

(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
2017年10月5日(05.10.2017)



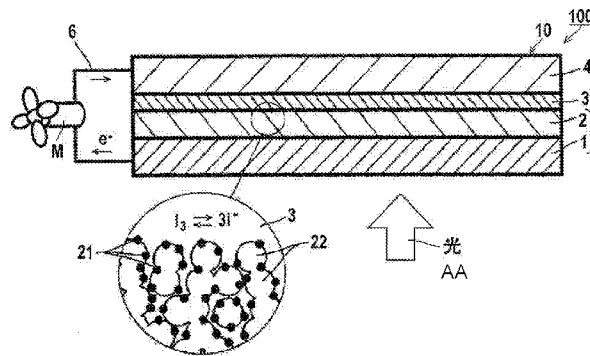
(10) 国際公開番号
WO 2017/169200 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) *C09B 67/20* (2006.01)
C09B 57/10 (2006.01) *C09B 67/44* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005226
- (22) 国際出願日: 2017年2月14日(14.02.2017)
- (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 2016-067577 2016年3月30日(30.03.2016) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲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).
- (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 FFTP MO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, 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, 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))

(54) Title: DYE SOLUTION FOR PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENTS, KIT FOR PREPARING DYE SOLUTION, AND METHOD FOR PRODUCING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子用色素溶液及び色素溶液調製用キット、並びに、光電変換素子の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided are: a dye solution for photoelectric conversion elements, which is used in the production of a photoelectric conversion element and enhances the photoelectric conversion efficiency of the produced photoelectric conversion element even if the adsorption time is reduced, and which is capable of suppressing decrease of the photoelectric conversion efficiency in a high temperature environment; a kit for preparing a dye solution; and a method for producing a photoelectric conversion element, which uses a dye solution for photoelectric conversion elements. A dye solution for photoelectric conversion elements according to the present invention contains at least one metal complex dye represented by a specific formula and a solvent that contains at least one ketone solvent.

(57) 要約: 光電変換素子の製造に用いることにより、吸着時間を短くしても、得られる光電変換素子の光電変換効率を高め、しかも高温環境下での低下を抑制できる光電変換素子用色素溶液及び色素溶液調製用キット、並びに、光電変換素子用色素溶液を用いた光電変換素子の製造方法を提供する。光電変換素子用色素溶液は、特定の式で表される金属錯体色素の少なくとも1種と、ケトン溶媒の少なくとも1種を含む溶媒とを含有する。

WO 2017/169200 A1

明 細 書

発明の名称：

光電変換素子用色素溶液及び色素溶液調製用キット、並びに、光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子用色素溶液及び色素溶液調製用キット、並びに、光電変換素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子は、各種の光センサー、複写機、太陽電池等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あり、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（吸着）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] このような色素増感太陽電池において、ポーラス酸化チタン膜等の担体に金属錯体色素を吸着させる方法として、金属錯体色素を含有する色素溶液に担体を浸漬する方法等が挙げられる。

例えば、特許文献1には、特定構造の金属錯体色素のエタノール溶液に、酸化チタン粒子含有組成物で形成した積層体を浸漬する方法が具体的に記載されている（同文献の段落0192等）。また、特許文献2には、特定構造の金属錯体色素のメタノール溶液にTiO₂電極を浸漬する方法が具体的に記載されている（同文献の段落0265等）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2013-072079号公報

特許文献2：特開2001-291534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の用途は多様化しており、種々の環境下で使用される。このような環境として、晴天時の太陽光（高照度環境）に比べて照度が低い低照度環境、例えば、曇天若しくは雨天時等の太陽光照射環境等、又は、屋内や蛍光灯等の照明装置による低照度環境が挙げられる。更には、高温環境も挙げられる。したがって、近年の光電変換素子及び色素増感太陽電池には、高照度環境下に加えて、低照度環境下及び高温環境下においても、高い光電変換効率を示すことが望まれている。

[0007] また、光電変換素子及び色素増感太陽電池においても、生産効率の向上が求められている。金属錯体色素を吸着させる際には温度等に制約があり、一般的には、数十時間を要する。したがって、この色素の吸着時間を短縮できると、生産効率の向上に大きく貢献できる。

[0008] しかし、従来の方で金属錯体色素を吸着させた光電変換素子は、特に低照度環境下及び高温環境下における光電変換効率の点で十分ではなかった。この点は、生産効率の向上のため色素の吸着時間を短くすると、より顕著となる。

[0009] 本発明は、光電変換素子の製造に用いることにより、吸着時間を短くして

も、得られる光電変換素子の光電変換効率を高め、しかも高温環境下での低下を抑制できる光電変換素子用色素溶液、及び色素溶液調製用キットを提供することを課題とする。また、本発明は、上記の光電変換素子用色素溶液を用いた光電変換素子の製造方法を提供することを課題とする。

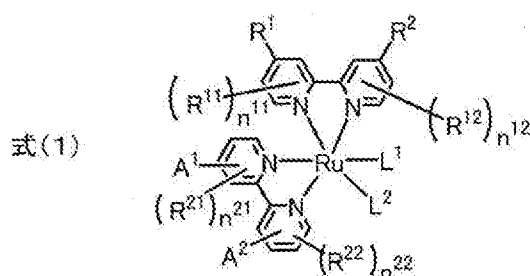
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、光電変換素子及び色素増感太陽電池の製造方法について種々検討したところ、特定の化学構造を有する金属錯体色素とケトン溶媒とを含む色素溶液が金属錯体色素の半導体微粒子への吸着に効果的であること、更にこの色素溶液を用いて金属錯体色素を半導体微粒子に吸着させた光電変換素子が、色素の吸着時間が短くても、高い光電変換効率を示し、高温環境下においても低下しにくいことを見出した。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。

[0011] すなわち、本発明の課題は、以下の手段によって達成された。

<1>下記式(1)で表される金属錯体色素の少なくとも1種と、ケトン溶媒の少なくとも1種を含む溶媒とを含有する光電変換素子用色素溶液。

[化1]



式中、

R^1 及び R^2 は、各々独立に、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、エテニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アミノ基、又は、これらの基を2個以上組み合わせてなる1個の基を示す。

R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原

子を示す。R¹¹及びR¹²は互いに連結して環を形成していてもよい。

n¹¹及びn¹²は、各々独立に、0～3の整数である。

A¹及びA²は、各々独立に、酸性基を示す。

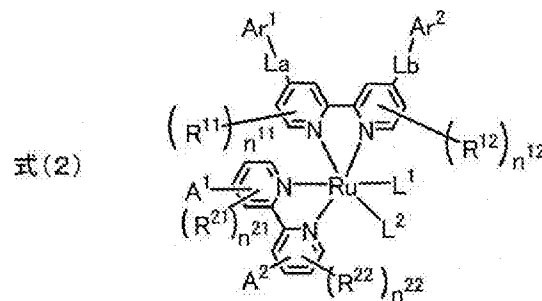
R²¹及びR²²は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、ハロゲン原子又は酸性基を示す。R²¹及びR²²は互いに連結して環を形成していてもよい。

n²¹及びn²²は、各々独立に、0～3の整数である。

L¹及びL²は、各々独立に、単座の配位子、又は、L¹及びL²が互いに連結してなる2座の配位子を示す。

[0012] <2>金属錯体色素が、下記式(2)で表される<1>に記載の光電変換素子用色素溶液。

[化2]



式中、

L^a及びL^bは、各々独立に、単結合、又は、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選択される共役連結基を示す。

A^{r1}及びA^{r2}は、各々独立に、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

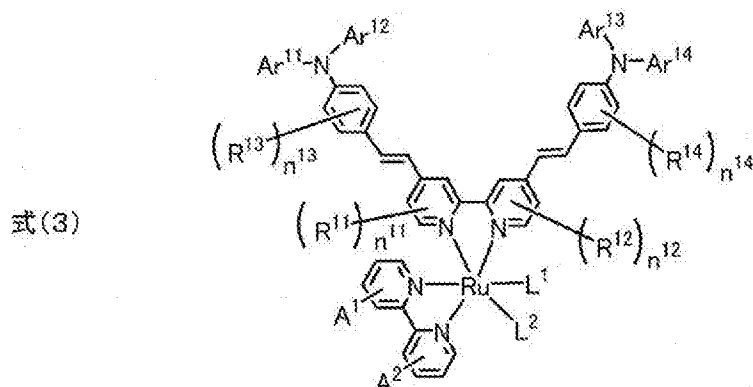
R¹¹、R¹²、n¹¹、n¹²、A¹、A²、R²¹、R²²、n²¹、n²²、L¹及びL²は、それぞれ、上記式(1)におけるR¹¹、R¹²、n¹¹、n¹²、A¹、A²、R²¹、R²²、n²¹、n²²、L¹及びL²と同義である。

[0013] <3>A^{r1}及びA^{r2}は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を有する<2>に記載の光電変換素子用色素溶液。

<4>L^a及びL^bが、エテニレン基である<2>又は<3>に記載の光電変換素子用色素溶液。

[0014] <5>金属錯体色素が、下記式(3)で表される<1>~<4>のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

[化3]



式中、

$Ar^{11} \sim Ar^{14}$ は、各々独立に、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R^{13} 及び R^{14} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

n^{13} 及び n^{14} は、各々独立に、0~4の整数である。

R^{11} 、 R^{12} 、 n^{11} 、 n^{12} 、 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、上記式(1)における R^{11} 、 R^{12} 、 n^{11} 、 n^{12} 、 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 と同義である。

[0015] <6> L^1 及び L^2 が、各々独立に、イソチオシアネート基、チオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、シアネート基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基である<1>~<5>のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

<7>ケトン溶媒が、下記式(4)で表される<1>~<6>のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。



式中、

R^{K1} 及び R^{K2} は、各々独立に、少なくとも炭素数1以上の直鎖のアルキル基

若しくは炭素数 3 以上の分岐のアルキル基を示す。

< 8 > ケトン溶媒の総炭素数が、3 ～ 18 である < 1 > ～ < 7 > のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

< 9 > ケトン溶媒の分子量が、50 ～ 300 である < 1 > ～ < 8 > のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

< 10 > 溶媒中の、上記ケトン溶媒の体積含有率が 50 % 以上である < 1 > ～ < 9 > のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

< 11 > 溶媒が、上記ケトン溶媒のみを含む < 1 > ～ < 10 > のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

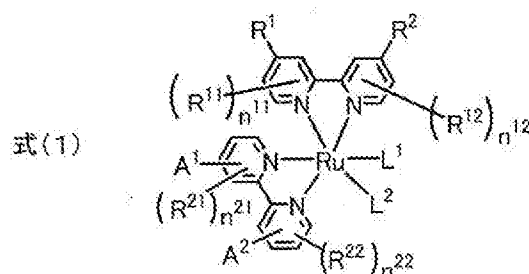
< 12 > ケトン溶媒が、2-ブタノンである < 1 > ～ < 11 > のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液。

< 13 > 半導体微粒子と、上記 < 1 > ～ < 12 > のいずれかに記載の光電変換素子用色素溶液とを接触させる、光電変換素子の製造方法。

< 14 > 半導体微粒子と光電変換素子用色素溶液との接触時間を 30 分以上 5 時間以下とする < 13 > に記載の光電変換素子の製造方法。

[0016] < 15 > 下記式 (1) で表される金属錯体色素の少なくとも 1 種を含有する色素剤と、ケトン溶媒の少なくとも 1 種を含む溶媒を含有する液剤とを組み合わせる色素溶液調製用キット。

[化4]



式中、

R^1 及び R^2 は、各々独立に、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、エチニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アミノ基、又は、これ

らの基を2個以上組み合わせてなる1価の基を示す。

R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 R^{11} 及び R^{12} は互いに連結して環を形成していてもよい。

n^{11} 及び n^{12} は、各々独立に、0～3の整数である。

A^1 及び A^2 は、各々独立に、酸性基を示す。

R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、ハロゲン原子又は酸性基を示す。 R^{21} 及び R^{22} は互いに連結して環を形成していてもよい。

n^{21} 及び n^{22} は、各々独立に、0～3の整数である。

L^1 及び L^2 は、各々独立に、単座の配位子、又は、 L^1 及び L^2 が互いに連結してなる2座の配位子を示す。

[0017] 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。

特定の符号で表示された置換基や連結基、配位子等（以下、置換基等という）が複数あるとき、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いてもよい。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。

[0018] 本明細書において、化合物（錯体、色素を含む）の表示については、化合物そのものの他、その塩、そのイオンを含む意味に用いる。また、目的の効果を奏する範囲で、構造の一部を変化させたものを含む意味である。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、所望の効果を奏する範囲で、任意の置換基を有していてもよい意味である。このことは、置換基、

連結基及び配位子についても同様である。

[0019] 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

[0020] 本発明は、光電変換素子の製造に用いることにより、色素の吸着時間を短くしても、得られる光電変換素子の光電変換効率を高め、しかも高温環境下での低下を抑制できる光電変換素子用色素溶液及び色素溶液調製用キット、並びに、この光電変換素子用色素溶液を用いた光電変換素子の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は、本発明の光電変換素子の製造方法によって製造される第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、本発明の光電変換素子の製造方法によって製造される第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

[0022] [光電変換素子用色素溶液]

本発明の光電変換素子用色素溶液（以下、単に色素溶液ということがある）は、後述する金属錯体色素の少なくとも1種と、ケトン溶媒の少なくとも1種を含む溶媒とを含有する液組成物である。また、色素溶液は各種の添加剤を含有していてもよい。

本発明において、溶液は、溶媒と金属錯体色素等との混合物であればよく、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。

[0023] 本発明の光電変換素子用色素溶液は、光電変換素子の製造に用いることにより、吸着時間を短くしても、得られる光電変換素子の光電変換効率を高め、しかも高温環境下での低下を抑制できる。

その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、ケトン溶媒と下記式（１）で表される金属錯体色素とを含有する光電変換素子用色素溶液を用いると、ケトン溶媒、金属錯体色素及び半導体微粒子それぞれの相互作用が改善される。そのため、半導体微粒子への金属錯体色素の吸着速度が向上し、所定量の金属錯体色素を短時間で吸着させることができる。また、下記式（１）で表される金属錯体色素同士の相互作用が抑制され、金属錯体色素同士の多層吸着が防止される。そのため、特に低照度環境下の光電変換効率に特に大きな影響を与える逆電子移動を効果的に抑制できる。上述の相互作用の改善により、高照度環境だけでなく、低照度環境においても、高い光電変換効率を示す。しかも、半導体微粒子に対する金属錯体色素の吸着状態が改善され、一旦吸着した金属錯体色素が脱離しにくくなっている。よって、高温環境下においても、光電変換効率の低下を抑えて、高い耐久性を示すと考えられる。

