

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5230481号  
(P5230481)

(45) 発行日 平成25年7月10日 (2013. 7. 10)

(24) 登録日 平成25年3月29日 (2013. 3. 29)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 14/00	(2006. 01)	HO 1 M 14/00	P
HO 1 M 2/08	(2006. 01)	HO 1 M 2/08	Z
HO 1 M 2/30	(2006. 01)	HO 1 M 2/30	Z
HO 1 L 31/04	(2006. 01)	HO 1 L 31/04	Z

請求項の数 4 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2009-40690 (P2009-40690)	(73) 特許権者	000005186
(22) 出願日	平成21年2月24日 (2009. 2. 24)		株式会社フジクラ
(65) 公開番号	特開2010-198836 (P2010-198836A)		東京都江東区木場1丁目5番1号
(43) 公開日	平成22年9月9日 (2010. 9. 9)	(74) 代理人	100129296
審査請求日	平成23年12月2日 (2011. 12. 2)		弁理士 青木 博昭
	(出願人による申告) 平成20年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、「新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム未来技術研究開発 高耐久性色素増感太陽電池モジュールの研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願	(74) 代理人	100143764
			弁理士 森村 靖男
		(72) 発明者	白井 弘紀
			千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内
		(72) 発明者	松井 浩志
			千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに対向する一対の電極と、  
前記一対の電極の一方に設けられる多孔質酸化物半導体層と、  
前記一対の電極の間に配置される電解質と、  
前記一対の電極を連結して、前記多孔質酸化物半導体層と前記電解質とを包囲して封止する封止部と、  
を備え、

前記封止部の少なくとも一部は、前記一対の電極の少なくとも一方の表面に形成される無機材料からなる無機封止部と、前記一対の電極を結ぶ方向に沿って前記無機封止部と連結され、樹脂を含む材料からなる樹脂封止部とから構成されており、

前記無機封止部の表面における前記樹脂封止部と連結される領域よりも前記電解質側の領域は、前記電解質に対する耐性を有する保護樹脂層で被覆されることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】

前記一対の電極間における前記一対の電極の少なくとも一方の表面上に設けられる金属からなる集電配線と、前記集電配線を被覆する無機材料からなる配線保護層と、を有する配線部を更に備え、

前記配線部の少なくとも一部は、前記無機封止部の少なくとも一部を構成し、

前記配線部が前記無機封止部を構成する部分において、前記樹脂封止部は、前記配線保

護層と連結され、前記配線保護層の表面における前記樹脂封止部と連結される領域よりも前記電解質側の領域は、前記電解質に対する耐性を有する保護樹脂層で被覆されることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記配線部の他の一部は、前記封止部の内周で包囲される領域内における前記一对の電極の少なくとも一方の表面上に設けられ、前記封止部の内周で包囲される領域内における前記配線保護層は、前記保護樹脂層で全体が被覆されていることを特徴とする請求項 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記配線部は、前記封止部の外周で包囲される領域から前記封止部の外周の外側にかけて設けられ、前記一对の電極の少なくとも一方における前記一对の電極間側とは反対側の表面に端子が設けられ、前記端子は、前記一对の電極を結ぶ方向に沿って前記端子が設けられる電極を見た場合、前記封止部の外周で包囲される領域における前記配線部と重なる位置に形成されることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の光電変換素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらにより開発されたものであり、光電変換効率が高く、製造コストが安い利点を持ち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。

20

【0003】

色素増感太陽電池の概略構成は、透明導電膜が設けられた透明基材上に、光増感色素が担持される多孔質酸化物半導体層が設けられた作用極と、この作用極に対向して設けられた対極とを備え、これら作用極と対極との間に、酸化還元対を含有する電解質が充填されて、封止材により封止されたものである。

【0004】

この種の色素増感太陽電池は、太陽光などの入射光を吸収した光増感色素により発生する電子が酸化物半導体微粒に注入され、作用極と対極の間に起電力が生じることにより、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する。

30

【0005】

電解質としては、 $I^- / I_3^-$  などの酸化還元対をアセトニトリル等の有機溶剤に溶解させた電解液を用いることが一般的であり、このほか、不揮発性のイオン液体を用いた構成、液状の電解質を適当なゲル化剤でゲル化させ、擬固体化させた構成、及び p 型半導体などの固体半導体を用いた構成等が知られている。

【0006】

対極は、電解質との化学反応による腐食が抑制される材質を用いる必要がある。このような材質としては、白金を製膜したチタン基板、白金を製膜したガラス電極基板等を用いることができる。

40

【0007】

このような色素増感型太陽電池には、一般的にアイオノマーであるハイミラン（商品名、三井・デュポンポリケミカル社製）を加熱溶解させて封止することによって、電解液中の揮発溶媒の揮発を防止できる色素増感型太陽電池が提案されている（例えば特許文献 1 参照）。

【0008】

またハイミランよりも気体遮蔽性が高いという理由でエチレン - ビニルアルコール共重合体を加熱溶解させて封止することによってさらに電解液中の揮発溶媒の揮発を防止できる色素増感型太陽電池も提案されている（例えば特許文献 2 参照）。

50

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】特開2003-297446号公報

【特許文献2】特開2007-149652号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0010】

ところで、上記特許文献1、2に記載の色素増感型太陽電池では、光電変換効率の経時変化が十分小さいレベルにあるとは言えなく、耐久性に優れる色素増感型太陽電池が求められている。

10

## 【0011】

そこで、本発明は、耐久性に優れる光電変換素子を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0012】

本発明者は、上記課題を解決するため、光電変換効率の経時変化が起こる原因について鋭意研究を重ねた結果、封止部からの電解液の漏洩、特に電解液中の有機溶媒の漏洩が大きいことが主な原因ではないかと考えた。そこで、本発明者は、従来の樹脂のみから構成される封止部を無機材料からなる無機封止部と樹脂からなる樹脂封止部とが一对の電極を結ぶ方向に沿って連結される封止部に変更した。このとき、無機封止部の耐久性を向上させるために、無機材料をポリイミド等の耐薬品性の樹脂により更に被覆した。これにより、封止部が樹脂封止部のみで構成される場合に比べて、電解液と樹脂封止部とが接触する面積を減らし、無機封止部の高い封止能によって、電解液の漏えいを減らすことにより、光電変換素子の耐久性を向上させることができると考えた。

