C4	0	100	0	E	E	B	C	比較例
c20		50	50	0	D	D	C	C	比較例
c21		80	20	0	D	D	C	C	比較例
c22		100	0	0	CL	CL	CL	CL	比較例

[0219] 上記表1において、試料番号10、22、34、46、58、70、82及び94の色素増感太陽電池は、増感色素として、金属錯体色素（2A）を担持しており、上記第2の色素吸着態様の実施例に相当する。

また、表1において、試料番号1～140のうち、上記第2の色素吸着態様以外の色素増感太陽電池は、増感色素として、金属錯体色素（1）及び金属錯体色素（2）を担持しており、上記第1の色素吸着態様の実施例に相当する。

[0220] 表1の結果から、以下のことが分かった。

上記金属錯体色素（1）、（2）及び（6）のいずれにも相当しない金属錯体色素D-C4を担持した色素増感太陽電池（試料番号c19～c21）は、少なくとも、変換効率及び耐熱耐久性が十分なものではない。

これに対して、本発明の色素増感太陽電池（試料番号1～140）は、いずれも、色素吸着態様にかかわらず、光電変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性に優れている。

[0221] 各色素増感太陽電池群において、金属錯体色素（1）のみを担持している色素増感太陽電池（試料番号c1～c11）に対して、第1の色素吸着態様で金属錯体色素を担持している色素増感太陽電池は、変換効率[A]及び[B]も、長波長光における外部量子効率も高く、しかも耐熱耐久性にも優れ

ていた。特に、金属錯体色素（１）、金属錯体色素（２）及び金属錯体色素（６）の３種を組み合わせて用いると、変換効率、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性の改善効果が更に高くなる傾向が確認できた。

[0222] 金属錯体色素（２）に包含されるが金属錯体色素（２Ａ）には包含されない金属錯体色素Ｄ－Ｃ１～Ｄ－Ｃ３を担持した色素増感太陽電池（試料番号ｃ１３、ｃ１５及びｃ１７）は、金属錯体色素（１）のみを担持している色素増感太陽電池（試料番号ｃ１４、ｃ１６及びｃ１８）に対して、変換効率〔Ａ〕及び〔Ｂ〕の改善効果も、耐熱耐久性の改善効果も十分なものではない。

これに対して、各色素増感太陽電池群において、第２の色素吸着態様で金属錯体色素（２Ａ）を担持している色素増感太陽電池は、第１の色素吸着態様程ではないものの、変換効率〔Ａ〕及び〔Ｂ〕の改善効果だけでなく、長波長光における外部量子効率及び耐熱耐久性についても十分な改善効果を示している。

符号の説明

- [0223] １、４１ 導電性支持体
２、４２ 感光体層（酸化物半導体電極）
 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 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）
２０ 色素増感太陽電池
４３ 透明導電膜

4 4 基板

4 5 半導体層

4 6 光散乱層

S スペースー

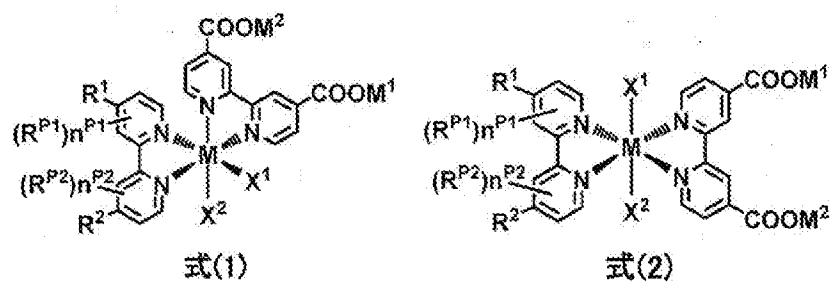
請求の範囲

[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、

前記感光体層が、下記式(1)で表される金属錯体色素と、下記式(2)で表される金属錯体色素とが担持された半導体微粒子を有する光電変換素子。

[化1]