本発明において、高照度環境及び低照度環境は、それぞれ、例えば、上述の各環境が挙げられる。高照度環境及び低照度環境は用途等に応じて一義的に決定できるものではなく、特に限定されず、例えば、高照度環境を照度が１万ルクスを超える環境とし、低照度環境を照度が１万ルクス以下の環境とすることができる。

また、環境温度についても、一義的に決定できるものではなく、特に限定されず、例えば、比較的高温環境を温度が２０～１００℃の環境とすることができる。

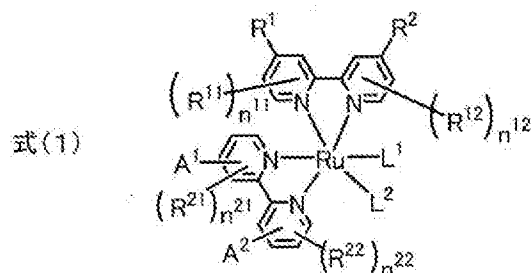
[0024] 本発明の光電変換素子用色素溶液に用いられる金属錯体色素、溶媒及び添加剤について順に説明する。

[0025] ＜金属錯体色素＞

本発明に用いる金属錯体色素は、下記式（１）で表される。

[0026]

[化5]



[0027] 式(1)において、R¹及びR²は、それぞれ、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、エテニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アミノ基、又は、これらの基を2個以上組み合わせてなる1価の基(複合基ともいう)を示し、複合基が好ましい。

[0028] カルボキシ基は、式(1)で表される金属錯体色素に組み込まれたときに、プロトンを放出して解離したアニオンとなってもよい。

カルボキシ基の塩としては、カルボキシ基の上記アニオンと対イオンとからなる塩が挙げられる。対イオンとしては、特に限定されず、例えば、無機若しくは有機のアンモニウムイオン(例えばテトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン等)、ホスホニウムイオン(例えばテトラアルキルホスホニウムイオン、アルキルトリフェニルホスホニウムイオン等)、アルカリ金属イオン(Liイオン、Naイオン、Kイオン等)、アルカリ土類金属イオン、又は、金属錯体イオン等が挙げられる。中でも、無機若しくは有機のアンモニウムイオン又はアルカリ金属イオンが好ましく、有機のアンモニウムイオン(テトラエチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラオクチルアンモニウムイオン、テトラデシルアンモニウムイオン等)がより好ましい。

[0029] R¹及びR²として採りうるアルキル基は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基及び環状(シクロ)アルキル基を含む。

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。

。直鎖アルキル基又は分岐アルキル基としては、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、*n*-ペンチル、2, 2-ジメチルプロピル、*n*-ヘキシル、シクロヘキシル、*n*-ペンチル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、3-エチルヘブチル、2-ブチルオクチル、*n*-デシル、3, 7-ジメチルオクチル、イソデシル、*s*-デシル、*n*-ドデシル、2-ブチルオクチル、*n*-ヘキサデシル、イソヘキサデシル、*n*-エイコシル、*n*-ヘキサコシル、イソオクタコシル等が挙げられる。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。

[0030] 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。

R^1 及び R^2 として採りうるアリール基の環構成原子数は、特に限定されず、6～30が好ましく、6～15がより好ましく、6～13が更に好ましい。

。

[0031] R^1 及び R^2 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。

[0032] 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、チオフエン環、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、チオフエン環又はフラン環が好ましく、チオフエン環がより好ましい。

[0033] 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、ベンゾチオフエン環、ベンゾイソチオフエン環、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、ジベンゾチオフエン環、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）、チエノチオフエン環、トリチオフエン環、シクロペンタジチオフエン環、シクロペンタジフラン環、ベンゾジフラン環、ベンゾジチオフエン環、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。

[0034] R^1 及び R^2 として採りうるアルコキシ基としては、直鎖アルコキシ基、分岐アルコキシ基及び環状（シクロ）アルコキシ基を含む。アルコキシ基のアルキル部分は上記アルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。アルコキシ基の炭素数は、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。

R^1 及び R^2 として採りうるアルキルチオ基としては、直鎖アルキルチオ基、分岐アルキルチオ基及び環状（シクロ）アルキルチオ基を含む。アルキルチオ基のアルキル部分は上記アルキル基と同義であり、好ましいものも同じである。アルキルチオ基の炭素数は、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。

[0035] R^1 及び R^2 として採りうるアリールオキシ基は、芳香族炭化水素環オキシ基に加えて、ヘテロアリールオキシ基を含む。アリールオキシ基における芳香族炭化水素環基は、上記 R^1 及び R^2 として採りうるアリール基と同義である（アリールチオ基において、同じ）。また、アリールオキシ基におけるヘテロアリール環基は、上記 R^1 及び R^2 として採りうるヘテロアリール基と同

義である（アリールチオ基において、同じ）。アリールオキシ基の炭素数は 3～30 が好ましく、3～25 がより好ましく、3～20 が更に好ましく、3～16 が特に好ましい。

R¹及びR²として採りうるアリールチオ基は、芳香族炭化水素環チオ基に加えて、ヘテロアリールチオ基を含む。アリールチオ基の炭素数は 3～30 が好ましく、3～25 がより好ましく、3～20 が更に好ましく、3～16 が特に好ましい。

[0036] R¹及びR²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。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又はN，N-ジ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、R¹及びR²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。

[0037] R¹及びR²として採りうるアミノ基は、後述するように置換基を有していてもいなくてもよく、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、R¹及びR²として採りうる各基、又は、後述する置換基群Tから選ばれる基のうち、R¹及びR²として採りうる上記基以外の基が挙げられる。中でも、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、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、アリール基、ヘテロアリ

ール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基又はハロゲン原子がより好ましく、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基又はハロゲン原子が更に好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基が特に好ましく、アルキル基が最も好ましい。

[0038] アミノ基が置換基を有する場合、置換基数は、特に限定されず、合計で、1～4個が好ましく、1個又は2個が更に好ましい。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。

[0039] アミノ基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、窒素原子に結合するアリール基を有するアミノ基がアリール基に置換基を有する場合、このアリール基の窒素原子に結合する環構成原子に対して、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位が好ましく、4位がより好ましい。上記アリール基が2つの置換基を有する場合、置換位置は、2位及び4位、又は、2つとも3位が好ましい。

[0040] アミノ基が窒素原子に結合するアルキル基又はアリール基を2個有する場合、2個の、アルキル基又はアリール基は、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、置換基群Tから選ばれる基、好ましくはアルキル基が挙げられる。

[0041] R^1 及び R^2 として採りうるアミノ基としては、例えば、N，N-ジアルキルアミノ、N，N-ジフェニルアミノ、N，N-ジ（4-アルキルフェニル）アミノ又はN，N-ジ（4-アルコキシフェニル）アミノが挙げられる。具体的には、例えば、N，N-ジエチルアミノ、N，N-ジヘキシルアミノ、N，N-ジフェニルアミノ、N，N-ジナフチルアミノ、N，N-フェニルナフチルアミノ、N，N-ジフェニルフルオレニルアミノ、9-カルバゾリル、N，N-ジ（4-（n-ブチル）フェニル）アミノ、N，N-ジ（4-（t-ブチル）フェニル）アミノ、N，N-ジ（4-（n-ヘキシル）フ

エニル) アミノ、N, N-ジ (4- (n-オクチルオキシ) フェニル) アミノ又はN, N-ジ (4- (n-ヘキシル) チエニル) アミノ等が挙げられる。

[0042] R¹及びR²として上記各基を単独で採る場合、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基が好ましく、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基がより好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基が更に好ましい。

[0043] R¹及びR²として採りうる上記1価の基としては、上述の、アルキル基、エテニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアミノ基からなる群より選択される基を2個以上組み合わせてなる1価の複合基が挙げられる。ここで、基を組み合わせてなる複合基とは、上記群から選択される基が有する水素原子を上記群から選択される他の基で置換してなる1価の基をいう。例えば、アリールエテニル基の場合、上記群から選択したエテニル基の水素原子を上記群から選択したアリール基で置換してなる基とする。

[0044] 複合基において、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、例えば、2～10個が好ましく、2～6個がより好ましく、2～5個が更に好ましい。

[0045] 上記基の組み合わせとしては、特に限定されず、R¹又はR²が結合するピリジン環と共役系を形成できる基を含む組み合わせが好ましい。

共役系を形成できる基としては、例えば、エテニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、又は、これらの2個以上からなる基が挙げられる。2個以上からなる基としては、具体的には、エテニル基若しくはエチニル基とアリール基若しくはヘテロアリール基とを組み合わせた基、又は、アリール基若しくはヘテロアリール基のみを組み合わせた基等が挙げられる。

上記複合基における基の組み合わせとしては、例えば、共役系を形成できる基のみの組み合わせ（上述の2個以上からなる基）、又は、共役系を形成

できる基と、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基及びアミノ基の少なくとも1つとの組み合わせが好ましく、共役系を形成できる基と、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基及びアミノ基の少なくとも1つとの組み合わせがより好ましく、共役系を形成できる基とアミノ基との組み合わせ、又は、共役系を形成できる基とアミノ基とアルキル基の組み合わせが更に好ましい。

[0046] 上記群に含まれる各基は、 R^1 及び R^2 として採りうる基として上述したものと同義であり、好ましいものも同じである。

[0047] R^1 及び R^2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、特に限定されず、後述する置換基群Tから選ばれる基のうち、 R^1 及び R^2 として採りうる上記基以外の基が挙げられる。例えば、 R^1 及び R^2 としてアルキル基を採る場合、置換基としてはハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0048] 式(1)において、 R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

R^{11} 及び R^{12} として採りうる、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基及びアミノ基は、それぞれ、 R^1 及び R^2 として採りうる、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基及びアミノ基と同義であり、好ましいものも同じである。

R^{11} 及び R^{12} 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。

R^{11} 及び R^{12} として採りうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。中でも、塩素原子又は臭素原子が好ましい。

[0049] R^{11} 及び R^{12} は、互いに連結して環を形成していてもよい。 R^{11} 及び R^{12} が連結する態様は特に限定されず、下記の態様が含まれる。例えば、 R^{11} 同

士又は R^{12} 同士が互いに連結して、 R^{11} 又は R^{12} が結合するピリジン環とともに、環（縮環）を形成する態様、 R^{11} 及び R^{12} が連結して R^{11} 及び R^{12} が結合する2つのピリジン環とともに環（縮環）を形成する態様（ R^{11} 又は R^{12} が2つのピリジン環に結合して環を形成する態様を含む）が挙げられる。

[0050] R^{11} 及び R^{12} が複数存在する場合、複数の R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ、互いに同一でも異なってもよい。また、 R^{11} 又は R^{12} が複数存在し、そのうちの一部の R^{11} 又は R^{12} が環を形成する場合、残りの R^{11} 又は R^{12} は、ピリジン環に結合してもよく、また、 R^{11} 又は R^{12} が形成した環に結合していてもよい。

R^{11} 及び R^{12} は、それぞれ、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、後述する置換基群Tから選ばれる基が挙げられる。

R^{11} 及び R^{12} が結合する各ピリジン環の位置は、特に限定されない。

[0051] n^{11} 及び n^{12} は、それぞれ、0～3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。

[0052] 式（1）において、 A^1 及び A^2 は、それぞれ、酸性基を示す。

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以下の置換基である。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、ホスホニル基、ホスホリル基、スルホ基、ホウ酸基、フェノール性水酸基、スルホンアミド基等の酸性を示す酸基、又は、これらの酸基を有する基が挙げられる。酸基を有する基は、酸基と連結基とを有する基が挙げられる。連結基は、特に限定されず、2価の基が挙げられ、好ましくは、アルキレン基、アルケニレン基、アルキニレン基、アリーレン基又はヘテロアリーレン基等が挙げられる。この連結基は後述する置換基群Tから選ばれる基を置換基として有していてもよい。酸基と連結基とを有する酸性基としては、例えば、カルボキシメチル、カルボキシビニレン、ジカルボキシビニレン、シアノカルボキシビニレン、2–カルボキシ–1–プ

ロペニル、2-カルボキシ-1-ブテニル、カルボキシフェニル等を好ましく挙げることができる。

酸性基としては、好ましくは、後述する例示化合物が有する酸性基であり、より好ましくは、カルボキシ基、ホスホニル基、スルホ基、又はカルボキシ基を有する基であり、更に好ましくはカルボキシ基である。

[0053] 酸性基は、式(1)で表される金属錯体色素に組み込まれたときに、プロトンを放出して解離したアニオンとなっていてよく、塩となっていてよい。酸性基が塩となるときの対イオンとしては、特に限定されず、上述の対イオンが挙げられる。

[0054] A^1 及び A^2 は、互いに同一でも異なっていてよい。

[0055] A^1 及び A^2 が結合するピリジン環の位置は、特に限定されない。例えば、ビピリジン配位子の各ピリジン環において、Ruに配位する環構成窒素原子(1位)に対して、3~6位の環構成炭素原子であることが好ましく、4位又は5位の環構成炭素原子であることがより好ましく、4位の環構成炭素原子であることが更に好ましい。

[0056] R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、ハロゲン原子又は酸性基を示す。

R^{21} 及び R^{22} として採りうる、アルキル基及びアリール基は、それぞれ、 R^1 及び R^2 として採りうる、アルキル基及びアリール基と同義であり、好ましいものも同じである。

R^{21} 及び R^{22} 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。

R^{21} 及び R^{22} として採りうるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。中でも、塩素原子又は臭素原子が好ましい。

R^{21} 及び R^{22} として採りうる酸性基としては、上述した酸性基と同義であり、好ましいものも同じである。

[0057] R^{21} 及び R^{22} は、互いに連結して環を形成していてもよい。

R^{21} 及び R^{22} が連結する態様は特に限定されず、下記の態様が含まれる。
例えば、 R^{21} 同士又は R^{22} 同士が互いに連結して、 R^{21} 又は R^{22} が結合するピリジン環とともに、環（縮環）を形成する態様と、 R^{21} 及び R^{22} が連結して R^{21} 及び R^{22} が結合する2つのピリジン環とともに環（縮環）を形成する態様（ R^{21} 又は R^{22} が2つのピリジン環に結合して環を形成する態様を含む）と、これらを組み合わせた態様とが挙げられる。