20

## 【0013】

ところが、耐薬品性を有する保護樹脂層は、樹脂との接着力が弱い場合があり、樹脂封止部と保護樹脂層とが剥がれてしまう場合があることが明らかとなった。

## 【0014】

そこで、本発明者はさらに検討を重ね、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

30

## 【0015】

すなわち、本発明の光電変換素子は、互いに対向する一对の電極と、前記一对の電極の一方に設けられる多孔質酸化物半導体層と、前記一对の電極の間に配置される電解質と、前記一对の電極を連結して、多孔質酸化物半導体層と前記電解質とを包囲して封止する封止部と、を備え、前記封止部の少なくとも一部は、前記一对の電極の少なくとも一方の表面に形成される無機材料からなる無機封止部と、前記一对の電極を結ぶ方向に沿って前記無機封止部と連結され、樹脂を含む材料からなる樹脂封止部とから構成されており、前記無機封止部の表面における前記樹脂封止部と連結される領域よりも前記電解質側の領域は、前記電解質に対する耐性を有する保護樹脂層で被覆されることを特徴とするものである。

40

## 【0016】

このような光電変換装置によれば、封止部が、多孔質酸化物半導体層と電解質とを封止する。そして、封止部の少なくとも一部は、無機材料からなる無機封止部と、無機封止部と連結される樹脂を含む樹脂封止部とからなる。この無機封止部は、電解質に対して、樹脂封止部よりも高い封止能を有する。従って、本発明の光電変換装置では、無機封止部の存在により、封止部が樹脂封止部のみで構成される場合に比べて、電解質の漏洩を十分に抑制することができる。

## 【0017】

さらに、無機封止部は無機材料で構成されるため、無機封止部と樹脂封止部とは強い接着力で連結される。従って、無機封止部と樹脂封止部とが剥がれづらい。また、無機封止

50

部の表面における樹脂封止部と連結される領域よりも電解質側の領域は、保護樹脂層で被覆されるため、無機封止部は、電解質との接触が防止されるため、より高い耐久性を有する。こうして、光電変換素子は優れた耐久性を有する。

【0018】

また、上記光電変換素子において、前記一对の電極間における前記一对の電極の少なくとも一方の表面上に設けられる金属からなる集電配線と、前記集電配線を被覆する無機材料からなる配線保護層と、を有する配線部を更に備え、前記配線部の少なくとも一部は、前記無機封止部の少なくとも一部を構成し、前記配線部が前記無機封止部を構成する部分において、前記樹脂封止部は、前記配線保護層と連結され、前記配線保護層の表面における前記樹脂封止部と連結される領域よりも前記電解質側の領域は、前記電解質に対する耐性を有する保護樹脂層で被覆されることが好ましい。

10

【0019】

このような光電変換素子によれば、一对の電極間における一对の電極の少なくとも一方に形成される配線部の少なくとも一部が、無機封止部の少なくとも一部を構成する。つまり、無機封止部の一部を構成する配線部は、封止部の一部を構成する。このように、配線部の少なくとも一部は、封止部で包囲される領域とは反対側に設けられておらず、さらに、封止部で包囲される領域側に設けられていない。このため、配線部と封止部とが占める面積を少なくすることができ、配線部と封止部とにより遮蔽される入射光を最小限に留めることができる。従って、集電配線の働きにより抵抗を低く抑えつつ、多孔質酸化物半導体層の面積を拡大することができる。よって、高い光電変換効率とすることができる。

20

【0020】

なお、配線部が無機封止部を構成する部分においては、配線保護層の表面における樹脂封止部と連結される領域よりも電解質側の領域は、保護樹脂層で被覆されるため、集電配線は、長期間にわたって電解質による腐食から保護される。

【0021】

また、上記光電変換素子において、前記配線部の他の一部は、前記封止部の内周で包囲される領域内における前記一对の電極の少なくとも一方の表面上に設けられ、前記封止部の内周で包囲される領域内における前記配線保護層は、前記保護樹脂層で全体が被覆されていることが好ましい。

【0022】

このような光電変換素子によれば、封止部の内周で包囲される領域内に配線部が設けられるため、より光電変換素子の抵抗を低くすることができる。そして、封止部の内周で包囲される領域内における配線保護層は、保護樹脂層で被覆されるため、集電配線は、長期間にわたって電解質による腐食から保護される。

30

【0023】

また、上記光電変換素子において、前記配線部は、前記封止部の外周で包囲される領域から前記封止部の外周の外側にかけて設けられ、前記一对の電極の少なくとも一方における前記一对の電極間側とは反対側の表面に端子が設けられ、前記端子は、前記一对の電極を結ぶ方向に沿って前記端子が設けられる電極を見た場合、前記封止部の外周で包囲される領域における前記配線部と重なる位置に形成されることが好ましい。

40

【0024】

このような構成の光電変換素子によれば、一对の電極の少なくとも一方に設けられる配線部の集電配線は、金属からなるため熱伝導性に優れる。また、端子は、一对の電極を結ぶ方向に沿って端子が設けられる電極を見た場合、封止部の外周で包囲される領域における配線部と重なる位置に形成される。従って、端子の形成位置と集電配線との位置が近く、端子に導電線等をはんだ付けする際、端子が形成される電極を介して封止部の外周の内側に伝導する熱は、集電配線に伝導し易い。そして、集電配線に伝導する熱は、集電配線の優れた熱伝導により、封止部の外周の外側に放出される。こうして、端子にはんだ付けをする際、端子が形成される電極を介して伝導する熱により、多孔質酸化物半導体層に担持される光増感色素や電解質が劣化することを抑制することができる。

50

## 【発明の効果】

## 【0025】

本発明によれば、耐久性に優れた光電変換素子が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0026】

【図1】本発明の第1実施形態に係る光電変換素子を示す断面図である。

【図2】本発明の第2実施形態に係る光電変換素子を示す断面図である。

【図3】図2に示す光電変換素子の変形例を示す断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0027】

以下、本発明に係る光電変換素子の好適な実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

## 【0028】

(第1実施形態)

図1は、本発明の第1実施形態にかかる光電変換素子を示す概略断面図である。

## 【0029】

図1に示すとおり、光電変換素子100は、作用極11と、作用極11と対向するように配置される対極12と、作用極11と対極12との間に配置される電解質5と、電解質5を包囲する封止部14とを主な構成要素として備える。

## 【0030】

(作用極)

作用極11は、透明基材2及び透明基材2の一方の面に設けられる透明導電体1とから成る第2電極20と、透明導電体1上に設けられ、光増感色素が担持される多孔質酸化物半導体層3とを備える。

## 【0031】

透明基材2は、光透過性の材料からなる基板により構成される。このような材料としては、ガラス、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリエーテルスルホン(PES)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などが挙げられ、通常、光電変換素子の透明基材として用いられる材料であればいかなるものでも用いることができる。透明基材2は、これらの中から電解質への耐性などを考慮して適宜選択される。また、透明基材2は、できる限り光透過性に優れた基材が好ましく、光透過率が90%以上の基材がより好ましい。

