

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-185836

(P2015-185836A)

(43) 公開日 平成27年10月22日(2015.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 31/0749 (2012.01)	HO 1 L 31/06 4 6 0	5 F 1 5 1
HO 1 G 9/20 (2006.01)	HO 1 G 9/20 1 1 1 B	
	HO 1 G 9/20 1 1 1 C	
	HO 1 G 9/20 1 1 3 A	
	HO 1 G 9/20 1 1 1 A	
審査請求 有 請求項の数 15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-64201 (P2014-64201)
 (22) 出願日 平成26年3月26日 (2014.3.26)

(71) 出願人 000003609
 株式会社豊田中央研究所
 愛知県長久手市横道41番地の1
 (74) 代理人 110000017
 特許業務法人アイテック国際特許事務所
 (72) 発明者 生野 孝
 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 加藤 直彦
 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内
 (72) 発明者 片岡 恵太
 愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
 社豊田中央研究所内
 Fターム(参考) 5F151 AA10 CB30

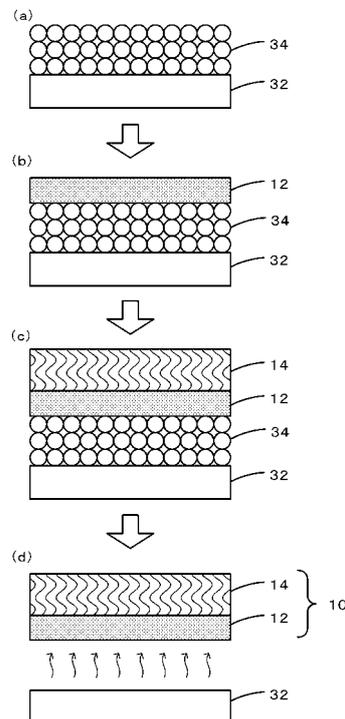
(54) 【発明の名称】 複合自立膜、太陽電池、複合自立膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】柔軟性を有し、より軽量である新規な複合自立膜、太陽電池を提供する。

【解決手段】本発明の太陽電池シート11は、構造保持層14と、構造保持層14に形成された半導体層12と、半導体層12上に存在する電解質層16と、電解質層16上に存在する光透過導電層18とを備えている。複合自立膜10は、柔軟性を有しており、繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層14と、構造保持層14の表面に形成された半導体層12と、を備えている。構造保持層14は、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素ファイバー及びセルロースナノファイバーのうち1以上の構造材料を含むものとしてもよい。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

柔軟性を有する複合自立膜であって、
繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層と、
前記構造保持層の表面に形成された半導体層と、
を備えた複合自立膜。

【請求項 2】

前記構造保持層は、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素ファイバー及びセルロースナノファイバーのうち 1 以上の前記構造材料を含む、請求項 1 に記載の複合自立膜。

10

【請求項 3】

前記構造保持層は、厚さが 20 μm 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の複合自立膜。

【請求項 4】

前記半導体層は、 $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ 、 Cu_2SnS_3 、 $\text{Cu}_2(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_3$ 、 CIGS 、 CIGSS 、 CIS 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 系ペロブスカイト及び多孔質 TiO_2 のうち 1 以上を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜。

【請求項 5】

前記半導体層は、厚さが 10 μm 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜。

【請求項 6】

前記複合自立膜は、厚さが 50 μm 以下である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜。

20

【請求項 7】

光透過導電層と、
請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜と、
を備えた太陽電池。

【請求項 8】

半導体層を備えた複合自立膜の製造方法であって、
所定の溶解剤に対して前記半導体層よりも溶解速度が速い犠牲層を基体上に形成する犠牲層形成工程と、

30

前記犠牲層上に前記半導体層を形成する半導体形成工程と、
繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層を前記半導体層上に形成する保持層形成工程と、

前記犠牲層を前記溶解剤により溶解させ、前記半導体層及び前記構造保持層を備えた複合自立膜を得る剥離工程と、
を含む複合自立膜の製造方法。

【請求項 9】

前記犠牲層形成工程では、厚さ 10 nm 以下の薄膜状、直径 100 nm 以下の微粒子状、及び直径 100 nm 以下の繊維状の材料のうち 1 以上を用いて前記犠牲層を形成する、請求項 8 に記載の複合自立膜の製造方法。

40

【請求項 10】

前記犠牲層形成工程では、金属及び酸化亜鉛のうちいずれかの材料を用いて前記犠牲層を形成する、請求項 8 又は 9 に記載の複合自立膜の製造方法。

【請求項 11】

前記保持層形成工程では、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素ファイバー及びセルロースナノファイバーのうち 1 以上の前記構造材料を用いる、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜の製造方法。

【請求項 12】

前記保持層形成工程では、厚さ 20 μm 以下の前記構造保持層を形成する、請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜の製造方法。

50

【請求項 13】

前記半導体形成工程では、厚さ 10 μm 以下の前記半導体層を形成する、請求項 8 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜の製造方法。

【請求項 14】

前記半導体形成工程では、 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ 、 Cu_2SnS_3 、 $Cu_2(Sn, Ge)S_3$ 、CIGS、CIGSS、CIS、 $CH_3NH_3PbI_3$ 系ペロブスカイト及び TiO_2 のうち 1 以上を用いる、請求項 8 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜の製造方法。

【請求項 15】

請求項 8 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の複合自立膜の製造方法であって、前記構造保持層上に防湿層を形成する防湿層形成工程、を含む、複合自立膜の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合自立膜、太陽電池、複合自立膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、太陽電池としては、可撓性を有するフィルム基板の上に薄膜半導体を積層したものにおいて、受光面側の保護層が、太陽電池セル側から、第 1 の封止材層と、表面側中間保護層と、第 2 の封止材層と、表面保護層とを積層したものであり、非受光面側には、太陽電池セル側から、第 3 の封止材層と、裏面保護層とが積層され、封止材層の合計の厚さが 700 μm 以下であるものが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この太陽電池では、可撓性を有するフレキシブル太陽電池モジュールの耐燃性を向上することができるとしている。また、太陽電池に利用される膜としては、ガラス基板の上に Au 薄膜を形成し、この Au 薄膜上に酸化チタン多孔質膜を形成したのち Au 薄膜を除去して酸化チタン多孔質膜をリフトオフするものが提案されている（例えば、非特許文献 1 参照）。この酸化チタン多孔質膜は、その後、転写先基板に押圧され、この転写先基板に形成されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0003】

