

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4085421号  
(P4085421)

(45) 発行日 平成20年5月14日(2008.5.14)

(24) 登録日 平成20年2月29日(2008.2.29)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 M 14/00 (2006.01) HO 1 M 14/00 P  
 HO 1 L 31/04 (2006.01) HO 1 L 31/04 Z

請求項の数 24 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-242751 (P2002-242751)	(73) 特許権者	000002185
(22) 出願日	平成14年8月23日(2002.8.23)		ソニー株式会社
(65) 公開番号	特開2004-87148 (P2004-87148A)		東京都港区港南1丁目7番1号
(43) 公開日	平成16年3月18日(2004.3.18)	(74) 代理人	100076059
審査請求日	平成16年4月27日(2004.4.27)		弁理士 逢坂 宏
		(72) 発明者	井本 努
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	小田 正雄
			東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内
		審査官	植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感型光電変換装置及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが、電極と電解質層との間に配された半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置において、

前記半導体層が、前記電極の側にバルク層として形成された第1半導体層と、前記光増感色素を保有した半導体多孔質層であって前記電解質層の側に形成された第2半導体層との複合体によって構成され、

前記第1半導体層が、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域によって形成され、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下しており、

前記第2半導体層との接合面において前記第1半導体層に凹部が形成され、この凹部を含む前記第1半導体層上に前記第2半導体層が接合されていることを特徴とする色素増感型光電変換装置。

【請求項2】

導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記第1半導体層が形成され、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下している、請求項1に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項3】

前記複数の領域は、構成元素が互いに異なる複数の半導体材料からなる、請求項1に記載

載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 4】

前記複数の領域は、同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に変化している、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 5】

前記複数の領域は、同じ元素組成であって、ドーパントが互いに異なる半導体材料からなる、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 6】

前記複数の領域は、同じ元素組成の半導体材料に同じドーパントをドーピングした材料からなり、このドーパント濃度が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に変化している、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

10

【請求項 7】

前記第 2 半導体層が半導体微粒子からなる、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 8】

前記光増感色素が前記第 2 半導体層の表面上に付着されているか、或いは内部に含浸されている、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 9】

一对の電極間に、前記半導体層と前記電解質層とが積層されている、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

20

【請求項 10】

色素増感型光化学電池として構成された、請求項 1 に記載した色素増感型光電変換装置。

【請求項 11】

光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが、電極と電解質層との間に配された半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置の製造方法において、

前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域を有し、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下している第 1 半導体層を、前記電極上にバルク層として形成する工程と、

30

前記第 1 半導体層の表面に凹部を形成する工程と、

前記光増感色素を保有した半導体多孔質層からなる第 2 半導体層を、前記凹部を含む前記第 1 半導体層上に形成する工程と

を有することを特徴とする、色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 12】

導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記第 1 半導体層を形成し、前記エネルギー準位を前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下させる、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 13】

40

構成元素が互いに異なる複数の半導体材料を積層して、前記第 1 半導体層を形成する、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 14】

同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に変化する複数の半導体材料を積層して、前記第 1 半導体層を形成する、請求項 11 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 15】

前記半導体材料からなる薄膜をスパッター法又はゾル - ゲル法の繰り返しの繰り返しによって形成する、請求項 13 又は 14 に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項 16】

50

複数種のドーパントを前記第1半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントほど大きな加速電圧を用いて深部にイオン注入する、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項17】

単一種のドーパントを前記第1半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、大きな加速電圧によるイオン注入を高ドーズ量で行い、小さな加速電圧によるイオン注入を低ドーズ量で行う、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項18】

単一種のドーパントを前記第1半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、ドーパント注入後の熱拡散によってドーパント濃度分布を変化させる、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項19】

前記第1半導体層に酸素イオンを注入して、前記エネルギー準位を変化させる、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項20】

前記第1半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して複数種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントから順にドーピングする、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項21】

前記第1半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して単一種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記ドーパント含有ガスの濃度を減少させる、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項22】

半導体微粒子を含む分散液の塗布、分散媒の蒸発、前記半導体微粒子の焼結又は融着又は付着によって、前記第2半導体層を形成する、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項23】

前記光増感色素を前記第2半導体層の表面上に付着させるか、或いは内部に含浸させる、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【請求項24】

一対の電極間に、前記半導体層と、前記電解質層とを積層する、請求項11に記載した色素増感型光電変換装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池等に適用可能な色素増感型光電変換装置及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光を利用する太陽電池が注目され、種々の研究が行われてきた。太陽電池は、光エネルギーを電気エネルギーに変換する光電変換装置の1種である。

【0003】

半導体のpn接合を利用する太陽電池は、現在最も普及しているが、高純度の半導体材料を製造する工程やpn接合を形成する工程が必要であり、経済的コスト及び製造プロセスにおけるエネルギーコストが高いという問題点がある。

【0004】

10

20

30

40

50

一方、光誘起電子移動を応用した色素増感型光化学電池が、グレーツェルらによって提案され（特許公報第2664194号、J. Am. Chem. Soc. (1993), 115, 6382-6390、Nature(1991), 353, 737等）、安価な材料を用いて低コストで製造できる新世代の太陽電池として期待されている。

【0005】

図7は、従来の代表的な色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図である。この色素増感型光化学電池は、主として、ガラスなどの透明基板1、ITO (Indium Tin Oxide) 等の透明導電膜からなる透明電極（負極）2、半導体層3、半導体層3の表面に吸着された光増感色素4、対向電極（正極）6、半導体層3と対向電極6との間に挟持された電解質層5、もう一方の基板7、封止材8等で構成される。