R^{21} 及び R^{22} は、互いに連結して環を形成する場合、 R^{21} 及び R^{22} を有するビピリジン配位子の化学構造は、特に限定されない。例えば、 R^{21} 同士又は R^{22} 同士が連結する態様の例として後述する例示化合物B-5-1~6又はB-7-1~6が挙げられる。また、 R^{21} 及び R^{22} が連結する態様の例として、後述する例示化合物B-3-1~6又はB-4-1~6等が挙げられる。更に、上記組み合わせた態様の例としては、後述する例示化合物B-6-1~6、B-8-1~6及びB-9-1~6等が挙げられる。

[0058] R^{21} 及び R^{22} が複数存在する場合、複数の R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ、互いに同一でも異なってもよい。また、 R^{21} 又は R^{22} が複数存在し、そのうちの一部の R^{21} 又は R^{22} が環を形成する場合、残りの R^{21} 又は R^{22} は、ピリジン環に結合してもよく、また、 R^{21} 又は R^{22} が形成した環に結合していてもよい。

R^{21} 及び R^{22} は、それぞれ、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、後述する置換基群Tから選ばれる基が挙げられる。置換基としてはハロゲン原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

[0059] R^{21} 及び R^{22} が結合する各ピリジン環の位置は、特に限定されない。例えば、ビピリジン配位子の各ピリジン環においては、Ruに配位する環構成窒素原子に対して、3~6位の環構成炭素原子であることが好ましく、3位、5位又は6位の環構成炭素原子であることがより好ましい。

[0060] n^{21} 及び n^{22} は、それぞれ、0~3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。

[0061] L^1 及び L^2 は、それぞれ、単座の配位子、又は、 L^1 及び L^2 が互いに連結

してなる2座の配位子を示し、単座の配位子が好ましい。

L¹及びL²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、イソチオシアネート基、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。

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、特に好ましくは、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-ジケトンである。

L¹及びL²がアルキル基、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。

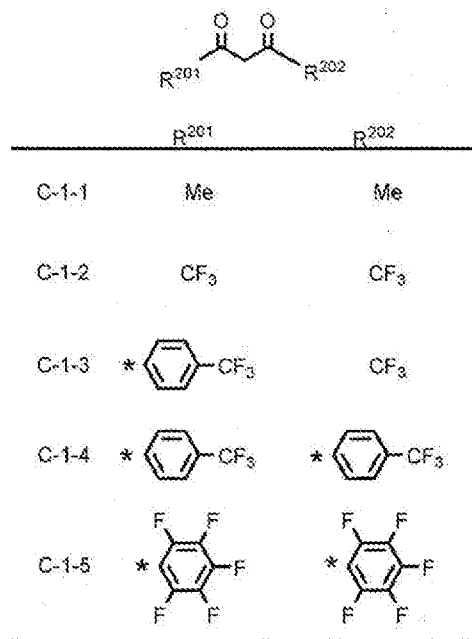
[0062] L¹及びL²が、互いに連結してなる2座の配位子のとき、アシルオキシ基、アシルチオ基、チオアシルオキシ基、チオアシルチオ基、アシルアミノオキシ基、チオカルバメート基、ジチオカルバメート基、チオカルボネート基、ジチオカルボネート基、トリチオカルボネート基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、1, 3-ジケトン、カルボンアミド、チオカルボンアミド又はチオ尿素が好ましい。

L¹及びL²が、それぞれ、単座の配位子のとき、イソチオシアネート基、チオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、シアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロゲン原子、カルボニル、ジアルキルケトン又はチオ尿素が好ましく、イソチオシアネート基、チオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、シアネート基、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基又はハロゲン原子がより好ましく、イソチオシアネート基、チオシアネート基、イソシアネート基、シアネート基及びシアノ基が更に好ましい。

[0063] 上記1, 3-ジケトンからなる配位子としては、下記に示すものが好ましい。

下記例においてMeはメチルを示し、*はカルボニル炭素との結合部位を示す。

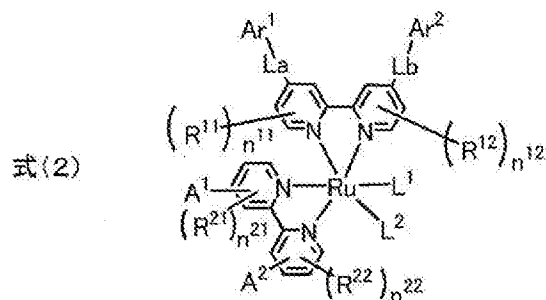
[0064] [化6]



[0065] 本発明に用いる金属錯体色素は、下記式(2)で表されることが好ましい。

[0066]

[化7]



[0067] 式(2)において、 R^{11} 、 R^{12} 、 n^{11} 、 n^{12} 、 A^1 、 A^2 、 R^{21} 、 R^{22} 、 n^{21} 、 n^{22} 、 L^1 及び L^2 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。

[0068] L^a 及び L^b は、それぞれ、単結合、又は、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選択される共役連結基を示し、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選択される共役連結基が好ましい。

L^a 又は L^b が共役連結基である場合、式(2)中の、 $-L^a-Ar^1$ 及び $-L^b-Ar^2$ は、それぞれ、式(1)の R^1 及び R^2 における、上述の共役系を形成できる基に対応する。

[0069] L^a 及び L^b として採りうる共役連結基としては、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基又はヘテロアリーレン基が挙げられる。

エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基としては、それぞれ、 R^1 及び R^2 として採りうる、エテニル基、エチニル基、アリール基及びヘテロアリール基の各基から水素原子を更に1個取り除いた基が挙げられる。

共役連結基としては、エテニレン基、エチニレン基、フェニレン基、フラニル基又はチエニル基が好ましく、エテニレン基がより好ましい。

[0070] Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ、アリール基又はヘテロアリール基を示し、アリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

Ar^1 及び Ar^2 として採りうる、アリール基及びヘテロアリール基としては、 R^1 及び R^2 として採りうる、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。

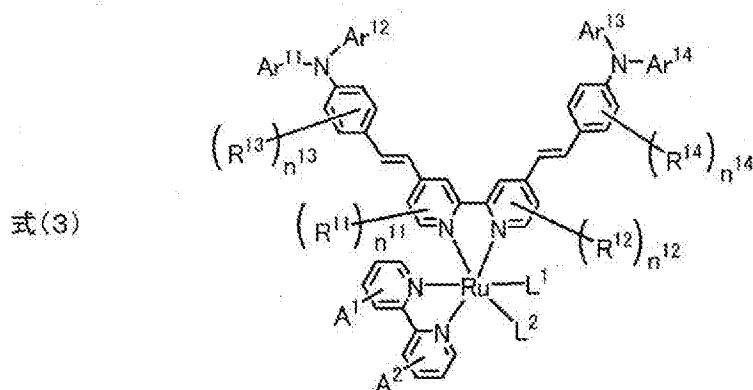
Ar^1 及び Ar^2 は、それぞれ、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、 R^1 及び R^2 として採りうる上記各基が好ましく、中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、エチニル基又はアミノ基がより好ましく、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基が更に好ましく、アミノ基が特に好ましい。また、置換基として、これら以外の置換基を有していてもよく、例えば、後述する置換基群 T から選ばれる基のうち、 R^1 及び R^2 として採りうる上記基以外の基が挙げられる。

[0071] Ar^1 及び Ar^2 が、それぞれ、置換基を有する場合、置換基数は、特に限定されず、1 又は 2 個が好ましく、1 個がより好ましい。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。

Ar^1 及び Ar^2 が、それぞれ、置換基を有する場合、その置換位置は、特に限定されない。例えば、 Ar^1 及び Ar^2 において、L a 及び L b に結合する環構成原子に対して、2 位（隣接位）～4 位が好ましい。 Ar^1 及び Ar^2 が 6 員環である場合、3 位又は 4 位がより好ましく、4 位が更に好ましい。 Ar^1 及び Ar^2 が 5 員環である場合、2 位又は 3 位がより好ましい。

[0072] 本発明に用いる金属錯体色素は、下記式（3）で表されることが好ましい。

[0073] [化8]



[0074] 式（3）において、 R^{11} 、 R^{12} 、 n^{11} 、 n^{12} 、 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 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。

[0075] $A r^{11} \sim A r^{14}$ は、それぞれ、アリール基又はヘテロアリール基を示し、アリール基が好ましい。

$A r^{11} \sim A r^{14}$ として採りうる、アリール基及びヘテロアリール基としては、 R^1 及び R^2 として採りうる、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。

式（３）において、アミノ基、 $-N(A r^{11})(A r^{12})$ 及び $-N(A r^{13})(A r^{14})$ は、それぞれ、上記 R^1 及び R^2 として採りうるアミノ基（ N ， N -ジアリールアミノ基、 N ， N -ジヘテロアリールアミノ基及び N -アリール- N -ヘテロアリールアミノ基）と同義であり、好ましいものも同じである。

[0076] R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、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、アルコキシ基又はアミノ基が好ましい。

R^{13} 及び R^{14} として採りうる、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基及びアミノ基としては、 R^1 及び R^2 として採りうる、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基及びアミノ基と同義であり、好ましいものも同じである。

R^{13} 及び R^{14} として採りうるハロゲン原子としては、 R^{11} 及び R^{12} として採りうるハロゲン原子と同義であり、好ましいものも同じである。

[0077] R^{13} 及び R^{14} が複数存在する場合、複数の R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、互いに同一でも異なってもよい。また、 R^{13} 同士又は R^{14} 同士が、それぞれ、互いに連結して、 R^{13} 又は R^{14} が結合するベンゼン環とともに、環（縮環）を形成していてもよい。

R^{13} 及び R^{14} は、それぞれ、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、後述する置換基群 T から選ばれる基が挙げられる。

R^{13} 及び R^{14} が結合するベンゼン環基の位置は、特に限定されない。例えば、エテニレン基に結合する環構成炭素原子に対して、２位又は３位の環構

成炭素原子である。

[0078] n^{13} 及び n^{14} 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。

[0079] 上記金属錯体色素は、例えば、特許文献1又は2に記載の方法、太陽電池に関する上記特許文献、通常の方法、又は、これらに準じた方法で合成することができる。

[0080] 上記金属錯体色素は、溶液における極大吸収波長が、好ましくは300～1000 nmの範囲であり、より好ましくは350～950 nmの範囲であり、特に好ましくは370～900 nmの範囲である。

[0081] <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。置換基群Tには上述の酸性基は含まれない。

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、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。

本発明において、基が非環状骨格及び環状骨格を形成しうる場合、特段の断りがない限り、この基は、非環状骨格の基と環状骨格の基を含む。例えば、アルキル基は、直鎖アルキル基、分岐アルキル基及び環状（シクロ）アルキル基を含む。基が環状骨格を形成しうる場合、環状骨格を形成する基の原子数の下限は、この基について具体的に記載した原子数の下限にかかわらず、3以上であり、5以上が好ましい。

なお、下記置換基群T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。

[0082] 置換基群Tに含まれる基としては、下記の基、及び、下記の基を複数組み合わせる基が挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12）、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）、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）、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（芳香族炭化水素環基、好ましくは炭素数6～26）、ヘテロ環基（環構成原子として少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子、窒素原子を有し、好ましくは炭素数2～20である。5員環又は6員環がより好ましい。ヘテロ環基には芳香族ヘテロ環基（ヘテロアリール基という）及び脂肪族ヘテロ環基を含む。）、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）、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（好ましくは炭素数2～20）、

[0083] 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、ヘテロ環アミノ基を含む）、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く、例えば、N，N－ジメチルカルバモイル、N－シクロヘキシルカルバモイル又はN－フェニルカルバモイル）、

[0084] 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、

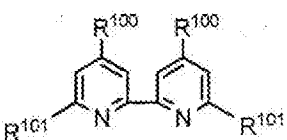
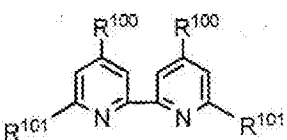
- より好ましくは1～12)、シクロアルキルチオ基(好ましくは炭素数3～20)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6～26)、アルキル、シクロアルキル若しくはアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1～20)、
- [0085] シリル基(好ましくは炭素数1～20で、アルキル、アリール、アルコキシ及びアリールオキシが置換したシリル基が好ましい)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数1～20で、アルキル、アリール、アルコキシ及びアリールオキシが置換したシリルオキシ基が好ましい)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、又は、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子)が挙げられる。
- [0086] 置換基群Tから選ばれる基は、より好ましくはアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、シクロアルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、シクロアルコキシカルボニル基、アミノ基、アシルアミノ基、シアノ基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。
- [0087] 本発明において、化合物ないし置換基等がアルキル基、アルケニル基等を含むとき、これらは置換されていても無置換でもよい。例えば、置換されていてもよいアルキル基として、ハロゲン化アルキル基が挙げられる。またアリール基、ヘテロ環基等を含むとき、それらは単環でも縮環でもよく、置換されていても無置換でもよい。
- [0088] 金属錯体色素が有する各配位子の具体例を以下に示す。
- 下記具体例において、式(1)中の A^1 及び A^2 を有する配位子をアクセプター配位子、 R^1 及び R^2 を有する配位子を補助配位子という。また、Etはエチルを示し、*は結合部位を示す。また、下記具体例に対して、カルボキシ基の少なくとも1つを上述のカルボキシ基の塩とした配位子及び金属錯体色素も、挙げられる。

金属錯体色素としては、下記に示す各配位子を適宜に組み合わせたものが

具体的に挙げられる。金属錯体色素の好ましい具体例としては、下記表 1 及び実施例に示すが、本発明はこれらの金属錯体色素に限定されない。

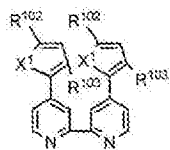
[0089] まず、補助配位子の具体例を示す。

[化9]

					
	R ¹⁰⁰	R ¹⁰¹		R ¹⁰⁰	R ¹⁰¹
A-1-1	—CO ₂ H	H	A-1-7	*—O—CH ₂ (CH ₂) ₆ —	H
A-1-2	*—CH ₂ (CH ₂) ₄ —	H	A-1-8	*—S—CH ₂ (CH ₂) ₆ —	H
A-1-3	*—CH ₂ (CH ₂) ₈ —		A-1-9	*—CH ₂ (CH ₂) ₈ —	Cl
A-1-4	*—CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)—	H	A-1-10	—CO ₂ H	Cl
A-1-5	*—CH ₂ CH ₂ CH(CH ₃)CH ₂ CH ₂ —	H	A-1-11	—CO ₂ H	Br
A-1-6	*—CH ₂ OCH ₂ OCH ₂ OCH ₂ O—	H	A-1-12	*—CH ₂ CH ₂ C(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)F—	H
			A-1-13	*—CH ₂ (CH ₂) ₃ Cl	F