式中、Mは金属イオンを示す。

R¹及びR²は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R^{P1}及びR^{P2}は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。n^{P1}及びn^{P2}は各々独立に0～3の整数である。

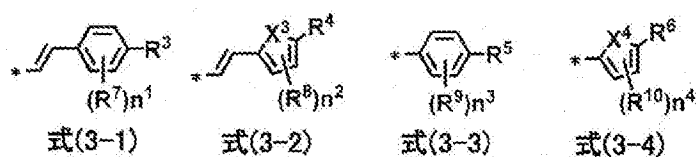
X¹及びX²は、各々独立に、単座配位子を示す。

M¹及びM²は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[請求項2]

前記R¹及びR²が、各々独立に、下記式(3-1)～(3-4)のいずれかで表される請求項1に記載の光電変換素子。

[化2]



式中、R³～R⁶は、各々独立に、水素原子、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、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

$R^7 \sim R^{10}$ は、各々独立に、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、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^1 及び n^3 は各々独立に0～4の整数であり、 n^2 及び n^4 は各々独立に0～2の整数である。

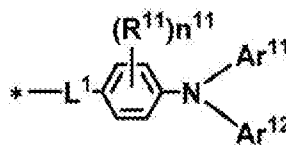
X^3 及び X^4 は、各々独立に、硫黄原子又は酸素原子を示す。

*は前記式(1)及び式(2)中のピリジン環との結合部を示す。

[請求項3] 前記 X^1 及び X^2 が、各々独立に、イソチオシアネート基又はチオシアネート基を示す請求項1又は2に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記 R^1 及び R^2 が、各々独立に、下記式(4)で表される請求項1～3のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化3]



式(4)

式中、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてアルキル基を有する場合、前記アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、前記アルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分

岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4の整数である。

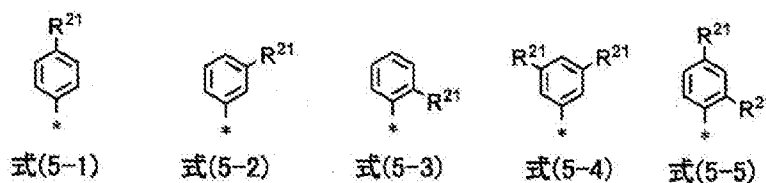
*は前記式(1)及び式(2)中のピリジン環との結合部を示す。

<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[請求項5] 前記 Ar^{11} 及び Ar^{12} が、各々独立に、下記式(5-1)～式(5-5)のいずれかで表される請求項4に記載の光電変換素子。

[化4]



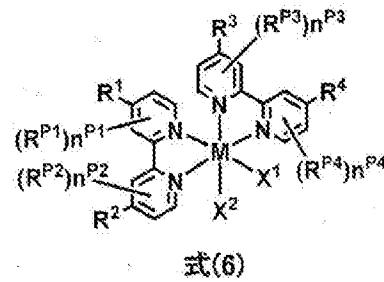
式(5-1)～式(5-3)中、 R^{21} は、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示す。

式(5-4)～式(5-5)中、 R^{21} は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示し、 R^{21} の少なくとも1つはアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基又はハロゲン原子を示す。

ただし、前記 L^1 がエテニレン基である場合、前記アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。*は式(4)中の窒素原子との結合部を示す。

[請求項6] 前記半導体微粒子が、下記式(6)で表される金属錯体色素を担持している請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[化5]



式中、Mは金属イオンを示す。

$R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

$R^{P1} \sim R^{P4}$ は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 $n^{P1} \sim n^{P4}$ は各々独立に0～3の整数である。

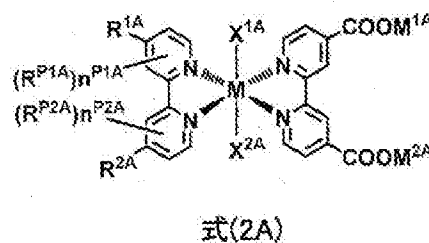
X^1 及び X^2 は各々独立に単座配位子を示す。

[請求項7]