【特許文献 1】特開 2013 - 191673 号公報

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】Nature Materials 4 (2005) 607

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述の特許文献 1 の太陽電池では、フィルム基板の上に半導体層を形成するため、厚さをより薄くする、及びより軽量化を図るには制限があった。また、上述の非特許文献 1 の酸化チタン多孔質膜は、自立膜としては強度的に弱く、リフトオフ時に膜の一部が破損する可能性が高かった。このため、工業的に実用するには、更なる改良が必要であった。

40

【0006】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、柔軟性を有し、より軽量である新規な複合自立膜、太陽電池、複合自立膜の製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、繊維状及びノ又はナノチューブ状の構造材料を構造保持層を形成し、半導体層と積層することにより、柔軟

50

性を有し、より軽量で新規な複合自立膜となることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明の複合自立膜は、
柔軟性を有する複合自立膜であって、
繊維状及び／又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層と、
前記構造保持層の表面に形成された半導体層と、
を備えたものである。

【0009】

本発明の太陽電池は、
光透過導電層と、
上述した複合自立膜と、
を備えたものである。

10

【0010】

本発明の複合自立膜の製造方法は、
半導体層を備えた複合自立膜の製造方法であって、
所定の溶解剤に対して前記半導体層よりも溶解速度が速い犠牲層を基体上に形成する犠牲層形成工程と、
前記犠牲層上に前記半導体層を形成する半導体形成工程と、
繊維状及び／又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層を前記半導体層上に形成する保持層形成工程と、
前記犠牲層を前記溶解剤により溶解させ、前記半導体層及び前記構造保持層を備えた複合自立膜を得る剥離工程と、
を含むものである。

20

【発明の効果】

【0011】

本発明は、繊維状及び／又はナノチューブ状の構造材料を含む構造保持層とし、この構造保持層に半導体層を保持させたため、柔軟性を有し、より軽量である新規な複合自立膜、太陽電池、複合自立膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

30

【0012】

【図1】複合自立膜10の構成の概略の一例を示す説明図。
【図2】複合自立膜10の作製方法の一例を示す説明図。
【図3】太陽電池シート11の構成の概略の一例を示す説明図。
【図4】別の太陽電池シート11Bの構成の概略の一例を示す説明図。
【図5】実施例1のMWNT/CZTS複合自立膜を観察したSEM写真。
【図6】実施例1の太陽電池の外観写真と素子構造の断面模式図。
【図7】実施例1のCZTS太陽電池自立膜の分光感度スペクトル。
【図8】実施例2の複合自立膜の外観写真及び自立膜構造の断面模式図。
【図9】実施例2の色素増感型太陽電池自立膜の分光感度スペクトル。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の複合自立膜及びこれを備えた太陽電池の一実施形態を図面を用いて説明する。図1は、複合自立膜10の構成の概略の一例を示す説明図である。なお、「自立膜」とは、基体などに支持されていないシートや膜状体をいうものとする。本発明の複合自立膜10は、柔軟性（可撓性）を有しており、繊維状及び／又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層14と、構造保持層の表面に形成された半導体層12とを備えている。この複合自立膜10は、例えば、厚さが50 μ m以下としてもよいし、30 μ m以下としてもよいし、10 μ m以下としてもよい。この複合自立膜10では、繊維状及び／又はナノチューブ状の構造材料で構成された構造保持層14により半導体層12を保

50

持するため、より薄膜化を図った状態であっても、破損などをより抑制して取り扱うことができる。

【0014】

半導体層12は、例えば、半導体として $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ (CZTS)、 Cu_2SnS_3 、 $Cu_2(Sn, Ge)S_3$ 、 $Cu(In, Ga)Se_2$ (CIGS)、 $Cu(In, Ga)(Se, S)_2$ (CIGSS)、 $CuInS_2$ (CIS)、 $CH_3NH_3PbI_3$ 系ペロブスカイト及び多孔質 TiO_2 のうち1以上を含むものとしてもよい。 $CH_3NH_3PbI_3$ 系ペロブスカイトとしては、 $CH_3NH_3PbI_3$ や $CH_3NH_3PbBr_3$ 、 $CH_3NH_3Pb(Br, I)_3$ 、 $CH_3NH_3Pb(Cl, I)_3$ などが挙げられる。半導体層12は、複合自立膜10を色素増感型太陽電池で用いるときには多孔質であることが好ましく、化合物半導体系太陽電池で用いるときには薄膜状であることが好ましい。この半導体層12は、膜状としてもよく、厚さが $10\mu m$ 以下としてもよく、 $5\mu m$ 以下としてもよく、 $2\mu m$ 以下としてもよい。また、半導体層12は、厚さが $0.05\mu m$ 以上であることが、発電力の観点からは好ましい。半導体層12の厚さは、使用場所や発電量などに応じて適宜設定すればよい。なお、上記一般式の(A, B)は、 $(A_{1-n}B_n)$ (但し $0 < n < 1$)を意味する。

10

【0015】

構造保持層14は、繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含んでいる。構造材料としては、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素ファイバー、セルロースナノファイバーのうち1以上を含むものとしてもよい。構造保持層14は、柔軟性を有すると共に、導電性を有するものがより好ましい。こうすれば、構造保持層14を電極として利用することが可能であり、構成の簡略化や太陽電池シート11の薄膜化を図ることができる。また、構造保持層14は、膜状としてもよく、厚さが $20\mu m$ 以下としてもよく、 $10\mu m$ 以下としてもよく、 $5\mu m$ 以下としてもよい。また、構造保持層14は、厚さが $1\mu m$ 以上であることが、複合自立膜10を取り扱う観点からは好ましい。