## 【0032】

透明導電体1は、透明導電膜であり、透明基材2の一方の面の一部、または、全面に形成される薄膜である。作用極11の透明性を著しく損なわない構造とするために、透明導電体1は、導電性金属酸化物からなる薄膜であることが好ましい。このような導電性金属酸化物としては、例えば、酸化インジウムスズ(ITO)、フッ素添加酸化スズ(FTO)、酸化スズ(SnO<sub>2</sub>)などが挙げられる。また、透明導電体1は、単層でも、異なる導電性金属酸化物で構成される複数の層の積層体で構成されてもよい。透明導電体1が単層で構成される場合、透明導電体1は、成膜が容易かつ製造コストが安価であるという観点から、ITO、FTOが好ましく、また、高い耐熱性及び耐薬品性を有する観点から、FTOで構成されることがより好ましい。

## 【0033】

また、透明導電体1が複数の層で構成される積層体により構成されると、各層の特性を反映させることが可能となることから好ましい。中でも、ITOからなる膜にFTOからなる膜が積層されてなる積層膜であることが好ましい。この場合、高い導電性、耐熱性及び耐薬品性を持つ透明導電体1が実現でき、可視域における光の吸収量が少なく、導電率が高い透明導電性基板を構成することができる。また、透明導電体1の厚さは例えば0.01μm~2μmの範囲にすればよい。

## 【0034】

10

20

30

40

50

多孔質酸化物半導体層3を形成する酸化物半導体としては、特に限定されず、通常、光電変換素子用の多孔質酸化物半導体層を形成するのに用いられるものであれば、いかなるものでも用いることができる。このような酸化物半導体としては、例えば、酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )、酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )、酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、酸化ニオブ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、チタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3$ )、酸化ジルコニウム( $\text{ZrO}_2$ )、酸化タリウム( $\text{Ta}_2\text{O}_5$ )、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )、酸化ホルミウム( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ )、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )が挙げられ、これらの2種以上で構成される酸化物半導体であっても良い。

【0035】

10

これら酸化物半導体の粒子の平均粒径は1~1000nmであることが、色素で覆われた酸化物半導体の表面積が大きくなり、即ち光電変換を行う場が広くなり、より多くの電子を生成することができることから好ましい。また、多孔質酸化物半導体層3は、粒度分布の異なる酸化物半導体粒子を積層させて構成されることが好ましい。この場合、半導体層内で繰り返し光の反射を起こさせることが可能となり、多孔質酸化物半導体層3の外部へ逃がす入射光を少なくして、効率よく光を電子に変換することができる。多孔質酸化物半導体層3の厚さは、例えば0.5~50 $\mu\text{m}$ とすればよい。なお、多孔質酸化物半導体層3は、異なる材料からなる複数の酸化物半導体の積層体で構成することもできる。

【0036】

光増感色素としては、ピペリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体、ポリフィリン、フタロシアニンなどの含金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などが挙げられ、これらの中から、用途、使用半導体に適した挙動を示すものを特に限定なく選ぶことができる。具体的には、N3、N719、ブラックダイ(Black dye)などを使用することができる。

20

【0037】

(電解質)

電解質5は、多孔質酸化物半導体層3内に電解液を含浸させてなるものか、または、多孔質酸化物半導体層3内に電解液を含浸させた後に、この電解液を適当なゲル化剤を用いてゲル化(擬固体化)して、多孔質酸化物半導体層3と一体に形成されてなるもの、あるいは、イオン性液体、酸化物半導体粒子若しくは導電性粒子を含むゲル状の電解質を用いることができる。

30

【0038】

上記電解液としては、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリ-ブチルピリジンなどの電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒に溶解されてなるものが用いられる。この電解液をゲル化する際に用いられるゲル化剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド誘導体、アミノ酸誘導体などが挙げられる。

【0039】

上記イオン性液体としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンまたはアニオンとした常温溶融性塩が挙げられる。常温溶融性塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘導体などが挙げられる。常温溶融塩のアニオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド[ $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ]、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。イオン性液体の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンとヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドイオンなどからなる塩類を挙げることができる。

40

【0040】

上記酸化物半導体粒子としては、物質の種類や粒子サイズなどが特に限定されないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和製に優れ、この電解液をゲル化させるようなものが用いられる。また、酸化物半導体粒子は、電解質の導電性を低下させることがなく、

50

電解質に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質がヨウ素/ヨウ化物イオンや、臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合であっても、酸化物半導体粒子は、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

【0041】

このような酸化物半導体粒子としては、 $TiO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $WO_3$ 、 $ZnO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $La_2O_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Ho_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Al_2O_3$ からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が好ましく、二酸化チタン微粒子(ナノ粒子)が特に好ましい。この二酸化チタンの平均粒径は2nm~1000nm程度が好ましい。

【0042】

上記導電性粒子としては、導電体や半導体など、導電性を有する粒子が用いられる。この導電性粒子の比抵抗の範囲は、好ましくは $1.0 \times 10^{-2}$ ・cm以下であり、より好ましくは、 $1.0 \times 10^{-3}$ ・cm以下である。また、導電性粒子の種類や粒子サイズなどは特に限定されないが、イオン性液体を主体とする電解液との混和性に優れ、この電解液をゲル化するようなものが用いられる。このような導電性粒子には、電解質中において導電性が低下しにくく、電解質に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが求められる。特に、電解質がヨウ素/ヨウ化物イオンや、臭素/臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応などによる劣化を生じないものが好ましい。

【0043】

このような導電性粒子としては、カーボンを主体とする物質からなるものが挙げられ、具体例としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、カーボンブラックなどの粒子を例示できる。これらの物質の製造方法はいずれも公知であり、また、市販品を用いることもできる。

【0044】

(対極)

対極12は、第1電極10により構成される。第1電極は、チタンまたはチタン合金からなる金属板4と触媒層6とで構成される。なお、還元反応を促進する触媒層6は、金属板4における作用極11側の表面に形成される。触媒層6は、白金や炭素などからなる。

【0045】

(封止部)

封止部14は、樹脂封止部14aと無機封止部14bと保護樹脂層17とから構成される。無機封止部14bは、多孔質酸化物半導体層3を包囲するように作用極11上に設けられており、樹脂封止部14aは、無機封止部14bと対極12とに連結されている。こうして、封止部14は、作用極11と対極12とを連結しており、作用極11と対極12との間の電解質5は、封止部14によって包囲されることで封止される。

【0046】

具体的には、樹脂封止部14aは、無機封止部14bにおける透明導電体1とは反対側の表面の領域S1上において無機封止部14bと連結されている。さらに、無機封止部14bの表面における樹脂封止部14aが形成される領域よりも電解質側の領域S2は、保護樹脂層17で被覆されている。

【0047】

さらに、樹脂封止部14aは、領域S1と隣り合う保護樹脂層17の表面上にも設けられている。このように無機封止部14bの領域S1上から、領域S1と隣り合う保護樹脂層17の表面上にかけて樹脂封止部14aが設けられることにより、無機封止部14bが電解質5と接触することが防止され、無機封止部14bの高い耐久性が維持されている。