[0090]

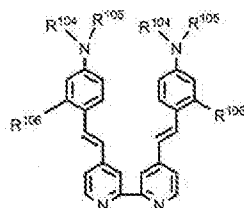
[化10]



	R ¹⁰²	R ¹⁰³	X ¹		R ¹⁰²	R ¹⁰³	X ¹
A-2-1	*	H	S	A-2-12	*	H	S
A-2-2	*	*	S				
A-2-3	H	*	S				
A-2-4	*	H	O				
A-2-5	*	H	S	A-2-13	*	H	C≡C
A-2-6	*	H	S				
A-2-7	*	H	S	A-2-14	*	H	C≡C
A-2-8	*	H	C≡C				
A-2-9	*	H	S	A-2-15	*	H	S
A-2-10	*	H	S				
A-2-11	*	H	S	A-2-16	*	H	S

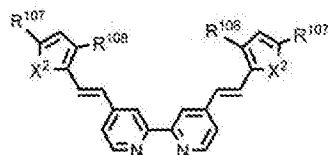
[0091]

[化11]



	R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶		R ¹⁰⁴	R ¹⁰⁵	R ¹⁰⁶
A-3-1	Et	Et	H	A-3-10	*	*	H
A-3-2	Et	Et	*GEt	A-3-11	*	*	H
A-3-3	*	*	H	A-3-12	*	*	H
A-3-4	*	*	*O	A-3-13	*	*	H
A-3-5	*	*	H	A-3-14	Et	Et	*N(Et) ₂
A-3-6	*	*	H	A-3-15	*	*	*N(Ph) ₂
A-3-7	*	*	H				
A-3-8	*	*	H				
A-3-9	*	*	H				

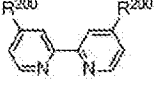
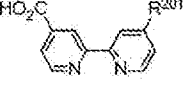
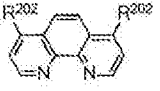
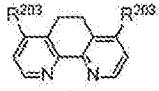
[0092] [化12]



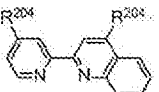
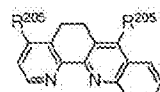
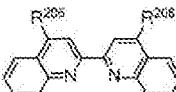
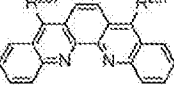
	R ¹⁰⁷	R ¹⁰⁸	X ²		R ¹⁰⁷	R ¹⁰⁸	X ²
A-4-1	*	H	S	A-4-8	*	H	S
A-4-2	*	*	S	A-4-9	*	H	C=C
A-4-3	H	*	S	A-4-10	*	H	S
A-4-4	*	H	Q	A-4-11	*	H	S
A-4-5	*S	H	S				
A-4-6	*	H	S				
A-4-7	*	H	S				

[0093] 次に、アクセプター配位子の具体例を示す。

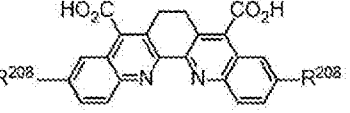
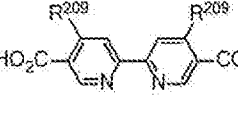
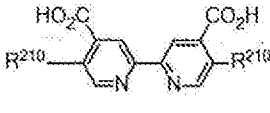
[化13]

			
R ²⁰⁵	R ²⁰¹	R ²⁰²	R ²⁰³
B-1-1 —CO ₂ H	B-2-1 —SO ₃ H	B-3-1 —CO ₂ H	B-4-1 —CO ₂ H
B-1-2 —SO ₃ H	B-2-2 —PO ₃ H ₂	B-3-2 —SO ₃ H	B-4-2 —SO ₃ H
B-1-3 —PO ₃ H ₂	B-2-3 —OPO ₃ H ₂	B-3-3 —PO ₃ H ₂	B-4-3 —PO ₃ H ₂
B-1-4 —OPO ₃ H ₂	B-2-4 —OH	B-3-4 —OPO ₃ H ₂	B-4-4 —OPO ₃ H ₂
B-1-5 —OH	B-2-5 —NHSO ₂ CH ₃	B-3-5 —OH	B-4-5 —OH
B-1-6 —NHSO ₂ CH ₃		B-3-6 —NHSO ₂ CH ₃	B-4-6 —NHSO ₂ CH ₃

[0094] [化14]

			
R ²⁰⁴	R ²⁰⁵	R ²⁰⁶	R ²⁰⁷
B-5-1 —CO ₂ H	B-6-1 —CO ₂ H	B-7-1 —CO ₂ H	B-8-1 —CO ₂ H
B-5-2 —SO ₃ H	B-6-2 —SO ₃ H	B-7-2 —SO ₃ H	B-8-2 —SO ₃ H
B-5-3 —PO ₃ H ₂	B-6-3 —PO ₃ H ₂	B-7-3 —PO ₃ H ₂	B-8-3 —PO ₃ H ₂
B-5-4 —OPO ₃ H ₂	B-6-4 —OPO ₃ H ₂	B-7-4 —OPO ₃ H ₂	B-8-4 —OPO ₃ H ₂
B-5-5 —OH	B-6-5 —OH	B-7-5 —OH	B-8-5 —OH
B-5-6 —NHSO ₂ CH ₃	B-6-6 —NHSO ₂ CH ₃	B-7-6 —NHSO ₂ CH ₃	B-8-6 —NHSO ₂ CH ₃

[0095] [化15]

		
R ²⁰⁸	R ²⁰⁹	R ²¹⁰
B-9-1 —Cl	B-10-1 —Ph	B-11-1 —Cl
B-9-2 —C ₆ H ₁₁	B-10-2 —C ₆ H ₁₁	B-11-2 —Br
B-9-3 —CN	B-10-3 —CN	B-11-3 —C ₆ H ₁₁
B-9-4 —OH	B-10-4 —OH	B-11-4 —CN
B-9-5 —H	B-10-5 —H	B-11-5 —OH
B-9-6 —CH ₂ CO ₂ H	B-10-6 —Br	B-11-6 —H
		B-11-7 —CH ₂ CO ₂ H
		B-11-8 —Ph
		B-11-9 —CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃

[0096]

[表1]

表 1

金属錯体 色素No.	補助配位子 No.	アクセプター 配位子No.	L ¹	L ²	金属錯体 色素No.	補助配位子 No.	アクセプター 配位子No.	L ¹	L ²
1	A-1-1	B-1-1	NCS	NCS	14	A-3-6	B-1-1	NCS	NCS
2	A-1-3	B-1-1	NCS	NCS	15	A-3-6	B-1-2	NCS	NCS
3	A-1-5	B-1-1	NCS	NCS	16	A-3-6	B-5-1	NCS	NCS
4	A-2-1	B-1-1	NCS	NCS	17	A-3-6	B-7-1	NCS	NCS
5	A-2-5	B-1-1	NCS	NCS	18	A-3-6	B-11-1	NCS	NCS
6	A-2-6	B-1-1	NCS	NCS	19	A-3-9	B-1-1	NCS	NCS
7	A-2-9	B-1-1	NCS	NCS	20	A-3-9	B-3-1	NCS	NCS
8	A-2-12	B-1-1	NCS	NCS	21	A-4-1	B-1-1	NCS	NCS
9	A-2-16	B-1-1	NCS	NCS	22	A-4-7	B-1-1	NCS	NCS
10	A-3-1	B-1-1	NCS	NCS	23	A-4-7	B-1-2	NCS	NCS
11	A-3-3	B-1-1	NCS	NCS	24	A-4-8	B-1-1	NCS	NCS
12	A-3-4	B-1-1	NCS	NCS	25	A-4-11	B-1-1	NCS	NCS
13	A-3-5	B-1-1	NCS	NCS					

[0097] 光電変換素子用色素溶液は、上記金属錯体色素を1種、又は、2種以上含有する。

2種以上含有する場合、2種の金属錯体色素は、異なる化学式で表される金属錯体色素であってもよく、同一の化学式で表される異性体であってもよい。

また、上記金属錯体色素以外の色素を併用することもできる。併用できる色素としては、式(1)で表される金属錯体色素以外の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。中でも、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。

[0098] 式(1)で表される金属錯体色素と他の色素を併用する場合、式(1)で表される金属錯体色素の質量/他の色素の質量の比は、95/5~10/90が好ましく、95/5~50/50がより好ましく、95/5~60/40が更に好ましく、95/5~65/35が特に好ましく、95/5~70/30が最も好ましい。

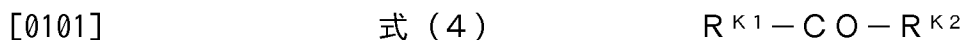
[0099] 上記金属錯体色素の、光電変換素子用色素溶液中の含有量は、特に限定されず、例えば、0.01~5ミリモル/Lであることが好ましく、0.05~2ミリモル/Lであることがより好ましく、0.1~0.5ミリモル/Lであることが更に好ましい。

[0100] <溶媒>

本発明に用いる溶媒は、ケトン溶媒を含む。

ケトン溶媒としては、少なくとも1つのカルボニル基を含む溶媒であれば特に限定されない。ケトン溶媒が有するカルボニル基の数は、1個又は2個が好ましく、1個がより好ましい。

ケトン溶媒は、脂肪族ケトン及び芳香族ケトンを含む。脂肪族ケトンは、飽和脂肪族ケトンでも不飽和脂肪族ケトンでもよく、また、直鎖状ケトンでも分岐状ケトンでも環状ケトンでもよい。本発明においては、脂肪族ケトンが好ましく、直鎖状脂肪族ケトン又は分岐状脂肪族ケトンがより好ましく、下記式(4)で表されるケトンが更に好ましい。



[0102] 式(4)において、 R^{K1} 及び R^{K2} は、各々独立に、少なくとも炭素数1以上の直鎖のアルキル基若しくは炭素数3以上の分岐のアルキル基である。

直鎖のアルキル基の炭素数としては、1以上であれば特に限定されず、1~17であることが好ましく、1~10であることがより好ましく、1~5であることが更に好ましい。

分岐のアルキル基の炭素数としては、3以上であれば特に限定されず、3~17であることが好ましく、3~10であることがより好ましく、3~5であることが更に好ましい。

このような直鎖アルキル基としては、上述の R^1 及び R^2 として採りうるアルキル基で説明した直鎖アルキル基が挙げられる。また、分岐アルキル基としては、上述の R^1 及び R^2 として採りうるアルキル基で説明した分岐アルキル基の他に、2-メチルプロピル、2-ブチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、2-ペンチル、4-メチルペンチル等が挙げられる。

[0103] R^{K1} 及び R^{K2} は、互いに同一でも異なってもよい。

R^{K1} 及び R^{K2} の組み合わせは、特に限定されず、後述する総炭素数又は分子量を満たす組み合わせが好ましく、後述する例示化合物となる組み合わせがより好ましい。

[0104] ケトン溶媒は、光電変換効率及び耐久性の点で、総炭素数が、3～18であることが好ましく、3～12であることがより好ましく、3～7であることが更に好ましく、3～5であることが特に好ましい。

ここで、ケトン溶媒の総炭素数は、ケトン溶媒が置換基を有する場合は、置換基が有する炭素原子の数も算入する。ただし、アルコキシカルボニル基又はアルキルアミノ基等のように、ヘテロ原子を含む基又はヘテロ原子に結合する基が炭素原子を有するときは、この炭素原子の数は算入しない。

[0105] ケトン溶媒は、光電変換効率及び耐久性の点で、分子量が、50～300であることが好ましく、50～200であるよりことが好ましく、50～150であることが更に好ましく、50～100であることが特に好ましい。

[0106] ケトン溶媒としては、具体的には、アセトン、3，3－ジメチル－2－ブタノン、2－ブタノン、3－メチル－2－ブタノン、2，4－ジメチル－3－ペンタノン、3－ペンタノン、4－ヘプタノン、3－ヘキサノン、2－メチル－3－ペンタノン、2－ペンタノン、2，6－ジメチル－4－ヘプタノン、2，5－ジメチル－3－ヘキサノン、5－メチル－3－ヘキサノン、2－ヘプタノン、3－ヘプタノン、2－ヘキサノン、3－メチル－2－ペンタノン、4－メチル－2－ペンタノン、2－メチル－3－ヘキサノン、2－メチル－4－ヘプタノン、3－メチル－4－ヘプタノン、3－デカノン、4－デカノン、2－デカノン、5－メチル－2－ヘキサノン、3－メチル－2－ヘキサノン、5－メチル－3－ヘプタノン、2－メチル－3－ヘプタノン、6－メチル－2－ヘプタノン、3－ノナノン、2－ノナノン、5－ノナノン、4－ノナノン、2－オクタノン、3－オクタノン、4－オクタノン、5－ドデカノンが挙げられる。

中でも、アセトン、2－ブタノン、2－ペンタノン、3－メチル－2－ブタノン、3－ヘキサノン、2，4－ジメチル－3－ペンタノン、3－デカノン又は5－ドデカノンが好ましく、アセトン、2－ブタノン、2－ペンタノン、3－メチル－2－ブタノン、3－ヘキサノン又は2，4－ジメチル－3－ペンタノンがより好ましく、アセトン、2－ブタノン、2－ペンタノン又

は 3-メチル-2-ブタノンが更に好ましく、2-ブタノンが特に好ましい。
。

[0107] 溶媒（光電変換素子用色素溶液）は、上記ケトン溶媒を 1 種又は 2 種以上含有する。

[0108] 本発明において、溶媒として、上記ケトン溶媒以外の溶媒を併用することもできる。

このような溶媒としては、例えば、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、アルコール溶媒、アミド溶媒、ニトリル溶媒、炭化水素溶媒から選択される 1 種以上がより好ましい。ケトン溶媒以外の溶媒としては、アルコール溶媒、アミド溶媒又はニトリル溶媒が好ましく、アルコール溶媒又はニトリル溶媒がより好ましく、ニトリル溶媒が更に好ましい。

アルコール溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール又は 1-ブタノールが挙げられる。アミド溶媒としては、例えば、ジメチルホルムアミド又はジメチルアセトアミドが挙げられる。ニトリル溶媒としては、例えば、アセトニトリルが挙げられる。