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、

前記感光体層が、下記式(2A)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。

[化6]



式(2A)中、Mは金属イオンを示す。

R^{1A} 及び R^{2A} は、各々独立に、下記式(4)で表される基を示す。

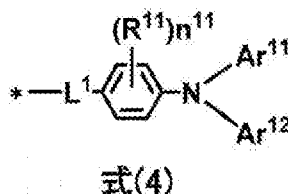
R^{P1A} 及び R^{P2A} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲ

ン原子を示す。 n^{P1A} 及び n^{P2A} は各々独立に0～3の整数である。

X^{1A} 及び X^{2A} は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^{1A} 及び M^{2A} は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[化7]



式(4)中、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてアルキル基を有する場合、前記アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、前記アルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4の整数である。

*は前記式(2A)中のピリジン環との結合部を示す。

<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン

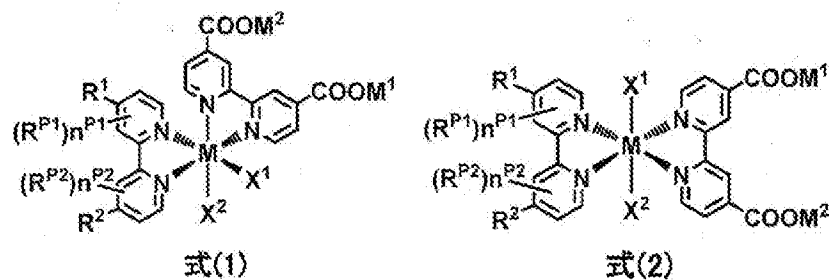
原子又はシアノ基

[請求項8] 前記導電性支持体及び前記半導体微粒子の少なくとも一方の表面に金属酸化物被膜を有する請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 請求項1～8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10] 下記式(1)で表される金属錯体色素と、下記式(2)で表される金属錯体色素とを含有する色素組成物。

[化8]



式中、Mは金属イオンを示す。

R^1 及び R^2 は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

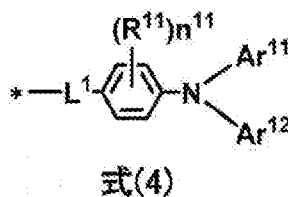
R^{P1} 及び R^{P2} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{P1} 及び n^{P2} は各々独立に0～3の整数である。

X^1 及び X^2 は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^1 及び M^2 は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[請求項11] 前記 R^1 及び R^2 が、各々独立に、下記式(4)で表される請求項10に記載の色素組成物。

[化9]



式中、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてアルキル基を有する場合、前記アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、前記アルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は、0～4の整数である。

*は前記式(1)及び式(2)中のピリジン環との結合部を示す。

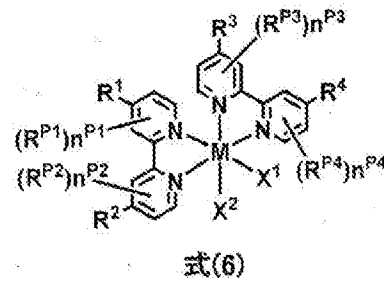
<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[請求項12]

下記式(6)で表される金属錯体色素を含有する請求項10又は11に記載の色素組成物。

[化10]



式中、Mは金属イオンを示す。

$R^1 \sim R^4$ は、各々独立に、アルケニル基、アルキニル基、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

$R^{P1} \sim R^{P4}$ は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 $n^{P1} \sim n^{P4}$ は各々独立に0～3の整数である。

X^1 及び X^2 は各々独立に単座配位子を示す。

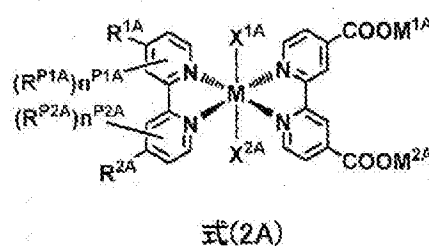
[請求項13] 前記式(1)で表される金属錯体色素及び前記式(2)で表される金属錯体色素が有する前記 M^1 及び M^2 の総モル量のうち、金属カチオン及び非金属カチオンを合計で0.000001～1.5モル含有する請求項10～12のいずれか1項に記載の色素組成物。