20

【0016】

本発明の複合自立膜10は、所定の溶解剤に対して半導体層よりも溶解速度が速い犠牲層を基体上に形成し、犠牲層上に半導体層を形成し、繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層を前記半導体層上に形成したのち、犠牲層を溶解剤により溶解させ、複合自立膜を得る工程により作製されているものとしてもよい。このように、犠牲層を用いて作製すると、より簡便に複合自立膜10を作製することができる。

30

【0017】

次に、複合自立膜10の製造方法について説明する。複合自立膜10の製造方法は、犠牲層を形成する犠牲層形成工程と、半導体層を形成する半導体形成工程と、構造保持層を形成する保持層形成工程と、構造保持層を備えた複合自立膜を剥離する剥離工程とを含む。また、複合自立膜10の製造方法は、構造保持層14上に防湿層20を形成する防湿層形成工程を含むものとしてもよい。図2は、複合自立膜10の作製方法の一例を示す説明図であり、図2(a)が犠牲層形成工程、図2(b)が半導体形成工程、図2(c)が保持層形成工程、図2(d)が剥離工程の説明図である。

40

【0018】

犠牲層形成工程では、所定の溶解剤に対して半導体層12よりも溶解速度が速い犠牲層34を基体32上に形成する(図2(a))。こうすれば、のちの剥離工程において、複合自立膜をリフトオフしやすい。犠牲層34は、例えば、溶解剤による溶解速度が半導体層12よりも10倍以上大きいことが好ましい。基体32は、のちの工程において熱的及び化学的に安定な部材であることが好ましく、例えば、ガラスやセラミックスなどを用いることができる。犠牲層34は、半導体形成工程での半導体層の形成条件(高温、化学反応など)に耐えうる材料とする。例えば、基体32及び犠牲層34は、酸素雰囲気中、 $500^\circ C$ 以下で安定な材料とすることが好ましく、 $450^\circ C$ 以下で安定であることがより好

50

ましい。この犠牲層34は、例えば、金属及び金属酸化物のうちいずれかを用いて形成することが好ましい。金属としては、例えば、Fe、Znなどが挙げられる。酸化物としては、酸化亜鉛などが挙げられる。このうち、酸化亜鉛が好ましい。この工程では、厚さ10nm以下の薄膜状、直径100nm以下の微粒子状、及び直径100nm以下の繊維状の材料のうちいずれか1以上を用いて犠牲層34を形成することが好ましい。こうすれば、溶解剤に対して溶解しやすくすることができ、のちの剥離工程において、複合自立膜10をより容易にリフトオフすることができる。この犠牲層34の厚さは、5µm以下としてもよく、1µm以下としてもよく、0.1µm以下としてもよい。この厚さは、0.05µm以上とすることが好ましい。なお、犠牲層34の形成において、微粒子状及び繊維状のうちいずれかの原料を用いる際には、溶解剤への接触面積など溶解性がより高いので犠牲層34の厚さは比較的厚くてもよい。一方、薄膜状（緻密状）の犠牲層34を形成する際には、溶解剤への接触面積など溶解性がより低いので犠牲層34の厚さは比較的薄くするとよい。犠牲層34は、例えば、犠牲層34の原料粒子とバインダーと溶媒とを混合したペーストを作製し、ドクターブレード法やスクリーン印刷法などにより基体32上に形成することができる。この溶媒は、例えば、水のほか、アルコールやアセトンなどの有機溶媒を用いることができる。バインダーは、例えば、セルロース系などの水系バインダーや、ポリフッ化ビニリデンなどの含フッ素樹脂、ポリエチレンなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。この犠牲層34は、多孔質に形成することが、その後除去しやすく好ましい。

10

【0019】

20

半導体形成工程では、犠牲層34上に半導体層12を形成する（図2（b））。この工程では、 $Cu_2ZnSn(S, Se)_4$ 、 Cu_2SnS_3 、 $Cu_2(Sn, Ge)S_3$ 、CIGS、CIGSS、CIS、 $CH_3NH_3PbI_3$ 系ペロブスカイト TiO_2 及びのうち1以上を半導体層12の原料として用いることが好ましい。また、この工程では、半導体層12を厚さ10µm以下で形成してもよく、5µm以下で形成してもよく、2µm以下で形成してもよい。半導体層12は、厚さが0.05µm以上であることが、発電力の観点からは好ましい。半導体層12は、例えば、スパッタ成膜、CVD、真空蒸着、スピンコート法などにより犠牲層34上に形成することができる。この成膜方法は、作製する半導体材料にあったものを採用するのが好ましい。例えば、カルコゲナイド系（CZTS、CTS、CIGSなど）の半導体材料では、スパッタ成膜が好ましく、ペロブスカイト系の半導体材料では、真空蒸着やスピンコート法などが好ましい。あるいは、半導体層12は、ドクターブレード法やスクリーン印刷法などにより犠牲層34上に形成することができる。この工程では、半導体層12を緻密質に形成してもよいし、多孔質に形成してもよい。この工程では、複合自立膜10を色素増感型太陽電池で用いるときには半導体層12を多孔質に形成することが好ましく、化合物半導体系太陽電池で用いるときには半導体層12を薄膜状に形成することが好ましい。