[0109] 溶媒中の、ケトン溶媒の体積含有率は、特に限定されず、光電変換効率及び耐久性の点で、50%以上であることが好ましく、75%以上であるよりことが好ましく、90%以上であることが更に好ましい。溶媒はケトン溶媒のみを含むこと（ケトン溶媒の体積含有率が 100%であること）が好ましい。ここで、ケトン溶媒のみを含むとは、ケトン溶媒中に不可避免的に存在する溶媒をも排除するものではなく、本発明の効果を損なわない程度に含有していてもよいことを意味する。例えば、ケトン溶媒以外の溶媒は 5 体積%以下であれば、含んでいてもよい。

[0110] 上記溶媒の、光電変換素子用色素溶液中の含有率は、特に限定されず、例えば、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましく、98質量%以上であることが更に好ましい。

[0111] 本発明の色素溶液において、金属錯体色素と溶媒との組み合わせは特に限定されず、適宜に金属錯体色素と溶媒とを組み合わせることができる。例えば、好ましい組み合わせとして、金属錯体色素の好ましいものと、溶媒の好ましいものとの組み合わせが挙げられる。

[0112] <添加剤>

本発明の色素溶液は、上記成分の他、各種の添加剤を含有していてもよい。

このような添加剤としては、色素溶液に通常用いられるものを特に制限されることなく、用いることができ、例えば、共吸着剤が挙げられる。

ー 共吸着剤 ー

本発明の色素溶液は、共吸着剤を含有することが好ましい。

このような共吸着剤としては、酸性基（好ましくは、カルボキシ基又はその塩）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、リノレン酸等が挙げられる。

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

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。

[0113] 上記共吸着剤は、半導体微粒子22に吸着させることにより、金属錯体色

素の非効率な会合を抑制する効果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。

[0114] 共吸着剤の、光電変換素子用色素溶液中の含有量は、特に限定されず、上記の作用を効果的に発現させる点で、上記金属錯体色素 1 モルに対して、1 ～ 200 モルが好ましくは、5 ～ 150 モルがより好ましくは、10 ～ 100 モルが更に好ましい。

[0115] 本発明の色素溶液は、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、水分含有率は、少なくとも使用時に、0 ～ 1 質量%であることが好ましい。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。

[0116] <調製方法>

光電変換素子用色素溶液の調製方法としては、特に制限されず、通常の調製方法を採用できる。例えば、溶媒に金属錯体色素等を添加して、溶解させることにより、本発明の光電変換素子用色素溶液を調製することができる。

必要により、金属錯体色素等の溶解を促進させるため、攪拌処理、振盪処理又は超音波照射処理等を適用することができる。また、少なくとも使用時に、ろ過等の通常の固液分離法により、固形物（分散物又は不溶物等）を除去することもできる。

[0117] [色素溶液調製用キット]

本発明の光電変換素子用色素溶液は、上述のように、金属錯体色素及び溶媒を含有する組成物として用いられる。また、光電変換素子用色素溶液は、その成分を複数に分割した色素溶液調製用キットとすることも好ましい態様の 1 つである。

このようなキットとして、例えば、上述の金属錯体色素の少なくとも 1 種を含有する色素剤（第 1 剤）と、上述の溶媒を含有する液剤（第 2 剤）とを、組み合わせたキットが挙げられる。このキットは、上述の光電変換素子用色素溶液の調製方法と同様にして、光電変換素子用色素溶液を調製し、色素吸着に用いることができる。好ましくは、所定の色素含有量となるように色

素剤と液剤とを混合して金属錯体色素を溶媒に溶解し、必要により、通常の固液分離法で固形物を除去して、光電変換素子用色素溶液を調製する。キットとすることで、金属錯体色素の分解を防止でき、また色素溶液の吸湿を防止でき、高い性能を示す感光体層ないし色素増感太陽電池を製造できる。

[0118] 上記キットにおいて、複数種の金属錯体色素を用いる場合、これらを含むする1つの色素剤としてもよく、また色素それぞれを含むする複数の色素剤としてもよい。

色素剤及び液剤は、それぞれ、上述の添加剤を含むしていてもよく、また、色素剤及び液剤とは別に、添加剤を含むする第3剤として有していてもよい。

色素剤、液剤及び第3剤は、それぞれ、所定の成分を任意の含有量で含むしてあればよい。

本発明の色素溶液調製用キットは、上述の各剤に加えて、混合容器等を備えていてもよい。

[0119] [光電変換素子及び色素増感太陽電池]

次に、本発明の光電変換素子の製造方法（以下、本発明の製造方法ということがある）により製造される光電変換素子及び色素増感太陽電池について、説明する。

本発明の製造方法により製造される光電変換素子は、導電性支持体と、色素が担持された半導体微粒子を有し、この半導体微粒子間に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）とをこの順で有する。

[0120] 本発明の製造方法により製造される光電変換素子は、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。

[0121] 本発明の製造方法により製造される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。

[0122] 図1に示されるシステム100は、本発明の製造方法により製造される第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。

[0123] 光電変換素子10を応用したシステム100において、感光体層2に入射した光は、金属錯体色素21を励起する。励起された金属錯体色素21はエネルギーの高い電子を有しており、この電子が金属錯体色素21から半導体微粒子22の伝導帯に渡され、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、この酸化体を還元することで、システム100が太陽電池として機能する。

[0124] 図2に示される色素増感太陽電池20は、本発明の製造方法により製造される第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 4 2 は、半導体層 4 5 と、半導体層 4 5 に隣接して成膜された光散乱層 4 6 とからなる 2 層構造を有している。この感光体層 4 2 は酸化物半導体電極ともいう。導電性支持体 4 1 と対極 4 8 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 2 0 において、4 0 は受光電極であり、4 7 は電荷移動体層である。

[0125] 色素増感太陽電池 2 0 は、光電変換素子 1 0 を応用したシステム 1 0 0 と同様に、感光体層 4 2 に光が入射することにより、太陽電池として機能する。

[0126] 本発明の光電変換素子及び色素増感太陽電池は、上記のように、低照度環境下及び高温環境下でも優れた光電変換効率を示す。したがって、低照度環境下及び高温環境下でも好適に用いられる。

本発明の光電変換素子を用いた色素増感太陽電池は色素増感光電気化学電池ともいう。

[0127] 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。

[0128] 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, 9 2 7, 7 2 1 号明細書、米国特許第 4, 6 8 4, 5 3 7 号明細書、米国特許第 5, 0 8 4, 3 6 5 号明細書、米国特許第 5, 3 5 0, 6 4 4 号明細書、米国特許第 5, 4 6 3, 0 5 7 号明細書、米国特許第 5, 5 2 5, 4 4 0 号明細書、特開平 7-2 4 9 7 9 0 号公報、特開 2 0 0 1-1 8 5 2 4 4 号公報、特開 2 0 0 1-2 1 0 3 9 0 号公報、特開 2 0 0 3-2 1 7 6 8 8 号公報、特開 2 0 0 4-2 2 0 9 7 4 号公報、特開 2 0 0 8-1 3 5 1 9 7 号公報を参照することができる。

[0129] 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。

[0130] <導電性支持体>

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

[0131] 中でも、基板 4 4 の表面に、金属酸化物の透明導電膜 4 3 を有する導電性支持体 4 1 が更に好ましい。このような導電性支持体 4 1 は、基板 4 4 の表面に導電性の金属酸化物を塗布して透明導電膜 4 3 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 4 4 としては、例えば、特開 2 0 0 1 - 2 9 1 5 3 4 号公報の段落番号 0 1 5 3 に記載の透明ポリマーフィルムが挙げられる。また、基板 4 4 を形成する材料は、ガラス及びプラスチックの他にも、セラミック（特開 2 0 0 5 - 1 3 5 9 0 2 号公報）、導電性樹脂（特開 2 0 0 1 - 1 6 0 4 2 5 号公報）を用いることができる。金属酸化物としては、スズ酸化物（T O）が好ましく、インジウムスズ酸化物（スズドープ酸化インジウム；I T O）、フッ素をドープした酸化スズ（F T O）等のフッ素ドープスズ酸化物が特に好ましい。このときの金属酸化物の塗布量は、基板 4 4 の表面積 1 m² 当たり 0. 1 ~ 1 0 0 g が好ましい。導電性支持体 4 1 を用いる場合、光は基板 4 4 側から入射させることが好ましい。

[0132] 導電性支持体 1 及び 4 1 は、実質的に透明であることが好ましい。「実質的に透明である」とは、光（波長 3 0 0 ~ 1 2 0 0 n m）の透過率が 1 0 % 以上であることを意味し、5 0 % 以上であることが好ましく、8 0 % 以上であることが特に好ましい。

導電性支持体 1 及び 4 1 の厚みは、特に限定されず、0. 0 5 μ m ~ 1 0 m m であることが好ましく、0. 1 μ m ~ 5 m m であることが更に好ましく、0. 3 μ m ~ 4 m m であることが特に好ましい。

透明導電膜 4 3 を有する場合、透明導電膜 4 3 の厚みは、0. 0 1 ~ 3 0 μ m であることが好ましく、0. 0 3 ~ 2 5 μ m であることが更に好ましく、0. 0 5 ~ 2 0 μ m であることが特に好ましい。

[0133] 導電性支持体 1 及び 4 1 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 4 3 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 4 3 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。

[0134] 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。

[0135] <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。

[0136] — 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。

[0137] 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。

[0138] 半導体微粒子 22 の粒径は、投影面積を円に換算したときの直径を用いた平均粒径で 1 次粒子として $0.001 \sim 1 \mu\text{m}$ 、分散物の平均粒径として $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。半導体微粒子 22 を導電性支持体 1 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。

[0139] 半導体微粒子 22 は多くの色素 21 を吸着することができるように表面積の大きいものが好ましい。例えば半導体微粒子 22 を導電性支持体 1 又は 41 上に塗設した状態で、その表面積が投影面積に対して 10 倍以上であることが好ましく、100 倍以上であることがより好ましい。この上限には特に制限はないが、通常 5000 倍程度である。一般に、半導体微粒子が形成する層（感光体層と同義）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。

[0140] 半導体微粒子が形成する層の好ましい厚みは、光電変換素子の用途によって一義的なものではないが、典型的には $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $3 \sim 30 \mu\text{m}$ が更に好ましい。

[0141] — 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、半導体微粒子 22 で形成された半導体層 45 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、上記半導体微粒子として記載した、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42の厚みの10～50%とすることが好ましい。

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

[0142] — 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。

[0143] — 色素 —

光電変換素子10及び色素増感太陽電池20において、半導体微粒子は、増感色素として上述の式(1)で表される金属錯体色素を少なくとも担持している。ここで、金属錯体色素が半導体微粒子の表面に担持されている態様は、金属錯体色素が、半導体微粒子の表面に吸着している態様、半導体微粒子の表面に堆積している態様、及び、これらが混在している態様等を包含する。吸着は、化学吸着と物理吸着とを含み、化学吸着が好ましい。

金属錯体色素は上記の通りである。

[0144] 半導体微粒子は、式(1)で表される金属錯体色素と併せて、他の金属錯体色素又は上述の共吸着剤等を担持していてもよい。他の金属錯体色素とし

ては、上述した、併用できる色素と同じである。

[0145] 感光体層は、電解質を含む。感光体層に含まれる電解質は、電荷移動体層が有する電解質と同種でも異種であってもよく、同種であることが好ましい。

[0146] 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）やセパレータを用いることが好ましい。

[0147] <電荷移動体層>

電荷移動体層 3 及び 4 7 は、色素 2 1 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 4 0 と、対極 4 又は 4 8 との間に設けられる。

電荷移動体層 3 及び 4 7 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 4 7 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。

[0148] — 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。

[0149] 酸化還元対として、例えばヨウ素とヨウ化物（ヨウ化物塩、ヨウ化イオン性液体が好ましく、ヨウ化リチウム、ヨウ化テトラブチルアンモニウム、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム、ヨウ化メチルプロピルイミダゾリウムが好ましい）との組み合わせ、アルキルピオローゲン（例えばメチルピオローゲンクロリド、ヘキシルピオローゲンブロミド、ベンジルピオローゲンテト

ラフルオロボレート)とその還元体との組み合わせ、ポリヒドロキシベンゼン(例えばハイドロキノン、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。

[0150] 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。

[0151] 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。

[0152] 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、3-メチルオキサゾリジノン等)が好ましい。

特に、液体電解質に用いる有機溶媒としては、ニトリル化合物、エーテル化合物、エステル化合物等が好ましく、ニトリル化合物がより好ましく、アセトニトリル、メトキシプロピオニトリルが特に好ましい。

[0153] 熔融塩や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0208~0213の記載が、そのまま本明細書に好ましく取り込まれる。

[0154] 電解質は、添加物として、4-tert-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。

[0155] 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、ヨウ化亜鉛を加えてもよい。

[0156] 以上の液体電解質及び擬固体電解質の代わりに、p型半導体あるいはホール輸送材料等の固体電荷輸送層、例えば、CuI、CuNCs等を用いることができる。また、Nature, vol. 486, p. 487 (2012)等に記載の電解質を用いてもよい。固体電荷輸送層として有機ホール輸送材料を用いてもよい。有機ホール輸送材料としては、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。

[0157] 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。

[0158] <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48は、通常、上記導電性支持体1又は41と同じ構成とすることもできるが、強度が十分に保たれるような構成では基板44は必ずしも必要でない。対極4及び48の構造としては、集電効果が高い構造が好ましい。感光体層2及び42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。色素増感太陽電池では、構成物の蒸散を防止するために、電池の側面をポリマーや接着剤等で密封することが好ましい。

[0159] [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の製造方法は、半導体微粒子に金属錯体色素を吸着させる工程として、半導体微粒子と本発明の光電変換素子用色素溶液とを接触させる工程を含む。

以下に、本発明の光電変換素子の製造方法を順に説明する。

本発明の光電変換素子の製造方法においては、金属錯体色素を吸着させる工程以外は、光電変換素子及び色素増感太陽電池の通常の製造方法又は条件を特に限定されることなく、適用することができる。

[0160] まず、導電性支持体を上述のようにして準備し、その表面上に半導体微粒子の層を形成する。半導体微粒子の層は、例えば、導電性支持体上に半導体微粒子を塗布した後に、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る。成膜温度は、導電性支持体又は基板の材料としてガラスを用いる場合、60～600℃が好ましい。