[請求項14] 溶媒を含有する請求項10～13のいずれか1項に記載の色素組成物。

[請求項15] 請求項10～14のいずれか1項に記載の色素組成物を含む酸化半導体電極。

[請求項16] 下記式(2A)で表される金属錯体色素。

[化11]



式(2A)中、Mは金属イオンを示す。

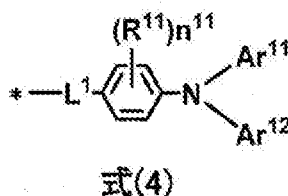
R^{1A} 及び R^{2A} は、各々独立に、下記式(4)で表される基を示す。

R^{P1A} 及び R^{P2A} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{P1A} 及び n^{P2A} は各々独立に0～3の整数である。

X^{1A} 及び X^{2A} は、各々独立に、単座配位子を示す。

M^{1A} 及び M^{2A} は、各々独立に、プロトン、金属カチオン及び非金属カチオンのいずれかを示す。

[化12]



式(4)中、 L^1 は、単結合又はエテニレン基を示す。

Ar^{11} 及び Ar^{12} は、各々独立に、下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するアリール基、又は、無置換のヘテロアリール基若しくは下記置換基群 S_{Ar} から選択される置換基を少なくとも1つ有するヘテロアリール基を示す。

ただし、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてアルキル基を有する場合、前記アルキル基は炭素数3以上の直鎖アルキル基、又は分岐アルキル基である。また、前記 L^1 がエテニレン基であり、前記アリール基が前記置換基としてモノ若しくはジアルキルアミノ基を有する場合、前記アルキルアミノ基中の少なくとも1つのアルキル基は、炭素数5以上の直鎖アルキル基、又は、分岐アルキル基である。