【0048】

樹脂封止部14aを構成する材料としては、例えばアイオノマー、エチレン-ビニル酢酸無水物共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、紫外線硬化樹脂、及び、ビニルアルコール重合体が挙げられる。なお、樹脂封止部14aは樹脂のみで構成されてもよいし、樹脂と無機フィラーとで構成されていてもよい

10

20

30

40

50

## 【0049】

また、無機封止部14bを構成する材料としては、例えば非鉛系の透明な低融点ガラスフリットや、酸化チタン( $TiO_2$ )、アルミナ( $Al_2O_3$ )等の酸化物や、炭化チタン( $TiC$ )、炭化シリコン( $SiC$ )等の炭化物や、窒化アルミ( $AlN$ )等の窒化物等の無機材料が挙げられる。

## 【0050】

また、保護樹脂層17を構成する材料としては、ポリイミド、フッ素樹脂、アイオノマー、エチレン-ビニル酢酸無水物共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、紫外線硬化樹脂、及び、ビニルアルコール重合体等の耐薬品性樹脂が挙げられる。

10

## 【0051】

なお、作用極11の対極12側の表面における封止部14の外周で包囲される外側の領域には端子8が形成される。端子8を構成する材料としては、金、銀、銅、白金、アルミニウムなどの金属が挙げられる。また、端子8上に、導電線等と端子8とを接続するためのはんだ13を形成して良い。はんだ13としては、特に制限はされないが、低融点はんだが好適である。低融点はんだとしては、例えば融点が200未満であるものを用いるのが好適である。この様なはんだとしては、共晶タイプ(例えばSn-Pb等)や、鉛フリータイプ(例えばSn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Cu、Sn-Zn、Sn-Zn-B等)などが挙げられる。

20

## 【0052】

本実施形態による光電変換素子100によれば、封止部14が、多孔質酸化物半導体層3と電解質5とを封止する。そして、封止部14の少なくとも一部は、無機材料からなる無機封止部14bと、無機封止部14bと連結される樹脂を含む樹脂封止部14aとからなる。この無機封止部14bは、電解質5に対して、樹脂封止部14aよりも高い封止能を有する。従って、本発明の光電変換素子100では、無機封止部14bの存在により、封止部14が樹脂封止部14aのみで構成される場合に比べて、電解質5の漏洩を十分に抑制することができる。

## 【0053】

さらに、無機封止部14bは無機材料で構成されるため、無機封止部14bと樹脂封止部14aとは強い接着力で連結される。従って、無機封止部14bと樹脂封止部14aとが剥がれづらい。また、無機封止部14bの表面における樹脂封止部14aと連結される領域S1よりも電解質5側の領域S2は、保護樹脂層17で被覆されるため、無機封止部14bは、電解質との接触が防止されるためより高い耐久性を有する。こうして、光電変換素子100は優れた耐久性を有する。

30

## 【0054】

次に、図1に示す光電変換素子100の製造方法について説明する。

## 【0055】

まず、作用極11と、対極12とを準備する(準備工程)。

## 【0056】

作用極11は、次の工程により得ることができる。最初に透明基材2の一方の面上に透明導電体1を形成し第2電極20とする。次に、第2電極20における透明導電体1上に多孔質酸化物半導体層3を形成する。次に無機封止部14bを形成する。次に、光増感色素を担持させる。

40

## 【0057】

透明基材2上に透明導電体1を形成する方法としては、例えば、スパッタリング法、CVD(化学気相成長)法、スプレー熱分解法(SPD法)、蒸着法などの薄膜形成法が挙げられる。なかでも、スプレー熱分解法が好ましい。透明導電体1を、スプレー熱分解法により形成することで、容易にヘーズ率を制御することができる。また、スプレー熱分解法は、真空システムが不要なため、製造工程の簡素化低コスト化を図ることができるので

50

好ましい。

【0058】

透明導電体1上に多孔質酸化物半導体層3を形成する方法としては、主に塗布工程と乾燥・焼成工程からなる。塗布工程としては、例えばTiO<sub>2</sub>粉末と界面活性剤および増粘剤を所定の比率で混ぜ合わせてなるTiO<sub>2</sub>コロイドのペーストを、親水性化を図った透明導電体1の表面に塗布することが挙げられる。塗布法としては、加圧手段（例えば、ガラス棒）を用いて前記コロイドを透明導電体1上に押し付けながら、塗布されたコロイドが均一な厚さを保つように、加圧手段を透明導電体1の上を移動させる方法が挙げられる。乾燥・焼成工程としては、例えば大気雰囲気中におよそ30分間、室温にて放置し、塗布されたコロイドを乾燥させた後、電気炉を用いおよそ60分間、450の温度にて焼成する方法が挙げられる。こうして、透明導電体1上に多孔質酸化物半導体層3が形成される。

10

【0059】

無機封止部14bは、例えば、上述した低融点ガラスフリットなどの無機絶縁材料に、必要に応じて増粘剤、結合剤、分散剤、溶剤などを配合してなるペーストを、スクリーン印刷法などにより塗布し、加熱し焼成することによって得ることができる。

【0060】

次に、保護樹脂層17を形成する。保護樹脂層17は、溶融させた耐薬品性樹脂を無機封止部14bの表面における樹脂封止部14aとの接触が予定される領域S1よりも電解質が充填されることが予定される領域（多孔質酸化物半導体層3側の領域）側を被覆するように塗布した後に室温で自然冷却することによって得ることができる。或いは、フィルム状の耐薬品性樹脂を無機封止部14bの表面における樹脂封止部14aとの接触が予定される領域S1よりも電解質が充填されることが予定される領域側に接触させ、外部の熱源によってフィルム状の耐薬品性樹脂を加熱溶融させた後に室温で自然冷却することによって得ることができる。熱可塑性の耐薬品性樹脂としては、例えばアイオノマーやエチレン-メタクリル酸共重合体が用いられる。耐薬品性樹脂が紫外線硬化樹脂である場合は、耐薬品性樹脂の前駆体である紫外線硬化性樹脂を無機封止部14bに塗布した後、紫外線により、上述した紫外線硬化性樹脂を硬化させることにより耐薬品性樹脂を得ることができる。耐薬品性樹脂が水溶性樹脂である場合は、耐薬品性樹脂を含む水溶液を無機封止部14b上に塗布することにより耐薬品性樹脂を得ることができる。

20

30

【0061】

多孔質酸化物半導体層3に光増感色素を担持させる方法としては、まず、色素担持用の色素溶液、例えば、アセトニトリルとt-ブタノールを容積比で1:1とした溶媒に対して極微量のN3色素粉末を加えて調整した溶液を予め準備しておく。