半導体微粒子の、導電性支持体の表面積1 m²当たりの塗布量は、0.5～500 g、更には5～100 g が好ましい。

更に、必要に応じて、光散乱層 4 6 を同様にして形成し、また上述の金属酸化物層被膜を形成する。

[0161] 次に、こうして形成した半導体微粒子の層等を構成する半導体微粒子の表面に金属錯体色素を吸着させる。

[0162] この工程において、本発明の光電変換素子用色素溶液を用いる。

また、色素溶液調製用キットを用いて調製した光電変換素子用色素溶液を用いることもできる。この場合、上述のように、色素剤と液剤とを混合し、必要により固形分を除去して、光電変換素子用色素溶液を調製する。光電変換素子用色素溶液を調製する方法及び条件は、通常の方法及び条件を適宜に選定することができる。色素剤の使用量は、光電変換素子用色素溶液中の色素濃度及び下記金属錯体色素の使用量を考慮して、適宜に設定する。

[0163] 色素を吸着させる方法としては、半導体微粒子と本発明の光電変換素子用色素溶液を接触させることができれば特に限定されない。例えば、半導体微粒子の層を光電変換素子用色素溶液に浸漬する方法（以下、浸漬法ということがある）、又は、半導体微粒子の層上に光電変換素子用色素溶液を塗布する方法（以下、塗布法ということがある）が挙げられる。

[0164] 金属錯体色素の使用量は、用いる本発明の光電変換素子用色素溶液により、一概には決定できないが、導電性支持体の表面積 1 m^2 当たり、 $0.01 \sim 100$ ミリモルが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 50$ ミリモル、特に好ましくは $0.1 \sim 10$ ミリモルである。

接触させる温度は、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0165] 浸漬法において、浸漬時間（吸着時間）は、 10 分～ 40 時間であるのが好ましく、 30 分～ 20 時間がより好ましく、 30 分～ 5 時間が更に好ましい。

浸漬法においては、通常、半導体微粒子の層を色素溶液中に浸漬した状態で静置することが好ましい。

[0166] 本発明においては、上述のように、吸着時間を短くしても、高い光電変換効率を達成できる。したがって、製造される光電変換素子及び太陽電池の電池性能を低下させることなく、生産効率を高めることができる。例えば、生産効率の点で、上記浸漬時間を、好ましくは 30 分～ 5 時間、より好ましくは 30 分～ 2.5 時間に、設定することができる。

[0167] 塗布法において、色素溶液を塗布する方法は、特に限定されず、スピンコート、エクストルージョンダイコート、ブレードコート、バーコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート又はインクジェット印刷法等、通常の塗布方法を用いることができる。中でも、スピンコート法又はスクリーン印刷法等が好ましい。

塗布条件は、特に限定されず、下記条件が挙げられる。

塗布法においては、塗布開始から次工程までに、色素を吸着させる時間を設けることが好ましい。この吸着時間は浸漬法における吸着時間と同じであることが好ましい。

[0168] 上記浸漬法及び塗布法においては、半導体微粒子（の層）を洗浄してもよい。これにより、半導体微粒子中に残存する色素溶液を除去する。洗浄は、半導体微粒子に洗浄液を噴霧する方法、又は、半導体微粒子を洗浄液で洗い流す方法若しくは洗浄液に浸漬させる方法等が挙げられる。用いる洗浄液は、特に限定されず、例えば、上記ケトン溶媒以外の溶媒が挙げられる。

[0169] 上記浸漬法及び塗布法においては、次いで、光電変換素子用色素溶液を乾燥することが好ましい。乾燥は、自然乾燥、送風乾燥、加熱乾燥又は減圧乾燥等が挙げられる。中でも、自然乾燥、又は送風乾燥が好ましい。

加熱乾燥は、室温（25℃）以上の加熱下での乾燥工程であればよく、加熱温度は、例えば、25～80℃が好ましく、25～50℃がより好ましい。

[0170] このようにして、半導体微粒子の表面に金属錯体色素を吸着させて感光体層が形成される。

色素21の半導体微粒子22に対する吸着量は、本発明の光電変換素子用色素溶液及び接触条件によって、適宜に設定され、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。

[0171] 金属錯体色素を半導体微粒子に担持させた後に、必要により、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、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。

[0172] 次に、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で設けて、光電変換素子を製造することができる。

更に、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

[0173] 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。

[0174] [調製例1：光電変換素子用色素溶液の調製]

表2～5に示されるように、25℃において、溶媒（液剤）に、金属錯体色素（色素剤）を、金属錯体色素の含有量（濃度）が 2×10^{-4} モル/Lとなるように混合し、更に、そこへ共吸着剤としてケノデオキシコール酸（第3剤）を金属錯体色素1モルに対して10モル加えて、各光電変換素子用色素溶液を、それぞれ、調製した。

なお、色素溶液について、No. CD1-1～CD1-44をまとめてCD1ということがある。この点は、CD2～CD7、CCD1～CCD7、CCR1及びCCR2についても同様である。

[0175] 表2～5には、ケトン溶媒の総炭素数（表中、炭素数）及び分子量を合わせて示した。

用いた金属錯体色素D-1、D-2、D-5、D-7、R-1及びR-2を以下に示す。

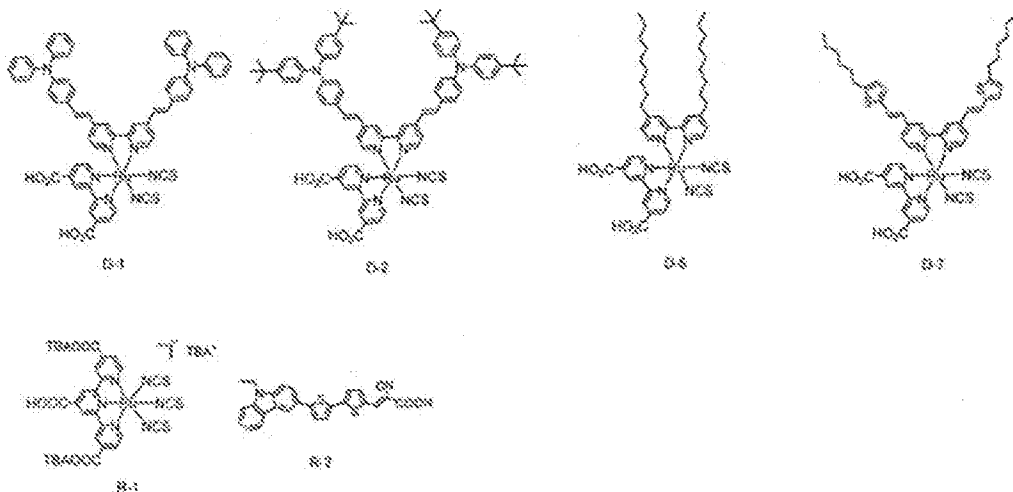
下記金属錯体色素において、TBAはテトラブチルアンモニウムを示す。

金属錯体色素D-1、D-2、D-5及びD-7は、特許文献1に記載された方法に準じて、それぞれ合成した。

金属錯体色素R-1は、市販品（製品番号：791245、Aldrich社製）を用いた。

色素R-2は、Journal of Material Chemistry A, 2013, 1, p. 11295-11305に記載の方法及び条件を参照して、合成した。

[0176] [化16]



[0177] [製造例1：色素増感太陽電池の製造]

調製例1で調製した光電変換素子用色素溶液を用いて、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2～5に示す。

[0178] （受光電極前駆体の作製）

ガラス基板（基板44、厚み4mm）上にフッ素ドーピングされた SnO_2 導電膜（透明導電膜43、膜厚；500nm）を有する導電性支持体41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、40mM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 導電膜上に薄膜のチタニア被膜（金属酸化物被膜、図2において図示しない。）を形成した。

このチタニア被膜上に、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45（膜厚；5 μ m）を成膜した。更に、この半導体層45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℃で焼成した。次いで、このガラス基板を20mM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し、ガラス基板ごと460℃で30分加熱した。これを放冷することで、半導体層45上に光散乱層46（膜厚；5 μ m）を成膜した。以上の操作により、SnO₂導電膜上に、感光体層42（受光面の面積；5mm×5mm、膜厚；10 μ m）を形成した。

このようにして、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。

[0179]（色素吸着方法）

次に、得られた受光電極前駆体の感光体層に金属錯体色素を以下のようにして担持させた。

表2～5に示すように、作製した受光電極前駆体を、各色素溶液に25℃で浸漬させて、所定の吸着時間が経過した後に、色素溶液から引き上げた。これを、室温で10分、自然乾燥させて、受光電極前駆体に各金属錯体色素を担持させた受光電極40をそれぞれ作製した。

[0180]（色素増感太陽電池の組み立て）

対極48として、上記導電性支持体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0.001M（モル/L）、ヨウ化リチウム0.1M、4-tertブチルピリジン0.5M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パーサー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、上記スパーサーSを介して、対向させて熱圧着させた後に、感光体層42と対極48との間に電解液注入口から上記液体電解質を充填して電荷移動体層47を形成した。このようにして作製した電池の外周及び電解液注入口を、ナガセケムテック製レジジンXNR-5516を用いて、封止、硬化し、各色素増感太陽電池を、それぞれ、製造した。

なお、色素増感太陽電池について、No. SD1-1~SD1-44をまとめてSD1ということがある。この点は、SD2~SD7、CSD1~CSD7、CSR1及びCSR2についても同様である。

[0181] [色素増感太陽電池の評価]

(光電変換効率の評価：評価方法[1] (高照度太陽光))

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(WXS-85H、WACOM社製)を用い、AM1.5フィルタを通したキセノンランプから1000W/m²(10万ルクス)の擬似太陽光を照射することにより行った。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、光電変換効率を求めた。この場合の光電変換効率を光電変換効率[1']という。

本評価において、光電変換効率[1']は、ランクC以上が合格であり、好ましくはランクB以上であり、より好ましくはランクAである。

A：光電変換効率[1']が7%以上

B：光電変換効率[1']が6.5%以上、7%未満

C：光電変換効率[1']が6%以上、6.5%未満

D：光電変換効率[1']が5.5%以上、6%未満

E：光電変換効率[1']が5.5%未満

[0182] (光電変換効率の評価：評価方法[11] (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(型番：LDA8N-G-K/D/60W)を用いて行った。照度調整(3000μW/cm²(100

00ルクス))は、渋谷工学から販売されているNDフィルター(ND1～ND80)を用いて行った。調節した照度の測定は、オーシャンフォトニクス社製の分光器USB4000を用いて確認した。I-Vテスターを用いて電流-電圧特性を測定し、光電変換効率を求めた。この場合の光電変換効率を光電変換効率 $[I_i]$ という。

本評価において、光電変換効率 $[I_i]$ は、ランクC以上が合格であり、好ましくはランクB以上であり、より好ましくはランクAである。

A：光電変換効率 $[I_i]$ が10%以上

B：光電変換効率 $[I_i]$ が9.5%以上、10%未満

C：光電変換効率 $[I_i]$ が9%以上、9.5%未満

D：光電変換効率 $[I_i]$ が8.5%以上、9%未満

E：光電変換効率 $[I_i]$ が8.5%未満

[0183] (光電変換効率の評価：評価方法 $[I_i]$ (光電変換効率の比))

色素増感太陽電池No. SD1～SD7、CSD1～CSD7、CSR1及びCSR2について、上記のようにして測定した、光電変換効率 $[I_i]$ の、吸着時間による影響を評価した。

各色素増感太陽電池において、上記「光電変換効率の評価」により得られた光電変換効率について、吸着時間を20時間としたときの光電変換効率 $[I_i^{20}]$ に対する、吸着時間を0.5時間としたときの光電変換効率 $[I_i^{0.5}]$ の割合(光電変換効率の比)Gdを下記式に基づいて算出した。この光電変換効率の比Gdにより、光電変換効率に対する吸着時間による影響を評価した。

本評価において、上記比Gdの値が小さくなるほど吸着時間による影響が小さく、吸着時間を短縮しても光電変換効率を維持できることを示す。吸着時間による影響は、ランクC以上が合格であり、好ましくはランクB以上であり、より好ましくはランクAである。

式：光電変換効率の比 $Gd = [I_i^{20}] / [I_i^{0.5}]$

A：光電変換効率の比Gdが1.05未満

B：光電変換効率の比 G_d が 1.05 以上、1.07 未満

C：光電変換効率の比 G_d が 1.07 以上、1.16 未満

D：光電変換効率の比 G_d が 1.16 以上

[0184] (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、光電変換効率 $[I_{i}]$ を測定した。その後、温度 85℃ の暗所環境下に 1000 時間静置した。その後、上記光電変換効率 $[I_{i}]$ と同様にして、85℃ 耐熱経時後の光電変換効率 $[I_{af}]$ を測定した。

耐久性は、下記式で算出される、光電変換効率の低下率により、評価した。

本評価において、光電変換効率の低下率が小さくなるほど、高温環境においても光電変換効率の低下を抑制できる（耐久性に優れる）ことを示す。耐久性は、ランク C 以上が合格であり、好ましくはランク B 以上であり、より好ましくはランク A である。

式：光電変換効率の低下率 (%) = $[(I_{i} - I_{af}) / I_{i}] \times 100$

A：光電変換効率の低下率 (%) が 5 % 未満

B：光電変換効率の低下率 (%) が 5 % 以上、10 % 未満

C：光電変換効率の低下率 (%) が 10 % 以上、15 % 未満

D：光電変換効率の低下率 (%) が 15 % 以上、20 % 未満

E：光電変換効率の低下率 (%) が 20 % 以上

[0185]

[表2]