30

【0020】

保持層形成工程では、繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含み柔軟性を有する構造保持層14を半導体層12上に形成する（図2（c））。この工程では、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、窒化ホウ素ナノチューブ、窒化ホウ素ファイバー及びセルロースナノファイバーのうち1以上の構造材料を用いることが好ましい。この構造材料は、導電性を有することが好ましい。また、この工程では、半導体層12よりも厚い構造保持層14を形成することが好ましく、構造保持層14を厚さ20µm以下で形成してもよく、10µm以下で形成してもよく、5µm以下で形成してもよい。構造保持層14は、厚さが1µm以上であることが、複合自立膜10を取り扱う観点からは好ましい。構造保持層14は、例えば、スプレー法により半導体層12上に形成することができる。あるいは、構造保持層14は、ドクターブレード法やスクリーン印刷法などにより半導体層12上に形成することができる。このうち、スプレー法が好ましい。繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を取り扱いやすいためである。スプレー法は、例えば、構造材料を溶媒に混合した溶液を半導体層12上に吹き付けるものとしてもよい。

40

50

【0021】

剥離工程では、犠牲層34を溶解剤により溶解させ、半導体層12及び構造保持層14を備えた複合自立膜10を得る(図2(d))。溶解剤は、例えば、基体32、半導体層12及び構造保持層14の溶解速度が小さく、犠牲層34に対しての溶解速度がより大きいものが好ましい。この溶解剤は、例えば、酸溶液とすることが好ましく、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸などが挙げられ、塩酸が好ましい。酸溶液は、 $0.05 \sim 1.0 \text{ mol/L}$ の濃度であることが好ましい。犠牲層34の溶解時間は、溶解剤の種類及び濃度、犠牲層34の材質及び膜厚に応じて適宜設定されるが、例えば、1分以上60分以下とすることができる。

【0022】

防湿層形成工程では、構造保持層14の背面側に、湿気の流入を防止する防湿層20を形成する。防湿層20は、例えば、樹脂フィルムや、酸化物薄膜、窒化物薄膜、金属薄膜などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)や、ポリプロピレン(PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などが挙げられる。酸化物薄膜としては、例えば、 MgO や SiO_2 、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 などの薄膜が挙げられる。窒化物薄膜としては、例えば、 AlN や Si_3N_4 などの薄膜が挙げられる。金属薄膜としては、例えば、 Al や Au 、 Pt などの薄膜が挙げられる。この工程では、防湿層20を厚さ $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下で形成することが好ましく、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $100 \mu\text{m}$ 以下で形成することがより好ましい。あるいは、構造保持層14の外部に露出した表面をフッ素化するなどしてもよい。この防湿層20により、複合自立膜10の耐久性をより高めることができる。このように、複合自立膜10を作製することができる。

【0023】

次に、本発明の太陽電池シート11について説明する。図3は、柔軟性を有する太陽電池シート11の構成の概略の一例を示す説明図である。本発明の太陽電池シート11は、例えば、p型半導体とn型半導体を接合した化合物半導体系太陽電池としてもよいし、有機色素を用いた色素増感型太陽電池としてもよい。ここでは、説明の便宜のため色素増感型太陽電池を主たる例として説明する。図3に示すように、本実施形態に係る太陽電池シート11は、構造保持層14と、構造保持層14に形成された半導体層12と、半導体層12上に存在する電解質層16と、電解質層16上に存在する光透過導電層18とを備えている。太陽電池シート11において、半導体層12と構造保持層14とは、複合自立膜10を構成する。また、太陽電池シート11は、構造保持層14の背面側に形成された防湿層20と、複合自立膜10の端部側を封止するシール材22とが形成されている。

【0024】

色素増感型太陽電池における半導体層12は、例えば、光増感剤である有機色素を含む多孔質のn型半導体層としてもよい。n型半導体としては、金属酸化物半導体や金属硫化物半導体などが適しており、例えば、酸化チタン(TiO_2)、酸化スズ(SnO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、硫化カドミウム(CdS)、硫化亜鉛(ZnS)のうち少なくとも1以上であることが好ましく、このうち多孔質の酸化チタンがより好ましい。これらの半導体材料を微結晶又は多結晶状態にして薄膜化することにより、良好な多孔質のn型半導体層を形成することができる。特に、多孔質の酸化チタン層は、光電極として好適である。また、酸化チタンとしては、伝導帯の下端のエネルギー準位がより高く、開放端電圧がより高いことから、ルチル型 TiO_2 よりもアナターゼ型 TiO_2 が好ましい。

【0025】

有機色素は、受光に伴い電子を放出する色素である。有機色素は、多孔質の半導体層12の表面に吸着させるものとしてもよい。この吸着は、化学吸着や物理吸着等によって行うことができる。具体的には、多孔質の半導体層12へ有機色素を含む溶液を滴下して乾燥する方法や、多孔質の半導体層12を色素溶液に浸漬し乾燥する方法などにより作製することができる。この有機色素は、可視光領域および赤外光領域のうち少なくとも一方に吸収を持つ増感特性を有していれば特に限定されるものではない。有機色素は、より好ま

10

20

30

40

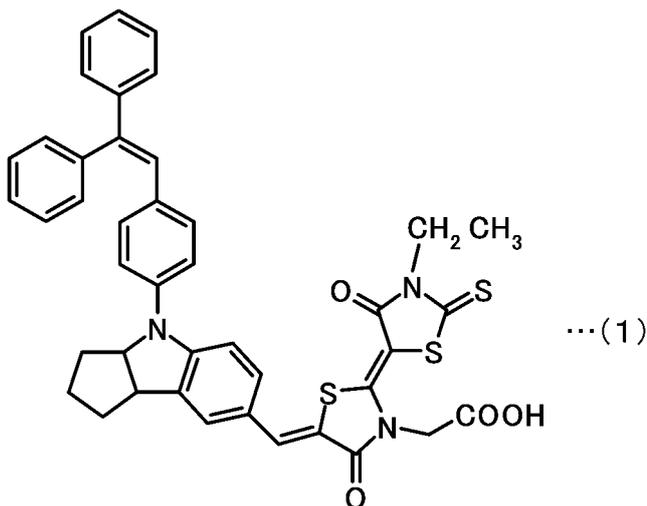
50

しくは、少なくとも200nm～1μmの波長の光により励起されて電子を放出するものであればよい。有機色素は、例えば、金属錯体であってもよい。有機色素としては、ロダニン構造を有する有機色素分子（例えば、化学式(1)の色素1）や、カルバゾール系色素、スクワリリウム系色素、メタルフリーフタロシアニン、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素、トリフェニルメタン系色素等を用いることができる。また、金属錯体としては、例えば、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン等の金属フタロシアニン、クロロフィルまたはその誘導体、ヘミン、ルテニウム、オスミウム、鉄及び亜鉛の錯体等が挙げられる。ルテニウムの錯体としては、例えば、シス-ジシアネート-N, N'-ビス(2, 2'-ピピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)（化学式(2)の色素2）などが挙げられる。