【0062】

次に、シャーレ状の容器内に入れた光増感色素を溶媒として含有する溶液中に、別途電気炉にて120~150程度に加熱処理をし、多孔質酸化物半導体層3が形成された第2電極20を浸した状態とし、暗所にて一昼夜（およそ20時間）浸漬する。その後、光増感色素を含有する溶液から多孔質酸化物半導体層3が形成された第2電極20を取り出し、アセトニトリルとt-ブタノールからなる混合溶液を用い洗浄する。これによって、光増感色素を担持したTiO<sub>2</sub>薄膜からなる多孔質酸化物半導体層3を有する作用極11を得る。

40

【0063】

また、作用極11上に形成される端子8は、例えば、銀ペーストを印刷等により塗布し、加熱・焼成させて形成される。この端子8の形成は、色素担持工程の前に行うことが好ましい。

【0064】

一方、対極12を準備するには、まず、チタンまたはチタン合金からなる金属板4を準備する。そして、準備した金属板4の表面上に白金などからなる触媒層6を形成する。触媒層6の形成は、スパッタリング法などにより形成する。これにより金属板4と触媒層6

50

とを有する第 1 電極 1 0 を得ることができ、第 1 電極 1 0 がそのまま対極 1 2 となる。

【 0 0 6 5 】

次に、作用極 1 1 と対極 1 2 との間に電解質 5 を樹脂封止部 1 4 a により包囲して封止する（封止工程）。

【 0 0 6 6 】

まず、作用極 1 1 上、及び、先に形成した無機封止部 1 4 b 上に、樹脂封止部 1 4 a となるための樹脂またはその前駆体を形成する。このとき樹脂またはその前駆体は、作用極 1 1 の多孔質酸化物半導体層 3 を包囲する様に形成する。また、無機封止部 1 4 b 上に形成する樹脂またはその前駆体は、無機封止部 1 4 b における保護樹脂層 1 7 が形成されていない領域 S 1 上に設ける。このとき、領域 S 1 を確実に樹脂封止部 1 4 a により覆うために、配線部 3 0 s 上に形成する樹脂またはその前駆体は、保護樹脂層 1 7 上の一部を覆うように形成することが好ましい。

10

【 0 0 6 7 】

樹脂が熱可塑性樹脂である場合は、熔融させた樹脂を作用極 1 1 上及び無機封止部 1 4 b 上に塗布した後に室温で自然冷却するか、フィルム状の樹脂を作用極 1 1 及び無機封止部 1 4 b に接触させ、外部の熱源によって樹脂を加熱熔融させた後に室温で自然冷却することにより樹脂を得ることができる。熱可塑性の樹脂としては、例えばアイオノマーやエチレン-メタクリル酸共重合体が用いられる。樹脂が紫外線硬化樹脂である場合は、樹脂の前駆体である紫外線硬化性樹脂を作用極 1 1 上及び無機封止部 1 4 b 上に塗布する。樹脂が水溶性樹脂である場合は、樹脂を含む水溶液を作用極 1 1 上及び無機封止部 1 4 b 上に塗布する。水溶性の樹脂として、例えばビニルアルコール重合体が用いられる。

20

【 0 0 6 8 】

次に、対極 1 2 の上に樹脂封止部 1 4 a となるための樹脂またはその前駆体を形成する。対極 1 2 上の樹脂またはその前駆体は、作用極 1 1 と対極 1 2 とを対向させる際に、作用極 1 1 上の樹脂またはその前駆体と重なる位置に形成する。また、対極 1 2 上の樹脂またはその前駆体の形成は、作用極 1 1 の上に形成される樹脂またはその前駆体と同様にして行えば良い。

【 0 0 6 9 】

次に、作用極 1 1 上の樹脂またはその前駆体で包囲された領域に電解質を充填する。

【 0 0 7 0 】

そして、作用極 1 1 と対極 1 2 とを対向させ、対極 1 2 上の樹脂と作用極 1 1 とを重ね合わせる。その後、減圧環境下において、樹脂が熱可塑性樹脂である場合は、樹脂を加熱熔融させ、作用極 1 1 と対極 1 2 とを接着させる。こうして樹脂封止部 1 4 a が得られる。樹脂が紫外線硬化樹脂である場合は、対極 1 2 上の樹脂の紫外線硬化性樹脂と作用極 1 1 とを重ね合わせた後に紫外線により、紫外線硬化性樹脂を硬化させ、樹脂封止部 1 4 a が得られる。樹脂が水溶性樹脂である場合は、積層体を形成した後に室温にて触指乾燥させた後、低湿環境下で乾燥させ、樹脂封止部 1 4 a が得られる。こうして樹脂封止部 1 4 a が、無機封止部 1 4 b と連結されて、封止部 1 4 となる。

30

【 0 0 7 1 】

なお、端子 8 上のはんだ 1 3 を配置する場合は、はんだを端子 8 上で熔融させて、その後、凝固させることにより形成される。

40

【 0 0 7 2 】

こうして、図 1 に示す光電変換素子 1 0 0 を得る。

【 0 0 7 3 】

（第 2 実施形態）

次に、本発明の光電変換装置の第 2 実施形態について図 2 を用いて説明する。なお、図 2 において、第 1 実施形態と同一又は同等の構成要素については同一符号を付し、重複する説明を省略する。

【 0 0 7 4 】

図 2 は、本実施形態の光電変換装置を示す概略断面図である。

50

## 【0075】

図2に示すように、光電変換素子110は、作用極11上に配線部30c、30sと、対極12上に端子7とが形成されている点で、第1実施形態における光電変換素子100と主に異なる。

## 【0076】

本実施形態において、多孔質酸化物半導体層3は、2つの多孔質酸化物半導体層3a、3bから構成される。

## 【0077】

配線部は、封止部14の内周により包囲される領域で、多孔質酸化物半導体層3a、3bの間において、透明導電体1上に設けられる配線部30cと、作用極11と対極12とを結ぶ方向における樹脂封止部14aと重なる位置において、透明導電体1上に設けられる配線部30sとを有する。さらに、配線部30c、30sは共に、封止部14の外周の外側まで延在して、端子8と接続されている。

10

## 【0078】

配線部30cにおいて、集電配線35cは、配線保護層36cによって全体が覆われ、さらに、配線保護層36cは、保護樹脂層17によって全体が被覆されている。こうして、電解質5と集電配線35cとの接触が防止されている。なお、配線保護層36c及び保護樹脂層17は、集電配線35cの全体を覆っている限り、作用極11の透明導電体1に接触していてもよいし、接触していなくてもよい。

## 【0079】

配線部30sは、無機封止部14bの少なくとも一部を構成している。そして、配線部30sにおいて、集電配線35sは、配線保護層36sによって全体が覆われている。さらに配線保護層36sの透明導電体1側とは反対側の表面の領域S1上には、樹脂封止部14aが接続されている。さらに、配線保護層36sの表面における樹脂封止部14aが接続される領域S1よりも電解質側の領域S2は、保護樹脂層17で被覆されている。