表 2

色素増感 太陽電池 No.	No.	光電変換素子用色素溶液				吸着 時間 (時間)	光電変換効率			耐久性	備考
		金属錯 体色素	名 称	炭素数	分子量		[I]	[II]	Gd		
SD1-1	CD1-1	D-1	アセトン	3	58.08	0.5	B	B	A	B	本発明
SD1-2	CD1-2					2.5	A	A		B	
SD1-3	CD1-3					5	A	A		A	
SD1-4	CD1-4					20	B	B		A	
SD1-5	CD1-5	D-1	2-ブタン	4	72.11	0.5	A	A	A	A	本発明
SD1-6	CD1-6					2.5	A	A		A	
SD1-7	CD1-7					5	A	A		A	
SD1-8	CD1-8					20	A	A		A	
SD1-9	CD1-9	D-1	2-ブタン/アセトニトリル =75/25 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	A	A	A	本発明
SD1-10	CD1-10					2.5	A	A		A	
SD1-11	CD1-11					5	A	A		B	
SD1-12	CD1-12					20	A	A		B	
SD1-13	CD1-13	D-1	2-ブタン/アセトニトリル =50/50 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	B	B	B	本発明
SD1-14	CD1-14					2.5	B	A		A	
SD1-15	CD1-15					5	A	A		B	
SD1-16	CD1-16					20	A	A		B	
SD1-17	CD1-17	D-1	2-ブタン/アセトニトリル =25/75 (vol%/vol%)	4	-	0.5	C	C	C	B	本発明
SD1-18	CD1-18					2.5	C	B		B	
SD1-19	CD1-19					5	B	B		A	
SD1-20	CD1-20					20	A	B		A	
SD1-21	CD1-21	D-1	2-ペンタン	5	86.13	0.5	B	A	A	A	本発明
SD1-22	CD1-22					2.5	A	A		A	
SD1-23	CD1-23					5	A	A		A	
SD1-24	CD1-24					20	B	B		A	
SD1-25	CD1-25	D-1	3-メチル-2-ブタン	5	86.13	0.5	A	A	A	A	本発明
SD1-26	CD1-26					2.5	A	A		A	
SD1-27	CD1-27					5	A	A		A	
SD1-28	CD1-28					20	B	B		A	
SD1-29	CD1-29	D-1	3-ヘキサノ	6	100.16	0.5	B	B	B	B	本発明
SD1-30	CD1-30					2.5	B	A		A	
SD1-31	CD1-31					5	A	A		A	
SD1-32	CD1-32					20	B	B		A	
SD1-33	CD1-33	D-1	2,4-ジメチル -3-ペンタン	7	114.19	0.5	B	B	B	A	本発明
SD1-34	CD1-34					2.5	B	A		A	
SD1-35	CD1-35					5	A	A		A	
SD1-36	CD1-36					20	B	B		A	
SD1-37	CD1-37	D-1	3-デカノ	10	156.27	0.5	C	B	C	B	本発明
SD1-38	CD1-38					2.5	B	B		A	
SD1-39	CD1-39					5	B	A		A	
SD1-40	CD1-40					20	A	A		A	
SD1-41	CD1-41	D-1	5-ドデカノ	12	184.32	0.5	C	B	C	B	本発明
SD1-42	CD1-42					2.5	B	B		B	
SD1-43	CD1-43					5	B	A		A	
SD1-44	CD1-44					20	A	A		A	
CSD1-1	CDD1-1	D-1	エタノール	2	46.07	0.5	E	E	D	E	比較例
CSD1-2	CDD1-2					2.5	E	E		E	
CSD1-3	CDD1-3					5	E	E		E	
CSD1-4	CDD1-4					20	D	D		D	

[0186]

[表3]

表 3

色素増感太陽電池 No.	No.	光電変換素子用色素溶液				吸着 時間 (時間)	光電変換効率			耐久性	備考
		金属錯 体色素	名 称	炭素数	分子量		[I']	[II']	Gd		
SD2-1	CD2-1	D-2	アセトン	3	58.08	0.5	B	A	A	B	本発明
SD2-2	CD2-2					2.5	A	A		A	
SD2-3	CD2-3					5	A	A		A	
SD2-4	CD2-4					20	B	B		A	
SD2-5	CD2-5	D-2	2-ブタノン	4	72.11	0.5	A	A	A	A	本発明
SD2-6	CD2-6					2.5	A	A		A	
SD2-7	CD2-7					5	A	A		A	
SD2-8	CD2-8					20	A	A		A	
SD2-9	CD2-9	D-2	2-ブタノン/アセトニトリル =75/25 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	A	A	A	本発明
SD2-10	CD2-10					2.5	A	A		A	
SD2-11	CD2-11					5	A	A		A	
SD2-12	CD2-12					20	A	A		B	
SD2-13	CD2-13	D-2	2-ブタノン/アセトニトリル =50/50 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	B	B	B	本発明
SD2-14	CD2-14					2.5	A	A		A	
SD2-15	CD2-15					5	A	A		A	
SD2-16	CD2-16					20	A	A		B	
SD2-17	CD2-17	D-2	2-ブタノン/アセトニトリル =25/75 (vol%/vol%)	4	-	0.5	C	B	C	B	本発明
SD2-18	CD2-18					2.5	B	B		B	
SD2-19	CD2-19					5	B	B		B	
SD2-20	CD2-20					20	A	B		A	
SD2-21	CD2-21	D-2	2-ペンタノン	5	86.13	0.5	B	A	A	A	本発明
SD2-22	CD2-22					2.5	A	A		A	
SD2-23	CD2-23					5	A	A		A	
SD2-24	CD2-24					20	A	B		A	
SD2-25	CD2-25	D-2	3-メチル-2-ブタノン	5	86.13	0.5	A	A	A	A	本発明
SD2-26	CD2-26					2.5	A	A		A	
SD2-27	CD2-27					5	A	A		A	
SD2-28	CD2-28					20	B	A		A	
SD2-29	CD2-29	D-2	3-ヘキサノン	6	100.16	0.5	B	B	B	B	本発明
SD2-30	CD2-30					2.5	A	A		A	
SD2-31	CD2-31					5	A	A		A	
SD2-32	CD2-32					20	B	A		A	
SD2-33	CD2-33	D-2	2,4-ジメチル -3-ペンタノン	7	114.19	0.5	B	B	B	A	本発明
SD2-34	CD2-34					2.5	A	A		A	
SD2-35	CD2-35					5	A	A		A	
SD2-36	CD2-36					20	B	B		A	
SD2-37	CD2-37	D-2	3-デカノン	10	156.27	0.5	B	B	C	B	本発明
SD2-38	CD2-38					2.5	A	A		A	
SD2-39	CD2-39					5	A	A		A	
SD2-40	CD2-40					20	B	B		A	
SD2-41	CD2-41	D-2	5-ドデカノン	12	184.32	0.5	B	B	C	B	本発明
SD2-42	CD2-42					2.5	A	A		A	
SD2-43	CD2-43					5	A	A		A	
SD2-44	CD2-44					20	B	B		A	
CSD2-1	CCD2-1	D-2	エタノール	2	46.07	0.5	E	E	D	E	比較例
CSD2-2	CCD2-2					2.5	E	E		E	
CSD2-3	CCD2-3					5	D	D		E	
CSD2-4	CCD2-4					20	D	D		D	

[0187]

[表4]

表 4										
色素増感 太陽電池 No.	No.	金属錯 体色素	光電変換素子用色素溶液			吸着 時間 (時間)	光電変換効率		耐久性	備考
			溶 媒				[I]	[II]		
			名 称	炭素数	分子量					
SD7-1	CD7-1	D-7	アセトン	3	58.08	0.5	B	B	B	本発明
SD7-2	CD7-2					2.5	B	A	B	
SD7-3	CD7-3					5	A	A	A	
SD7-4	CD7-4					20	B	B	A	
SD7-5	CD7-5	D-7	2-ブタン	4	72.11	0.5	B	B	B	本発明
SD7-6	CD7-6					2.5	A	A	A	
SD7-7	CD7-7					5	A	A	A	
SD7-8	CD7-8					20	A	A	A	
SD7-9	CD7-9	D-7	2-ブタン/アセトニトリル =75/25 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	B	B	本発明
SD7-10	CD7-10					2.5	B	A	A	
SD7-11	CD7-11					5	A	A	B	
SD7-12	CD7-12					20	A	A	B	
SD7-13	CD7-13	D-7	2-ブタン/アセトニトリル =50/50 (vol%/vol%)	4	-	0.5	C	B	B	本発明
SD7-14	CD7-14					2.5	B	B	B	
SD7-15	CD7-15					5	A	A	B	
SD7-16	CD7-16					20	A	A	B	
SD7-17	CD7-17	D-7	2-ブタン/アセトニトリル =25/75 (vol%/vol%)	4	-	0.5	C	C	C	本発明
SD7-18	CD7-18					2.5	B	C	B	
SD7-19	CD7-19					5	B	B	B	
SD7-20	CD7-20					20	A	B	A	
SD7-21	CD7-21	D-7	2-ペンタン	5	86.13	0.5	B	B	B	本発明
SD7-22	CD7-22					2.5	B	A	A	
SD7-23	CD7-23					5	A	A	A	
SD7-24	CD7-24					20	B	B	A	
SD7-25	CD7-25	D-7	3-メチル-2-ブタン	5	86.13	0.5	B	B	A	本発明
SD7-26	CD7-26					2.5	A	A	A	
SD7-27	CD7-27					5	A	A	A	
SD7-28	CD7-28					20	B	B	A	
SD7-29	CD7-29	D-7	3-ヘキサン	6	100.16	0.5	B	B	B	本発明
SD7-30	CD7-30					2.5	B	B	A	
SD7-31	CD7-31					5	B	A	A	
SD7-32	CD7-32					20	B	B	A	
SD7-33	CD7-33	D-7	2,4-ジメチル -3-ペンタン	7	114.19	0.5	B	B	B	本発明
SD7-34	CD7-34					2.5	B	B	B	
SD7-35	CD7-35					5	B	B	A	
SD7-36	CD7-36					20	B	B	A	
SD7-37	CD7-37	D-7	3-デカン	10	156.27	0.5	C	B	B	本発明
SD7-38	CD7-38					2.5	B	B	B	
SD7-39	CD7-39					5	B	B	B	
SD7-40	CD7-40					20	B	B	A	
SD7-41	CD7-41	D-7	5-ドデカン	12	184.32	0.5	C	C	C	本発明
SD7-42	CD7-42					2.5	C	B	B	
SD7-43	CD7-43					5	B	A	B	
SD7-44	CD7-44					20	B	B	A	
CSD7-1	CCD7-1	D-7	エタノール	2	46.07	0.5	E	E	E	比較例
CSD7-2	CCD7-2					2.5	E	E	E	
CSD7-3	CCD7-3					5	E	E	E	
CSD7-4	CCD7-4					20	E	D	D	

[0188]

[表5]

表 5

色素増感太陽電池 No.	光電変換素子用色素溶液					吸着時間 (時間)	光電変換効率			耐久性	備考
	No.	金属錯体色素	溶 液				[I]	[II]	Gd		
			名 称	炭素数	分子量						
SD5-1	CD5-1	D-5	アセトン	3	58.08	0.5	B	B	A	B	本発明
SD5-2	CD5-2					2.5	B	B		B	
SD5-3	CD5-3					5	A	A		A	
SD5-4	CD5-4					20	B	B		B	
SD5-5	CD5-5	D-5	2-ブタン	4	72.11	0.5	B	B	A	B	本発明
SD5-6	CD5-6					2.5	B	A		A	
SD5-7	CD5-7					5	A	A		A	
SD5-8	CD5-8					20	A	A		A	
SD5-9	CD5-9	D-5	2-ブタン/アセトニトリル =75/25 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	B	A	B	本発明
SD5-10	CD5-10					2.5	B	B		B	
SD5-11	CD5-11					5	A	A		A	
SD5-12	CD5-12					20	A	A		A	
SD5-13	CD5-13	D-5	2-ブタン/アセトニトリル =50/50 (vol%/vol%)	4	-	0.5	B	B	B	B	本発明
SD5-14	CD5-14					2.5	B	B		B	
SD5-15	CD5-15					5	B	B		B	
SD5-16	CD5-16					20	A	A		B	
SD5-17	CD5-17	D-5	2-ブタン/アセトニトリル =25/75 (vol%/vol%)	4	-	0.5	C	C	C	C	本発明
SD5-18	CD5-18					2.5	B	B		B	
SD5-19	CD5-19					5	B	B		B	
SD5-20	CD5-20					20	A	B		B	
SD5-21	CD5-21	D-5	2-ペンタン	5	86.13	0.5	C	B	A	B	本発明
SD5-22	CD5-22					2.5	B	A		B	
SD5-23	CD5-23					5	B	B		B	
SD5-24	CD5-24					20	B	B		B	
SD5-25	CD5-25	D-5	3-メチル-2-ブタン	5	86.13	0.5	C	B	A	B	本発明
SD5-26	CD5-26					2.5	B	B		B	
SD5-27	CD5-27					5	B	B		B	
SD5-28	CD5-28					20	B	B		B	
SD5-29	CD5-29	D-5	3-ヘキサノ	6	100.16	0.5	C	C	B	B	本発明
SD5-30	CD5-30					2.5	C	B		B	
SD5-31	CD5-31					5	B	B		B	
SD5-32	CD5-32					20	B	B		B	
SD5-33	CD5-33	D-5	2,4-ジメチル -3-ペンタン	7	114.19	0.5	C	C	B	B	本発明
SD5-34	CD5-34					2.5	C	C		B	
SD5-35	CD5-35					5	B	B		B	
SD5-36	CD5-36					20	B	B		B	
SD5-37	CD5-37	D-5	3-デカノ	10	156.27	0.5	C	C	C	B	本発明
SD5-38	CD5-38					2.5	C	C		B	
SD5-39	CD5-39					5	C	B		B	
SD5-40	CD5-40					20	B	B		B	
SD5-41	CD5-41	D-5	5-ドデカノ	12	184.32	0.5	C	B	C	B	本発明
SD5-42	CD5-42					2.5	C	B		B	
SD5-43	CD5-43					5	C	C		B	
SD5-44	CD5-44					20	B	C		B	
CSR1-1	CCR1-1	D-5	エタノール	2	46.07	0.5	m	m	D	m	比較例
CSR1-2	CCR1-2					2.5	m	m		m	
CSR1-3	CCR1-3					5	m	m		m	
CSR1-4	CCR1-4					20	m	m		m	
CSR1-5	CCR1-5	R-1	2-ブタン	4	72.11	0.5	m	m	D	m	比較例
CSR1-6	CCR1-6					2.5	m	m		m	
CSR1-7	CCR1-7					5	m	m		m	
CSR1-8	CCR1-8					20	m	m		m	
CSR2-1	CCR2-1	R-2	2-ブタン	4	72.11	0.5	m	m	D	m	比較例
CSR2-2	CCR2-2					2.5	m	m		m	
CSR2-3	CCR2-3					5	m	m		m	
CSR2-4	CCR2-4					20	m	m		m	
CSR2-5	CCR2-5	R-2	エタノール	2	46.07	0.5	m	m	D	m	比較例
CSR2-6	CCR2-6					2.5	m	m		m	
CSR2-7	CCR2-7					5	m	m		m	
CSR2-8	CCR2-8					20	m	m		m	

[0189] 表2～5に示す結果から、以下のことが分かった。

比較のための色素増感太陽電池は、いずれも、吸着時間が長くても、また高照度環境下においても、光電変換効率が十分ではなく、また耐久性にも劣るものであった。

式(1)で表される金属錯体色素を含有していても、ケトン溶媒を含有し

ていない色素溶液N o. C C D 1、C C D 2、C C D 5及びC C D 7を用いた場合、上記のように、光電変換効率及び耐久性のいずれも満足できるものではなかった（色素増感太陽電池N o. C S D 1、C S D 2、C S D 5及びC S D 7）。