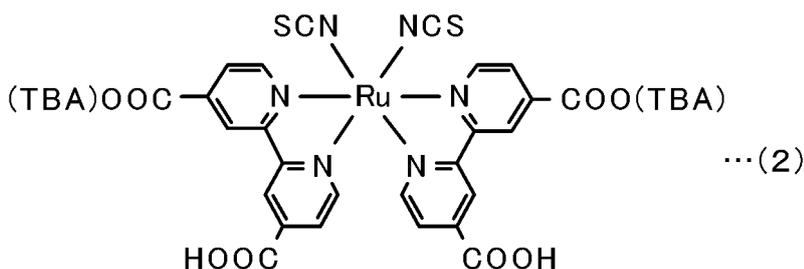
10

【0026】

【化1】



20



30

【0027】

色素増感型太陽電池における構造保持層14は、上述した複合自立膜10と同様であり、その説明を省略する。この構造保持層14は、導電性を有することが好ましく、導電性を有する場合は、電極とすることができる。例えば、構造保持層14の端部に集電端子を設けることにより、太陽電池シート11で発電した電力をこの集電端子を介して利用することができる。また、構造保持層14の半導体層12とは反対側の表面に、対極を形成してもよい。対極としては、導電性を有するものであれば特に限定されず、例えば、Pt, Au, カーボンなどが挙げられ、このうちカーボンが好ましい。

40

【0028】

電解質層16は、例えば、電解液やゲル状の電解質を含むものとしてもよい。また、電解質層16には、添加剤を含むものとしてもよい。電解質層16に含まれる電解液は、酸化還元するヨウ素系化合物とヨウ素系化合物を溶解する溶媒とを含んでいる。ヨウ素系化合物としては、例えばヨウ素(I₂)や、1-プロピル-3-メチルイミダゾリウムヨージド(PMII)、1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムヨージド(DMPII)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムヨージド、1-アリル-3-エチルイミダゾリウムヨージド、1,3-ジメチ

50

ルイミダゾリウムヨージドなどが挙げられる。このうち、ヨウ素とPMIIとの組み合わせや、ヨウ素とDMPIIとの組み合わせなどが好ましい。この電解質層16は、例えば、多孔質体に電解液を含むものとしてもよい。この多孔質体は、電解液を保持可能であり、電子伝導性を有さない多孔体であれば特に限定されず、例えば、多孔質体として、ルチル型の酸化チタン粒子により形成した多孔体を使用してもよい。

【0029】

電解液に含まれる溶媒としては、例えば、イオン性液体とすることが好ましい。イオン性液体としては、例えば、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI)、1-アリル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(AMII-TFSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラシアノボレート(EMI-TCB)、1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(BMI-BF4)などのイミダゾリウム塩が挙げられる。このイオン性液体を含むものとするれば、粘度をより好適な範囲とし、光電流や光電変換効率を更に向上させることができる。この溶媒の割合は、ヨウ素系化合物と溶媒との総和を100体積%とした場合に、5~95体積%であることが好ましい。また、溶媒としては、イオン性液体に加えて又はこれに代えて、例えば、3-メトキシプロピオニトリル(MPN)、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、 γ -ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン系溶媒、エチレンカーボネート、プロプレンカーボネート等のカーボネート系溶媒などのうち1以上を含むものとしてもよい。

10

【0030】

光透過導電層18は、柔軟性及び光透過性を有する基材に導電膜が形成されたものとしてもよい。導電膜としては、例えば、酸化スズや酸化インジウム、酸化亜鉛に原子価の異なる陽イオン若しくは陰イオンをドーブしたものなどが挙げられる。具体的には、導電膜としては、フッ素ドーブ酸化スズ、アンチモンドーブ酸化スズ(SnO_2 -Sb)、ITO、AlドーブZnO(AZO)、GaドーブZnO(GZO)などが挙げられる。基材は、例えば、樹脂フィルムとしてもよく、例えば、PTFEや、PP、PET、PC、PENなどが挙げられる。また、光透過導電層18としては、メッシュ状、ストライプ状など光が透過できる構造にした金属電極を基材表面に設けたものも使用できる。この光透過導電層18の端部に集電端子を設けることにより、太陽電池シート11で発電した電力をこの集電端子を介して利用することができる。この光透過導電層18は、厚さが0.1 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、0.2 μm 以上1 μm 以下であることがより好ましい。また、光透過導電層18は、外部表面が防湿されていることが好ましい。

20

30

【0031】

防湿層20は、湿気の流入を防止する層であり、例えば、樹脂フィルムや、酸化物薄膜、窒化物薄膜、金属薄膜などとしてもよい。樹脂フィルムとしては、例えば、PTFEや、PP、PET、PC、PENなどが挙げられる。酸化物薄膜としては、例えば、MgOやSiO₂、Al₂O₃、Ta₂O₅などの薄膜が挙げられる。窒化物薄膜としては、例えば、AlNやSi₃N₄などの薄膜が挙げられる。金属薄膜としては、例えば、AlやAu、Ptなどの薄膜が挙げられる。この防湿層20は、厚さが0.01 μm 以上10 μm 以下であることが好ましく、0.05 μm 以上1 μm 以下であることがより好ましい。あるいは、構造保持層14の外部に露出した表面をフッ素化するなどしてもよい。この防湿層20により、複合自立膜10の耐久性をより高めることができる。