20

## 【0080】

集電配線35c、35sを構成する材料は、透明導電体1よりも低い抵抗を有する金属であればよく、このような材料としては、例えば金、銀、銅、白金、アルミニウム、チタン及びニッケルなどの金属が挙げられる。

## 【0081】

配線保護層36c、36sを構成する材料としては、例えば非鉛系の透明な低融点ガラスフリットなどの無機絶縁材料が挙げられる。

30

## 【0082】

また、対極12における作用極11側とは反対側の表面上であって、作用極11と対極12とを結ぶ方向に沿って対極12を見た場合に、封止部14の外周で包囲される領域における集電配線35cと重なる位置には、端子7が形成される。端子7は、高融点はんだや銅及びニッケルの少なくとも一方を含む金属部材から構成される。

## 【0083】

高融点はんだとしては、融点が200以上(例えば210以上)であるものを用いることが好適である。このような高融点はんだとしては、Sn-Cu系、Sn-Ag系、Sn-Ag-Cu系、Sn-Au系、Sn-Sb系、Sn-Pb系(Pb含有量は例えば85質量%超)などを挙げることができ、これらのうち1つを単独で使用してもよいし、2以上を併用してもよい。

40

## 【0084】

金属部材を構成する材料としては、銅、ニッケルの単体の他、銅、ニッケルに他の金属を含有する合金が挙げられる。

## 【0085】

なお、端子7上に、導電線等と端子7とを接続するためのはんだ13を形成しても良い。端子7上のはんだは、端子8上のはんだ13と同様である。

## 【0086】

50

本実施形態による光電変換素子 110 によれば、作用極 11 に形成される配線部 30s が、無機封止部 14b の少なくとも一部を構成する。つまり、配線部 30s は、封止部 14 の一部を構成する。このように、配線部 30s は、封止部 14 で包囲される領域とは反対側に設けられておらず、さらに、封止部 14 で包囲される領域側に設けられていない。このため、配線部 30s と封止部 14 とが占める面積を少なくすることができ、配線部 30s と封止部 14 とにより遮蔽される入射光を最小限に留めることができる。従って、集電配線 35s の働きにより抵抗を低く抑えつつ、多孔質酸化物半導体層 3 の面積を拡大することができる。よって、高い光電変換効率とすることができる。

【0087】

なお、配線保護層 36s の表面における樹脂封止部 14a と連結される領域 S1 よりも電解質側の領域 S2 は、保護樹脂層 17 で被覆されるため、集電配線 35s は、長期間にわたって電解質による腐食から保護される。

【0088】

さらに、光電変換素子 110 によれば、封止部 14 の内周で包囲される領域内に配線部 30c が設けられるため、より光電変換素子の抵抗を低くすることができる。そして、封止部 14 の内周で包囲される領域内における配線保護層 36c は、保護樹脂層 17 で被覆されるため、集電配線 35c は、長期間にわたって電解質による腐食から保護される。

【0089】

また、光電変換素子 110 によれば、作用極 11 上に設けられる配線部 30s の集電配線 35s は、金属からなるため熱伝導性に優れる。また、端子 7 は、対極 12 と作用極 11 とを結ぶ方向に沿って対極 12 を見た場合、配線部 30s と重なる位置に形成される。従って、端子 7 の形成位置と集電配線 35s との位置が近く、端子 7 に導電線等をはんだ付け等の熱を伴う手段により接続する際、端子 7 が形成される対極 12 を介して封止部 14 の外周の内側に伝導する熱は、集電配線 35s に伝導し易い。そして、集電配線 35s に伝導する熱は、集電配線 35s の優れた熱伝導により、封止部 14 の外周の外側に放出される。こうして、端子 7 にはんだ付け等の熱を伴う手段により導電線等を接続する際、対極を介して伝導する熱により、多孔質酸化物半導体層 3 に担持される光増感色素や電解質 5 が劣化することを抑制することができる。

【0090】

次に光電変換素子 110 の製造方法について説明する。

【0091】

まず、作用極 11 と、対極 12 とを準備する（準備工程）。

【0092】

作用極 11 の準備は、第 1 実施形態と同様にして、透明基材 2 上に透明導電体 1 を形成する。次に、多孔質酸化物半導体層 3a、3b を形成する。多孔質酸化物半導体層 3a、3b を形成するには、第 1 実施形態において、多孔質酸化物半導体層 3 を形成する方法と同様の方法を用いて、多孔質半導体を 2 箇所に設ければよい。

【0093】

次に、配線部 30c、30s を形成する。具体的には、多孔質酸化物半導体層 3a、3b の間に配線部 30c を形成し、多孔質酸化物半導体層 3 の周囲で、封止部 14 の形成が予定される場所に配線部 30s を形成する。

【0094】

集電配線 35c、35s は、多孔質酸化物半導体層 3a、3b を形成した後、集電配線 35c、35s がそれぞれ形成される場所に集電配線 35c、35s を構成する金属の粒子を塗膜し、加熱して焼成することによって得ることができる。なお、端子 8 は集電配線 35c、35s と同時に形成することが好ましい。

【0095】

配線保護層 36c、36s は、例えば、上述した低融点ガラスフリットなどの無機絶縁材料に、必要に応じて増粘剤、結合剤、分散剤、溶剤などを配合してなるペーストを、スクリーン印刷法などにより集電配線 35c、35s の全体を被覆するように塗布し、加熱

10

20

30

40

50

し焼成することによって得ることができる。

【0096】

次に、配線保護層36c上、及び、配線保護層36s上に保護樹脂層17を形成する。配線保護層36c上の保護樹脂層17は、第1実施形態において、保護樹脂層17を形成したのと同様の方法により、配線保護層36cの表面全体に形成すれば良い。また、配線保護層36s上の保護樹脂層17は、第1実施形態において、保護樹脂層17を形成したのと同様の方法により、配線保護層36sの表面における樹脂封止材14aとの連結が予定される領域S1よりも電解質が充填されることが予定される領域側に形成すれば良い。

【0097】

準備工程におけるその他の工程は、第1実施形態と同様である。

10

【0098】

次に、封止工程において、樹脂封止材14aと配線部30sとが重なるように、作用極11と対極12とを重ねて封止する。封止の方法は、第1実施形態における封止工程と同様に行えば良い。

【0099】

次に、対極12における作用極11側とは反対側の表面上、すなわち第1電極10における金属板4上に端子7を形成する(端子形成工程)。端子7は、対極12の表面に対して垂直な方向から対極12を見た場合に、封止部14の外周で包囲される領域における集電配線35cと重なる位置に形成する。

【0100】

端子7が、高融点はんだにより構成される場合には、まず、対極12における作用極11側とは反対側の表面において、対極12の表面に垂直な方向から対極12を見た場合に集電配線35cと重なる位置に、高融点はんだと、はんだこての先端部とを接するように配置する。