R^{11} は、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 n^{11} は

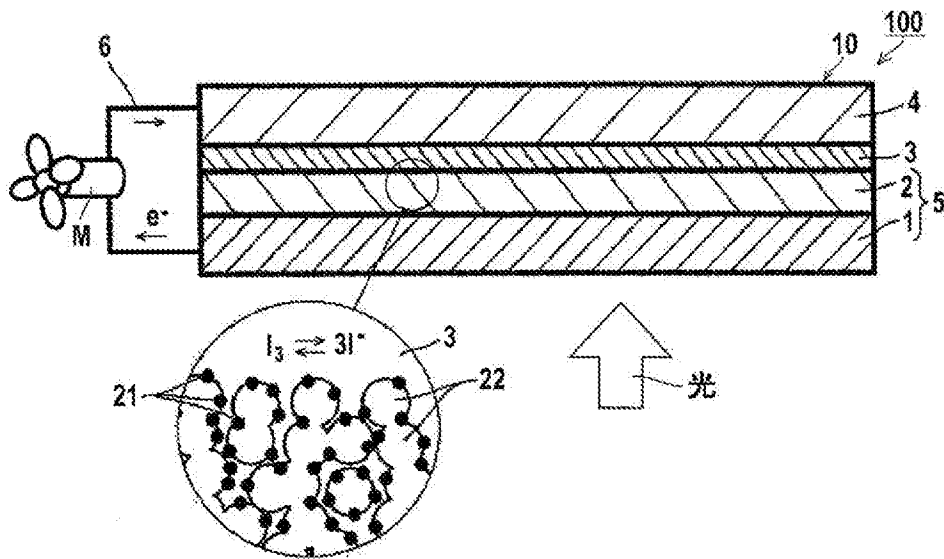
、0～4の整数である。

*は前記式(2A)中のピリジン環との結合部を示す。

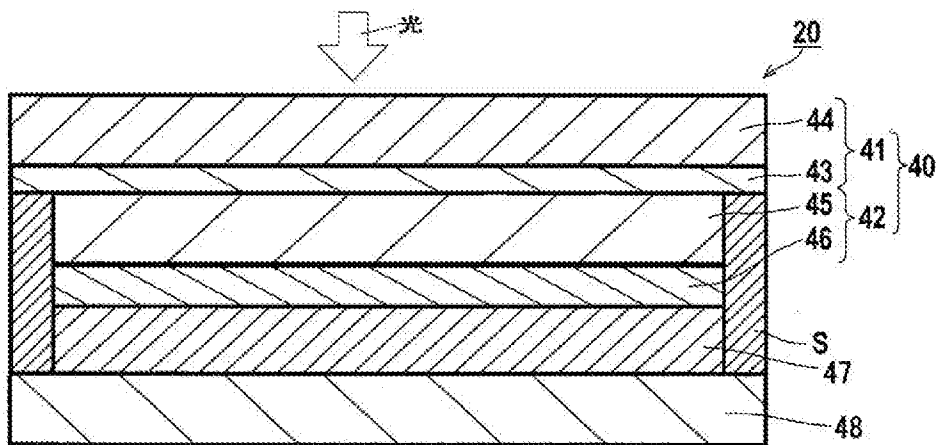
<置換基群 S_{Ar} >

アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリール基、ヘテロアリール基、アミノ基、ハロゲン原子又はシアノ基

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01G9/20 (2006.01) i, C09B57/10 (2006.01) i, C09B67/20 (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)

Int.Cl. H01G9/20, C09B57/10, C09B67/20

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

CPlus/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 2012-216496 A (FUJIFILM CORPORATION) 08 November 2012, claims, examples, paragraphs [0074]-[0077], etc. (Family: none)	1-5, 7-11, 13-16 6, 12
X A	JP 2011-228276 A (FUJIFILM CORPORATION) 10 November 2011, claims, examples, paragraphs [0105], [0106], etc. (Family: none)	1-5, 7-11, 13-16 6, 12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20.03.2018

Date of mailing of the international search report

03.04.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/000146

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-212533 A (FUJIFILM CORPORATION) 01 November 2012, claims, examples, paragraphs [0049]-[0058], etc. (Family: none)	1-5, 7-11, 13-16 6, 12
X A	JP 2010-146864 A (NIPPON KAYAKU KK) 01 July 2010, claims, examples, paragraphs [0035]-[0045], etc. (Family: none)	1-5, 7-11, 13-16 6, 12
A	JP 2012-131906 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 12 July 2012, claims, examples, etc. (Family: none)	1-16
A	CN 1202113 C (INST OF PHOTOSENSITIVE CHEMIST) 18 May 2005, claims, examples, etc. (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i, C09B57/10(2006.01)i, C09B67/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/20, C09B57/10, C09B67/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-216496 A（富士フイルム株式会社）2012.11.08, 特許請求の範囲、実施例、段落0074-0077等 （ファミリーなし）	1-5, 7-11, 13-16 6, 12
X A	JP 2011-228276 A（富士フイルム株式会社）2011.11.10, 特許請求の範囲、実施例、段落0105-0106等 （ファミリーなし）	1-5, 7-11, 13-16 6, 12

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

神野 将志

4 X

3345

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-212533 A (富士フイルム株式会社) 2012. 11. 01, 特許請求の範囲、実施例、段落 0049-0058 等 (ファミリーなし)	1-5, 7-11, 13-16 6, 12
X A	JP 2010-146864 A (日本化薬株式会社) 2010. 07. 01, 特許請求の範囲、実施例、段落 0035-0045 等 (ファミリーなし)	1-5, 7-11, 13-16 6, 12
A	JP 2012-131906 A (東洋インキ S C ホールディングス株式会社) 2012. 07. 12, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16
A	CN 1202113 C (中国科学院感光化学研究所) 2005. 05. 18, 特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)	1-16