40

【0032】

シール材22は、太陽電池シート11の外周側を覆うように形成されており、電解質層16中に充填されている電解質が外部へ漏れ出すことを防止することを主な目的として設けられている。シール材22としては、例えば、絶縁性の部材であれば特に限定されずに用いることができ、ポリエチレン、アイオノマー樹脂等の熱可塑性樹脂フィルム、エポキシ系接着剤等を使用することができる。

【0033】

太陽電池シート11は、その厚さが1 μm 以上であることが好ましく、5 μm 以上であ

50

ることがより好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。また、太陽電池シート11の厚さは、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。複合自立膜10を備えることにより、太陽電池シート11をより薄くすることができる。

【0034】

このように構成された太陽電池シート11に対して、光透過導電層18の受光面側から光を照射すると、有機色素が光を吸収して電子が発生する。太陽電池シート11では、この電子の移動により起電力が発生し、電池の発電作用が得られる。

【0035】

以上詳述した太陽電池シート11では、複合自立膜10を備えており、繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含む構造保持層14とし、この構造保持層14に半導体層12を保持させたため、柔軟性を有し、より軽量である新規な複合自立膜10、太陽電池シート11を提供することができる。また、繊維状及び/又はナノチューブ状の構造材料を含む構造保持層14により半導体層12を保持するため、作製時など取り扱い時の欠け、割れなど複合自立膜10の破損をより抑制することができる。更に、この構造保持層14を有することによって、例えば、紙のように、より取り扱いを容易にすることができる。更にまた、構造材料が導電性を有するカーボンなどである場合、構造保持層14を電極としてそのまま利用することができ、より構成を簡略化したり、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以下など、厚さをより薄くすることができる。また、犠牲層34を用いて複合自立膜10を作製するため、簡便に複合自立膜10を作製することができる。

10

20

【0036】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【0037】

例えば上述した実施形態では、背面に防湿層20を設けた太陽電池シート11として説明したが、特にこれに限定されず、図4に示すように、外部全面に形成された防湿層20Bを備えた太陽電池シート11Bとしてもよい。図4は、別の太陽電池シート11Bの構成の概略の一例を示す説明図である。こうしても、上述した太陽電池シート11と同様の効果を得ることができる。

【0038】

上述した実施形態では、色素増感型太陽電池として説明したが、特にこれに限定されず、p型半導体とn型半導体を接合した化合物半導体系太陽電池としてもよい。この太陽電池について、図4を用いて説明する。化合物半導体系太陽電池に用いる複合自立膜10Bでは、半導体層12はp型半導体層とすることが好ましい。また、太陽電池シート11Bでは、光透過導電層18と半導体層12との間にn型の半導体層16Bを備えるものとする。なお、p型の半導体層12と、n型の半導体層16Bとの間にバッファ層を備えるものとしてもよい。化合物半導体系太陽電池における半導体層12は、例えば、CZTS、 Cu_2SnS_3 、 $\text{Cu}_2(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_3$ 、CIGS、CIGSS、CIS、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 系ペロブスカイトなどが挙げられる。また、n型の半導体層16Bとしては、 TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 CdS 、 ZnS のうち少なくとも1以上が挙げられる。このように構成した太陽電池シート11Bにおいても、上述した実施形態と同様の効果を得ることができる。

30

40

【実施例】

【0039】

以下には、本発明の複合自立膜を具体的に作製した例を実施例として説明する。

【0040】

[実施例1]

多層カーボンナノチューブ(MWNT)膜と $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)薄膜とを備えた複合自立膜を作製した。まず、粒径 $20\sim 30\ \text{nm}$ の ZnO 微粒子と、バインダーとしてのセルロースと、溶媒としてのアセチルアセトンとを混合し、犠牲層の原料ペースト

50

とした。平坦なガラス基板上へドクターブレード法により、上記原料ペーストを用いて、ZnO微粒子により構成されたZnO多孔質膜（犠牲層）を形成した。なお、粒径は、電子顕微鏡（SEM）による観察値である。次に、450 で焼成処理を行い、ZnO多孔質膜に含まれているバインダー成分を除去した。この犠牲層の厚さは、およそ1 μmであった。次に、Cu₂ZnSnS₄（CZTS）を成形したスパッターゲットを用いて、400 で加熱しながら犠牲層の上にCZTS薄膜（半導体層）をスパッタ成膜した。CZTS薄膜の厚さは、1.5 μmであった。続いて、構造材料としてのカーボンナノチューブ（名城ナノカーボン製MWNT Ink, 溶媒：水、直径10 nm）を用い、スプレー法により半導体層上に多層カーボンナノチューブ（MWNT）膜を形成し、100 でこれを乾燥した。MWNT膜の厚さは、5 ~ 10 μmであった。そして、MWNT/CZTS/ZnO犠牲層/ガラス基板を、0.1 Mの希塩酸に10分間浸漬し、MWNT/CZTS多層膜（複合自立膜）をガラス基板からリフトオフした。なお、MWNT膜を使わない場合、リフトオフプロセスでCZTS薄膜は割れてしまうことが多いが、MWNT膜を使ったこの本願実施例では、MWNT膜を使うことにより、CZTS薄膜の破損を防ぐことができた。このMWNT膜は、グルーの役割と、太陽電池の電極の役割を有する。作製した複合自立膜は、ピンセットや手でもつかむことができ、紙のように取り扱うことができ、ハサミのような刃物で細断することができた。図5は、作製した実施例1のMWNT/CZTS複合自立膜を斜めから観察したSEM写真である。図5に示すように、試料断面はハサミで切断したため、切断部の形状が荒れているが、MWNT/CZTS薄膜が積層構造になっていることがわかった。

10

20

30

40

50

【0041】

[実施例1の太陽電池特性]