20

【0101】

このとき、はんだこての先端部は、高融点はんだが溶融可能に加熱されると共に、超音波を発生する。こうして、高融点はんだは、はんだこて先端部から伝送する熱により溶融し、はんだこて先端部からの超音波により振動する。従って、高融点はんだは、金属板4との濡れ性が向上されて、金属板4の表面上に固定する。こうして、端子7が対極12の表面上に形成される。このとき対極12を介して封止部14の内周で包囲される領域に伝導される熱の一部は、集電配線35cを介して封止部14の外周の外に放出される。

30

【0102】

なお、はんだこて先端部の温度は、高融点はんだを溶融可能であれば、特に制限されないが、例えば、200~450であることが、はんだを十分に溶かす観点から好ましく、250~350であることが、はんだの酸化防止、及び、光増感色素の熱による劣化を防止する観点からより好ましい。また、はんだこての先端部から発生する超音波の振動周波数は、10kHz~200kHzであることが好ましく、20kHz~100kHzであることが金属板4に傷をつけることを防止する観点からより好ましい。

【0103】

次に、溶融した高融点はんだからはんだこてを離し、高融点はんだを冷却することで端子7が形成される。

40

【0104】

一方、第1端子7が銅及びニッケルの少なくとも一方を含む金属部材から構成される場合には、まず、対極12における作用極11側とは反対側の表面上において、対極12の表面に垂直な方向から対極12を見た場合に集電配線35cと重なる位置に、金属部材が配置され、金属部材が対極12に押し付けられるように加圧される。この加圧は、金属部材の自重により金属板に圧力がかかる場合を含む。そして、金属部材が加圧される状態で、金属部材に超音波振動を印加する。こうして、対極12と金属部材との間において、対極12と金属部材とは、超音波振動によって互いに擦れ合い、不要な酸化皮膜のすくなくとも一部が取り除かれて、加圧による塑性変形により固相状態で接合される。こうして、

50

端子7が対極12の表面上に接合されて形成される。

【0105】

このとき、対極12と金属部材との間の圧力は、 $0\text{ N/m}^2$ より大きく $300\text{ N/m}^2$ 以下であることが対極12と金属部材とを密着させる観点で好ましく、 $1\sim 100\text{ N}\cdot\text{m}^2$ であることが対極12の変形を防止する観点でより好ましい。

【0106】

また、金属部材に与える超音波は、対極12と金属部材とが接合される面に平行な方向に与えることが好ましい。さらに超音波の振動周波数は、 $1\text{ kHz}\sim 200\text{ kHz}$ であることが対極12と金属部材とを良好に接合する観点から好ましく、 $10\text{ kHz}\sim 100\text{ kHz}$ であることが対極12に傷をつけることを抑制する観点からより好ましい。また、超音波の振動振幅は、 $0.01\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ であることが、接合の観点から好ましく、 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であることが、金属部材及び金属板4に傷を与えることを抑制する観点からより好ましい。

10

【0107】

なお、金属部材を接合する際に、金属部材に対して加熱を行えば、より接合の強度が向上するため好ましい。このときの金属部材の温度は、例えば、 $10\sim 500$ であることが、対極12と金属部材とを容易に接合させる観点から好ましく、 $20\sim 200$ であることが、色素及び電解液を良好な状態に保つ観点からより好ましい。なお、このとき対極12を介して封止部14の内周で包囲される領域に伝導される熱の一部は、集電配線35cを介して封止部14の外周の外に放出される。

20

【0108】

以上、本発明について、第1、第2実施形態を例に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0109】

例えば、第1実施形態において、無機封止部14bは、多孔質酸化物半導体層3を包囲するように設けられたが、本発明はこれに限らず、無機封止部14bが、封止部14における周方向の一部のみに設けられていても良い。この場合、無機封止部14bが設けられていない部分については、樹脂封止部14aが作用極11と対極12とを連結する。

【0110】

例えば、第1、第2実施形態において、無機封止部14bは、作用極11上のみ設けられたが、本発明はこれに限らない。例えば、無機封止部を作用極11上と対極12上に設け、作用極11上に設けられた無機封止部と対極12上に設けられた無機封止部とを樹脂封止部で連結しても良い。このときの作用極11上に設けられた無機封止部と対極12上に設けられた無機封止部との構成は、第1、第2実施形態における無機封止部14bと同様の構成とすればよい。そして、作用極11上に設けられた無機封止部、及び、対極12上に設けられた無機封止部の表面において、樹脂封止部と連結される領域よりも電解質側の領域は、保護樹脂層で被覆されれば良い。

30

【0111】

例えば、第2実施形態において、端子形成工程は、封止工程の後に行うとしたが、本発明はこれに限らない。例えば、封止工程の前に端子形成工程を行っても良い。

40

【0112】

この場合、封止を行う前の対極12の一方の表面に端子7を形成する。端子7の形成は、上述の実施形態における端子形成工程と同様に行えば良い。

【0113】

次に、端子7が樹脂封止部により封止されないために、対極12における端子7が形成されていない側の表面が作用極11側を向くように、作用極11と対極12とを対面させて封止を行えば良い。封止の方法は、上述の実施形態における封止工程と同様に行えば良い。

【0114】

このように、端子形成工程を封止工程の前に行うことにより、端子形成工程において、

50

熱が加えられる場合においても、多孔質酸化半導体層 3 と電解質 5 とが封止される前であるため、端子形成工程における熱が光増感色素や電解質 5 に伝達して、光増感色素や電解質 5 を劣化されることが防止できる。

#### 【 0 1 1 5 】

また、第 1、第 2 実施形態において、多孔質酸化半導体層 3 は、第 2 電極 2 0 上に形成されるものとした。そして、作用極 1 1 は、第 2 電極 2 0 と光増感色素が担持される多孔質酸化半導体層 3 とで構成され、対極 1 2 は、第 1 電極 1 0 で構成するものとした。しかし、本発明はこれに限らず、多孔質酸化半導体層 3 は、第 1 電極 1 0 上に形成され、作用極 1 1 は、第 1 電極 1 0 と光増感色素が担持される多孔質酸化半導体層 3 とで構成され、対極 1 2 は、第 2 電極 2 0 で構成するものとしてもよい。図 3 は、図 2 に示す光電変換素子 1 1 0 のこのような変形例を示す断面図である。光電変換素子 1 2 0 において、第 1 電極 1 0 は、金属板 4 で構成され、作用極 1 1 は、第 1 電極 1 0 と光増感色素が担持される多孔質酸化半導体層 3 とで構成される。また、第 2 電極 2 0 は透明基材 2 と透明導電体 1 と透明導電体 1 上に設けられる触媒層 6 とから構成され、対極 1 2 は、第 2 電極 2 0 で構成される。なお、触媒層 6 は、例えば、光が透過する程度に薄く製膜された白金等からなる。