また、式（1）で表される金属錯体色素を含有していない色素溶液N o. C C R 1及びC C R 2を用いた場合も、各試験において高い光電変換効率を示すものではなかった（色素増感太陽電池N o. C S R 1及びC S R 2）。

特に、上記式（1）で表される金属錯体色素ではない色素R－1及びR－2を用いた場合、溶媒として特に好ましい2－ブタノンを組み合わせて用いても、光電変換効率の改善効果は小さく、耐久性についての改善効果は認められなかった（色素増感太陽電池N o. C S R 1及びC S R 2）。

[0190] これに対して、式（1）で表される金属錯体色素とケトン溶媒とを含有する色素溶液を用いて製造した色素増感太陽電池は、吸着時間を短くしても、照度の高低にかかわらず高い光電変換効率を示し、耐久性にも優れるものであった。

特に、炭素数が3～7、更には3～5であるケトン溶媒を用いると、光電変換効率及び耐久性のいずれにも優れ、しかも光電変換効率に対する吸着時間による影響が小さいものであった（金属錯体色素D－2を用いた場合について、色素増感太陽電池N o. S D 2－1～C D 2－36）。

また、溶媒中の、ケトン溶媒の含有率が高くなるにつれて、特に100体積％になると、光電変換効率及び耐久性の改善効果が高く、しかも吸着時間による影響も小さくなった（金属錯体色素D 2を用いた場合について、色素増感太陽電池N o. S D 2－9～20）。

更に、金属錯体色素については、金属錯体色素D－2（式（3））を用いると、光電変換効率及び耐久性を高い水準で兼ね備えることができ、金属錯体色素D－1（式（3））を用いると、金属錯体色素D－2に次ぐ水準で光電変換効率及び耐久性を兼ね備えることができた。光電変換効率及び耐久性を兼ね備える水準は、次いで金属錯体色素D－7（式（2））、最後にD－

5（式（1））の順であることが分かった。

[0191] 以上の結果から、式（1）で表される金属錯体色素とケトン溶媒とを組み合わせさせて含有させた本発明の色素溶液は、光電変換素子ないし色素増感太陽電池の製造（金属錯体色素の吸着工程）に用いられることにより、吸着時間を短くしても、得られる光電変換素子の光電変換効率を高め、しかも高温環境下での低下を抑制できることが分かった。

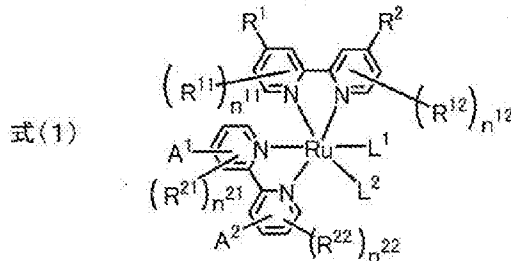
符号の説明

- [0192] 1、4 1 導電性支持体
2、4 2 感光体層（酸化物半導体電極）
2 1 色素
2 2 半導体微粒子
3、4 7 電荷移動体層
4、4 8 対極
5、4 0 受光電極
6 回路
1 0 光電変換素子
1 0 0 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）
2 0 色素増感太陽電池
4 3 透明導電膜
4 4 基板
4 5 半導体層
4 6 光散乱層
S スペーサー

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される金属錯体色素の少なくとも１種と、ケトン溶媒の少なくとも１種を含む溶媒と、を含有する光電変換素子用色素溶液。

[化1]



式中、

R^1 及び R^2 は、各々独立に、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、エテニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アミノ基、又は、これらの基を２個以上組み合わせてなる１価の基を示す。

R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 R^{11} 及び R^{12} は互いに連結して環を形成していてもよい。

n^{11} 及び n^{12} は、各々独立に、０～３の整数である。

A^1 及び A^2 は、各々独立に、酸性基を示す。

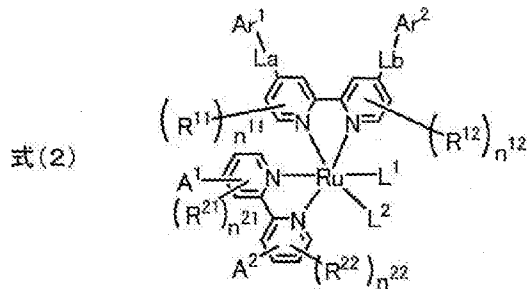
R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、ハロゲン原子又は酸性基を示す。 R^{21} 及び R^{22} は互いに連結して環を形成していてもよい。

n^{21} 及び n^{22} は、各々独立に、０～３の整数である。

L^1 及び L^2 は、各々独立に、単座の配位子、又は、 L^1 及び L^2 が互いに連結してなる２座の配位子を示す。

[請求項2] 前記金属錯体色素が、下記式（2）で表される請求項1に記載の光電変換素子用色素溶液。

[化2]



式中、

L a 及び L b は、各々独立に、単結合、又は、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基及びヘテロアリーレン基から選択される共役連結基を示す。

A r ¹ 及び A r ² は、各々独立に、アリール基又はヘテロアリール基を示す。R ¹ ¹、R ¹ ²、n ¹ ¹、n ¹ ²、A ¹、A ²、R ² ¹、R ² ²、n ² ¹、n ² ²、L ¹ 及び L ² は、それぞれ、前記式（1）における R ¹ ¹、R ¹ ²、n ¹ ¹、n ¹ ²、A ¹、A ²、R ² ¹、R ² ²、n ² ¹、n ² ²、L ¹ 及び L ² と同義である。

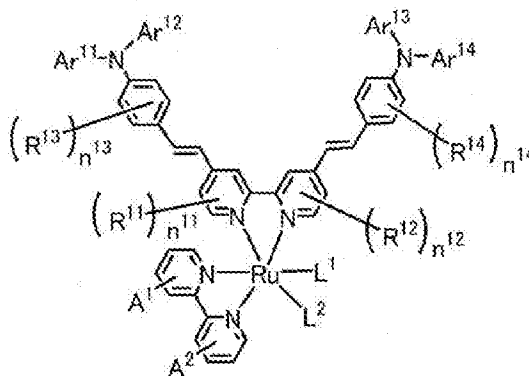
[請求項3] 前記 A r ¹ 及び A r ² は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基又はアミノ基を有する請求項2に記載の光電変換素子用色素溶液。

[請求項4] 前記 L a 及び L b が、エテニレン基である請求項2又は3に記載の光電変換素子用色素溶液。

[請求項5] 前記金属錯体色素が、下記式（3）で表される請求項1～4のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。

[化3]

式(3)



式中、

$Ar^{11} \sim Ar^{14}$ は、各々独立に、アリール基又はヘテロアリール基を示す。

R^{13} 及び R^{14} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。

n^{13} 及び n^{14} は、各々独立に、0～4の整数である。

R^{11} 、 R^{12} 、 n^{11} 、 n^{12} 、 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 は、それぞれ、前記式(1)における R^{11} 、 R^{12} 、 n^{11} 、 n^{12} 、 A^1 、 A^2 、 L^1 及び L^2 と同義である。

[請求項6]

前記 L^1 及び L^2 が、各々独立に、イソチオシアネート基、チオシアネート基、イソセレノシアネート基、イソシアネート基、シアネート基、ハロゲン原子、シアノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシ基又はアリールオキシ基である請求項1～5のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。

[請求項7]

前記ケトン溶媒が、下記式(4)で表される請求項1～6のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。

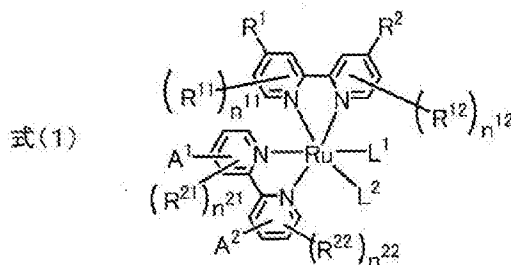


式中、

R^{K1} 及び R^{K2} は、各々独立に、少なくとも炭素数1以上の直鎖のアルキル基若しくは炭素数3以上の分岐のアルキル基を示す。

- [請求項8] 前記ケトン溶媒の総炭素数が、3～18である請求項1～7のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。
- [請求項9] 前記ケトン溶媒の分子量が、50～300である請求項1～8のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。
- [請求項10] 前記溶媒中の、前記ケトン溶媒の体積含有率が50%以上である請求項1～9のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。
- [請求項11] 前記溶媒が、前記ケトン溶媒のみを含む請求項1～10のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。
- [請求項12] 前記ケトン溶媒が、2-ブタノンである請求項1～11のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液。
- [請求項13] 半導体微粒子と、請求項1～12のいずれか1項に記載の光電変換素子用色素溶液と、を接触させる、光電変換素子の製造方法。
- [請求項14] 前記半導体微粒子と前記光電変換素子用色素溶液との接触時間を30分以上5時間以下とする請求項13に記載の光電変換素子の製造方法。
- [請求項15] 下記式(1)で表される金属錯体色素の少なくとも1種を含有する色素剤と、ケトン溶媒の少なくとも1種を含む溶媒を含有する液剤と、を組み合わせる色素溶液調製用キット。

[化4]



式中、

R¹及びR²は、各々独立に、カルボキシ基若しくはその塩、アルキル基、エテニル基、エチニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、

アミノ基、又は、これらの基を2個以上組み合わせてなる1価の基を示す。

R^{11} 及び R^{12} は、各々独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アリール基、アルキルチオ基、ヘテロアリール基、アミノ基又はハロゲン原子を示す。 R^{11} 及び R^{12} は互いに連結して環を形成していてもよい。

n^{11} 及び n^{12} は、各々独立に、0～3の整数である。

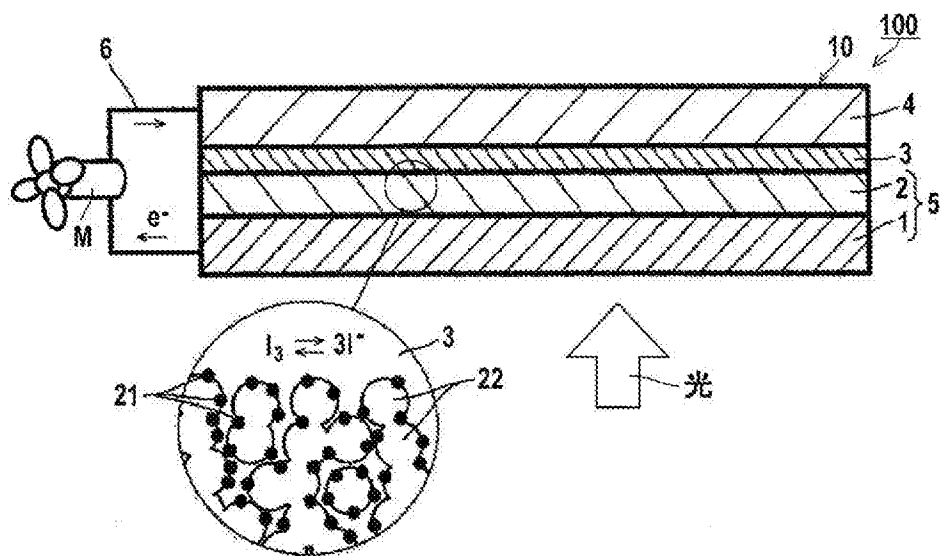
A^1 及び A^2 は、各々独立に、酸性基を示す。

R^{21} 及び R^{22} は、各々独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、ハロゲン原子又は酸性基を示す。 R^{21} 及び R^{22} は互いに連結して環を形成していてもよい。

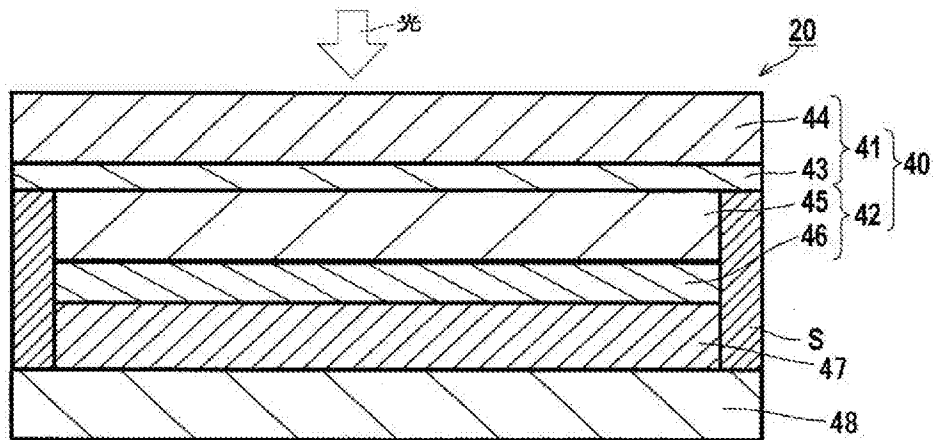
n^{21} 及び n^{22} は、各々独立に、0～3の整数である。

L^1 及び L^2 は、各々独立に、単座の配位子、又は、 L^1 及び L^2 が互いに連結してなる2座の配位子を示す。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G9/20, C09B57/10, C09B67/20, C09B67/44

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Yotaro ARAI et al., "Hikari Kinosei Sakutai no Koshuritsu de Renka na Goseiho no Kaihatsu", Reports of Saitama Industrial Technology Center, vol.3 (2005) [online], 2005, [retrieval date 06 April 2017 (06.04.2017)], Internet<URL: http://www.saitec.pref.saitama.lg.jp/research/h16/2004_503k.pdf >, columns of '2.1 Bussei Sokutei', '2.2.1 N3 Sakutai no Gosei'	1, 6-11, 15 2-5, 12-14

☐ 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
06 April 2017 (06.04.17)

Date of mailing of the international search report
18 April 2017 (18.04.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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, C09B67/44(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/20, C09B57/10, C09B67/20, C09B67/44

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	新井陽太郎 外7名, 光機能性錯体の高収率で廉価な合成法の開発, 埼玉県産業技術総合センター研究報告 第3巻 (2005) [オンライン], 2005, [検索日 2017.04.06], インターネット<URL : http://www.saitec.pref.saitama.lg.jp/research/h16/2004_503k.pdf >, 「2.1 物性測定」の欄, 「2.2.1 N3 錯体の合成」の欄	1, 6-11, 15 2-5, 12-14

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

06.04.2017

国際調査報告の発送日

18.04.2017

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）

近藤 政克

4 X

9 7 3 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477