実施例1の複合自立膜のCZTS薄膜面に、n型の半導体層としてのCdS薄膜（膜厚100 nm）、光透過導電層としてのZnO:Ga薄膜（膜厚200 nm）、電極としてのAu薄膜（200 nm）を順に室温でスパッタ成膜し、太陽電池自立膜とした。Au薄膜とMWNT膜は電極の役割を有し、このAu薄膜とMWNT膜とを電極とした。図6は、実施例1のCZTS太陽電池自立膜の外観写真と素子構造の断面模式図である。実施例1のCZTS太陽電池自立膜は、5.6 cm × 4.5 cmの大きさで、膜厚は12 μmであった。この実施例1のCZTS太陽電池自立膜を用いて太陽電池特性を検討した。図7は、実施例1のCZTS太陽電池自立膜の分光感度スペクトルである。図7では、縦軸は1つの入射光子に対する外部回路に取り出されるキャリア数の割合を、得られた最大値で規格化した値とした。図7に示すように、実施例1の太陽電池では、波長300 ~ 1000 nmまで分光感度が得られた。即ち、この波長範囲の電磁波（紫外光 + 可視光 + 一部の近赤外光）が電気エネルギーに変換できたことを示しており、太陽電池として動作していることが確認された。

【0042】

[実施例2]

セルロースナノファイバーと多層カーボンナノチューブとを混合した構造保持層と多孔質TiO₂薄膜（TiO₂薄膜）とを備えた複合自立膜を作製した。構造材料としてセルロースナノファイバー（CNF、中越パルプ工業社製、竹セルロースナノファイバー）と実施例1のMWNT溶液とを1:1で混合した原料を用い、粒径20 nmのTiO₂微粒子（日揮触媒化成社製）を用いた以外は、実施例1と同様の工程を経て、（CNF + MWNT）/TiO₂多層膜（複合自立膜）を作製した。TiO₂薄膜の厚さは、約1.5 μmであり、CNF + MWNT混合膜の厚さは、5 ~ 10 μmであった。図8は、作製した実施例2の（CNF + MWNT）/TiO₂複合自立膜の外観写真及び自立膜構造の断面模式図である。実施例2の（CNF + MWNT）/TiO₂複合自立膜は、1.5 cm × 1.5 cmの大きさで、膜厚は6 ~ 11 μmであった。このように、セルロースナノファイバーとカーボンナノチューブとを混合して用いた場合でも、複合自立膜を作製することができた。

【0043】

[実施例 2 の太陽電池特性]

実施例 2 の複合自立膜の TiO_2 薄膜に Ru 錯体色素 (色素 2 : N 7 1 9) を表面吸着させ、光透過導電層として $SnO_2 : F$ 薄膜 (膜厚 8 0 0 nm) を形成したガラス板によりヨウ素電解液を封入し色素増感型太陽電池自立膜とした。なお、電極としての Au 薄膜 (2 0 0 nm) を室温でスパッタ成膜した。実施例 2 の色素増感型太陽電池自立膜は、 1 . 5 cm x 1 . 5 cm の大きさで、膜厚は 6 ~ 1 1 μm であった。この実施例 2 の色素増感型太陽電池自立膜を用いて太陽電池特性を検討した。図 9 は、実施例 2 の色素増感型太陽電池自立膜の分光感度スペクトルである。図 9 では、縦軸は 1 つの入射光子に対する外部回路に取り出されるキャリア数の割合を、得られた最大値で規格化した値とした。図 9 に示すように、実施例 2 の太陽電池では、波長 3 0 0 ~ 7 2 0 nm まで分光感度が得られた。即ち、この波長範囲の電磁波が電気エネルギーに変換できたことを示しており、太陽電池として動作していることが確認された。

10

【 0 0 4 4 】

このように、本実施例の複合自立膜では、構造保持層が炭素質のナノチューブもしくはナノファイバーであり、柔軟性を有し、軽量且つ取り扱いが容易であった。また、本実施例の太陽電池自立膜では、柔軟性を有し、太陽電池として十分動作することが明らかとなった。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 4 5 】

本発明は、太陽電池へ好適に利用可能である。

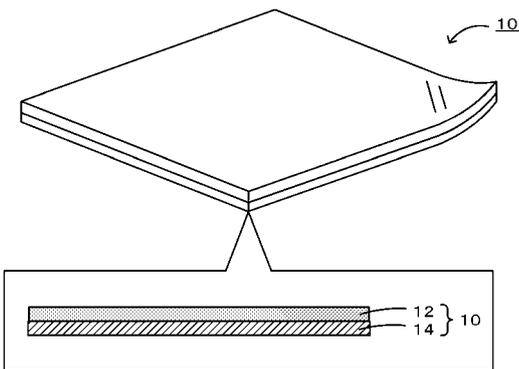
20

【 符号の説明 】

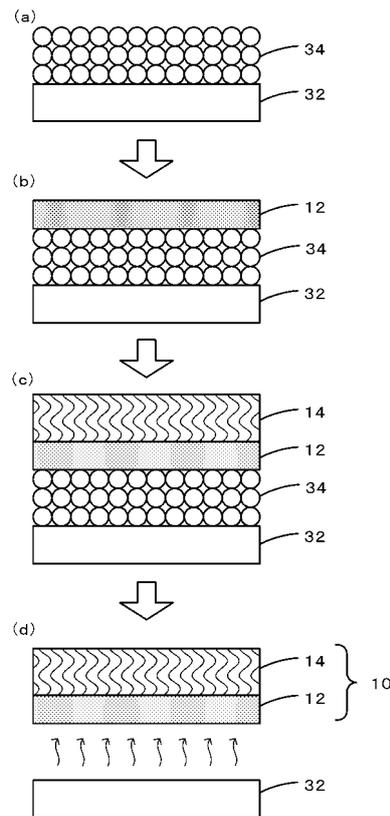
【 0 0 4 6 】

1 0 , 1 0 B 複合自立膜、 1 1 , 1 1 B 太陽電池シート、 1 2 半導体層、 1 4 構造保持層、 1 6 電解質層、 1 6 B 半導体層、 1 8 光透過導電層、 2 0 , 2 0 B 防湿層、 2 2 シール材、 3 2 基体、 3 4 犠牲層。