10

#### 【 0 1 1 6 】

光電変換素子 1 2 0 の製造は、次のように行われる。まず、金属板 4 から構成される第 1 電極 1 0 を準備する。次に第 1 電極 1 0 上に多孔質酸化半導体層 3 を形成する。多孔質酸化半導体層 3 を形成する方法は、第 2 実施形態において多孔質酸化半導体層 3 を形成する工程と同様にして行えば良い。次に多孔質酸化半導体層 3 に光増感色素を担持させる。光増感色素の担持は、上述の実施形態において、光増感色素を担持させる工程と同様にして行えば良い。こうして、第 1 電極 1 0 上に多孔質酸化半導体層 3 が形成された作用極 1 1 を得る。

20

#### 【 0 1 1 7 】

次に対極 1 2 を準備する。対極 1 2 の準備は、透明基材 2 上に透明導電体 1 を形成し、配線部 3 0 c、3 0 s の形成が予定される領域を除いて、透明導電体 1 上に触媒層 6 を形成して第 2 電極とする。透明導電体 1 を形成する方法は、第 2 実施形態において、透明基材 2 上に透明導電体 1 を形成する方法と同様にして行えば良い。透明導電体 1 上に触媒層を形成するには、上述の実施形態において、金属板 4 上に触媒層を形成した方法と同様の方法で行えばよい。こうして得られる第 2 電極が対極 1 2 となる。

30

#### 【 0 1 1 8 】

次に、配線部 3 0 c、3 0 s を形成する。配線部 3 0 c、3 0 s の形成は、第 2 実施形態と同様の方法により形成すれば良い。こうして配線部 3 0 c、3 0 s が形成される第 2 電極が得られる。

#### 【 0 1 1 9 】

次に作用極 1 1 と対極 1 2 との間において、多孔質酸化半導体層 3 と電解質 5 とを封止部 1 4 で封止する。封止の方法は、第 2 実施形態における封止工程と同様にして行えば良い。次に端子 7 を形成する。端子 7 の形成は、第 2 実施形態における端子形成工程と同様にして行えば良い。また、その他の工程は、第 2 実施形態と同様である。

40

#### 【 0 1 2 0 】

こうして、光電変換素子 1 2 0 を得る。

#### 【 0 1 2 1 】

また、光電変換素子 1 2 0 の製造において、上記では端子 7 を封止工程の後に形成したが、端子 7 の形成を封止工程の前に行っても良い。こうすることで端子形成工程において、熱を加える場合でも、熱が電解質 5 に伝導することがなく、端子形成工程による熱による電解質 5 の劣化を防止することができる。

#### 【 0 1 2 2 】

さらに、光電変換素子 1 2 0 の製造において、端子 7 の形成を色素担持工程の前に行っても良い。こうすることで、端子形成工程において、熱を加える場合でも、熱が光増感色

50

素に伝導することがなく、端子形成工程による熱による光増感色素の劣化を防止することができる。

【0123】

また、上述の実施形態において、端子7は、対極12における作用極11側とは反対側の表面上であって、作用極11と対極12とを結ぶ方向に沿って対極12を見た場合に、封止部14の外周で包囲される領域における集電配線35cと重なる位置に形成される。しかし、本発明は、これに限らず、集電配線35sと重なる位置に形成しても良い。

【0124】

また、第1、第2実施形態において、第2電極は、透明基材2及び透明基材2上に設けられる透明導電体1から構成されるとしたが、導電性ガラスにより構成されても良い。この場合、第2電極における第1電極側とは反対側の表面に端子を形成する構成としても良い。

10

【0125】

また、第1、第2実施形態では、作用極の表面上のみに集電配線を形成する構成としたが、例えば、対極を導電ガラスで構成して、対極の作用極側の表面に集電配線を形成しても良い。

【0126】

また、第1電極は、チタン或いはチタンを含む合金と触媒層とにより構成されるものとしたが、ニッケル等の金属に触媒層を設けたものや、白金板等により構成されても良い。また、端子7を構成する材料は、第1電極上に設けられる導電性の材料であれば、特に制限されない。

20

【産業上の利用可能性】

【0127】

本発明によれば、耐久性に優れる光電変換素子が提供される。

【符号の説明】

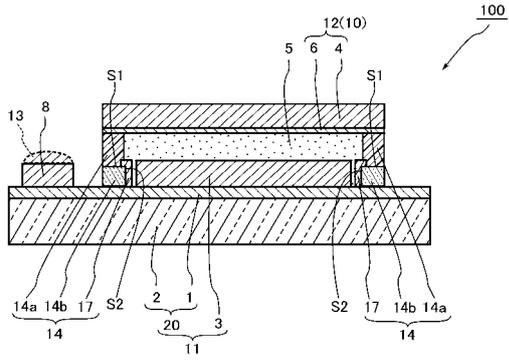
【0128】

- 1・・・透明導電体
- 2・・・透明基材
- 3、3a、3b・・・多孔質酸化物半導体層
- 5・・・電解質
- 7・・・端子
- 8・・・端子
- 10・・・第1電極
- 11・・・作用極
- 12・・・対極
- 14・・・封止部
- 14a・・・樹脂封止部
- 14b・・・無機封止部
- 17・・・保護樹脂層
- 20・・・第2電極
- 30c、30s・・・配線部
- 35c、35s・・・集電配線
- 36c、36s・・・配線保護層
- 100、110、120・・・光電変換素子

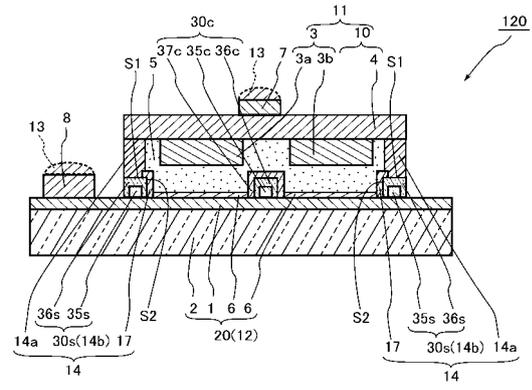
30

40

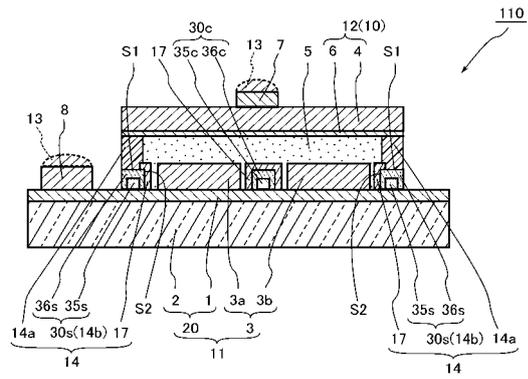
【図1】



【図3】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 岡田 顕一

千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内

審査官 佐武 紀子

(56)参考文献 特開2008-235104(JP,A)

特開2006-100068(JP,A)

特開2007-220606(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04

H01M 2/08

H01M 2/30