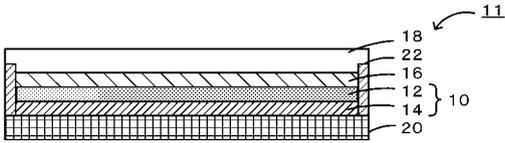
【 図 1 】



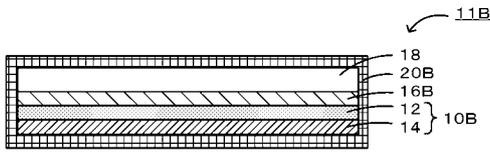
【 図 2 】



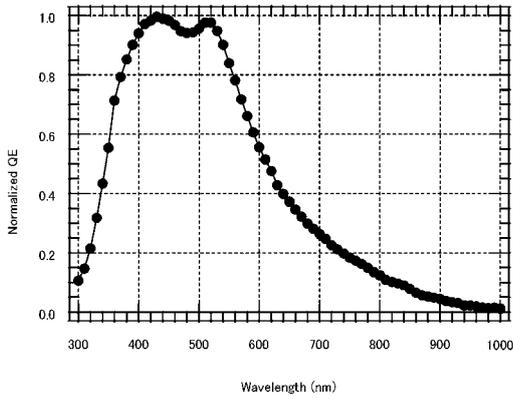
【 図 3 】



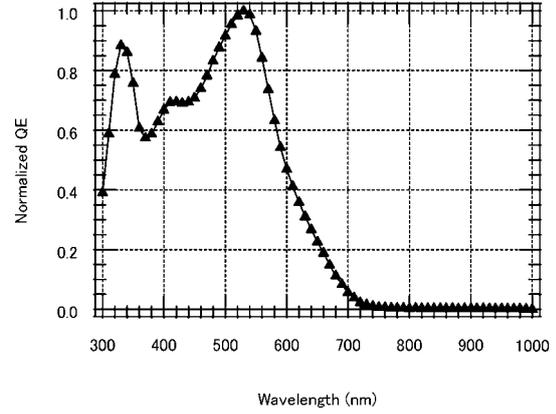
【 図 4 】



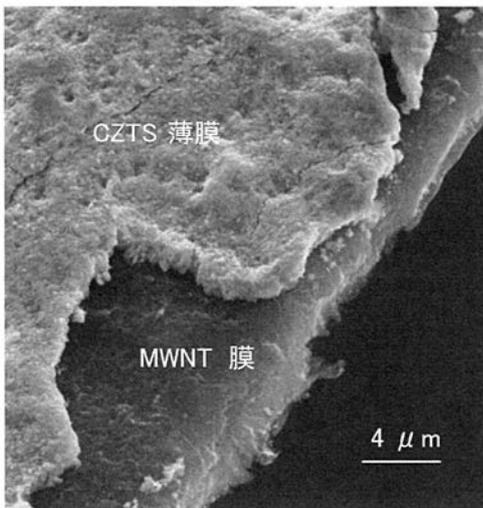
【 図 7 】



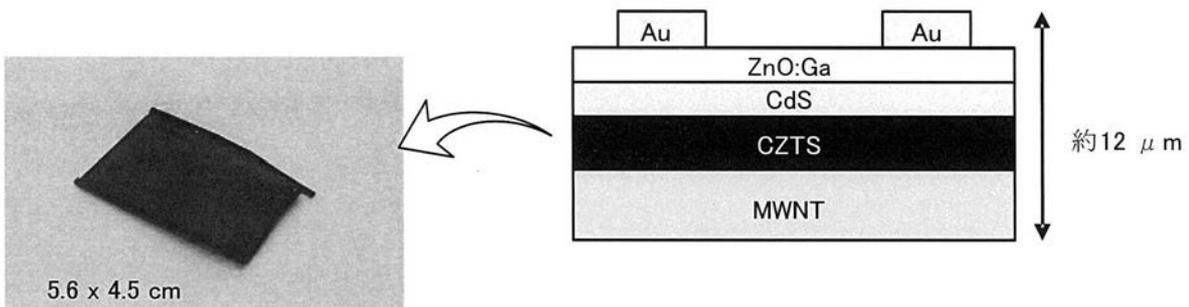
【 図 9 】



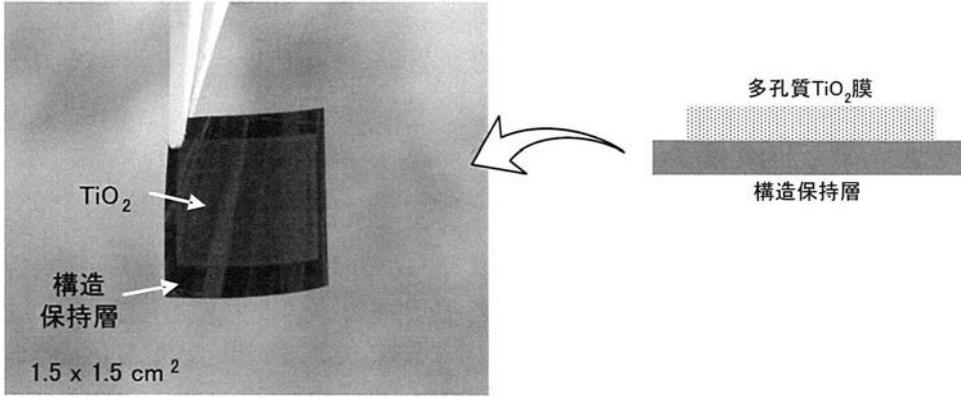
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 G	9/20	1 1 3 B
H 0 1 G	9/20	1 0 7 B
H 0 1 G	9/20	1 1 1 Z
H 0 1 G	9/20	1 1 9