10

【0006】

半導体層3としては、酸化チタン $TiO_2$ の微粒子を焼結させた多孔質のものが用いられることが多い。この半導体層3の電解質層5側の表面に、光増感色素4が吸着されている。光増感色素4としては、ルテニウム錯体等の可視光領域付近に吸収スペクトルを有する物質が用いられる。電解質層5としては、 $I^- / I_2$ （但し、実際には、 $I_2$ は $I^-$ と結びついて $I_3^-$ として存在する）等の酸化還元系（レドックス対）を含む電解質溶液が挙げられる。

【0007】

図7の装置は、光が入射すると、対向電極6を正極、透明電極2を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。

20

【0008】

半導体層3を透過してきた光子を光増感色素4が吸収すると、光増感色素4中の電子が基底状態から励起状態へ励起される。励起状態の電子は、光増感色素4と半導体層3との間の電気的結合を介して、すみやかに半導体層3の伝導帯に引き出され、半導体層3内を通過して透明電極2に到達する。

【0009】

一方、電子を失って酸化された光増感色素4は、電解質層5中の還元剤（例えば $I^-$ ）から電子を受け取り、還元される。電子を失った還元剤（例えば $I_2$ ）は拡散により対向電極6に到達し、対向電極6から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。

【0010】

このようにして、光増感色素4にも電解質層5にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

30

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

光電変換素子を効果的に動作させる上で最も重要な点は、光を効率よく吸収すること、光エネルギーを吸収して生じた励起状態から電荷キャリア（電子など）を効率よく生成・分離すること、及び分離された電荷キャリアをすみやかに外部へ電流として取り出すことである。

【0012】

色素増感型光化学電池では、光吸収は、光増感色素4によって担われ、最適な光増感色素4を選択することで、効率のよい光吸収を実現できる。

40

【0013】

励起状態からの電荷キャリアの生成と分離は、光増感色素4と半導体層3との界面において行われる。即ち、電子が励起状態の光増感色素4から半導体層3の導電帯に引き出される一方、電子を失った光増感色素は半導体層3の表面にとどまり、電荷キャリアの生成と分離が達成される。

【0014】

しかしながら、半導体層3内でのその後の電子の運動は、拡散的な移動に任されるため、半導体層3内の正孔と結びついたり、或いは半導体層3・光増感色素4の界面において、電子を失った光増感色素と再結合することなどで、透明電極2に到達できない電子が生じ

50

る。これらの電子は、外部に電流として取り出せないため、エネルギー変換効率が低下する原因となる。

【0015】

色素増感型光化学電池のエネルギー変換効率の向上を目指して、様々な面からの研究開発が進められている。半導体層に関しても、酸化チタン $TiO_2$  以外に $Nb_2O_5$ 、 $ZnO$ 等の酸化物半導体などが用いられているほか、これらの酸化物半導体を複合化したもの、即ち酸化スズ粒子・酸化亜鉛粒子混合体電極や、酸化スズ粒子を異種金属酸化物で表面処理したもの等の複合体電極が用いられている（荒川裕則企画監修，「色素増感太陽電池の最新技術」（2001），16章，17章，（株）シーエムシー）。しかし、半導体のエネルギー準位を考慮した明確な複合化の指針は確立されていない。

10

【0016】

本発明は、上記のような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、エネルギー変換効率を向上させた色素増感型光電変換装置及びその製造方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】

【0018】

即ち、本発明は、光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが、電極と電解質層との間に配された半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置において、

前記半導体層が、前記電極の側にバルク層として形成された第1半導体層と、前記光増感色素を保有した半導体多孔質層であって前記電解質層の側に形成された第2半導体層との複合体によって構成され、

20

前記第1半導体層が、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域によって形成され、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下しており、

前記第2半導体層との接合面において前記第1半導体層に凹部が形成され、この凹部を含む前記第1半導体層上に前記第2半導体層が接合されていることを特徴とする色素増感型光電変換装置に係るものである。

【0019】

また、本発明は、光増感色素への光入射により発生した電荷キャリアが、電極と電解質層との間に配された半導体層を通して取り出されるように構成されている色素増感型光電変換装置の製造方法において、

30

前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が異なる複数の領域を有し、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下している第1半導体層を、前記電極上にバルク層として形成する工程と、

前記第1半導体層の表面に凹部を形成する工程と、

前記光増感色素を保有した半導体多孔質層からなる第2半導体層を、前記凹部を含む前記第1半導体層上に形成する工程と

を有することを特徴とする、色素増感型光電変換装置の製造方法を提供するものである。

【0020】

40

本発明によれば、前記第2半導体層・前記光増感色素の界面から電荷キャリア取り出し電極までの前記電荷キャリアの通路である前記第1半導体層内へ、前記第2半導体層内で発生した前記電荷キャリアが特に前記凹部内から到達すると、前記第1半導体層内において、前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が前記電荷キャリア取り出し方向に向かって低下する領域が形成されているため、前記電荷キャリアは、この領域において前記電荷キャリア取り出し方向に向かう力を受け、前記電荷キャリアの運動は、前記電荷キャリア取り出し方向に方向づけられたものになる。

【0021】

即ち、前記第2半導体層から前記第1半導体層に注入された後の前記電荷キャリアの輸送が、前記第1半導体層内において前記電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位

50

に基づいて制御されるため、前記電荷キャリアの輸送が拡散的な移動に任される場合に比べ、電荷キャリア取り出し電極に到達できる前記電荷キャリアが増加し、エネルギー変換効率が向上する。

しかも、この場合、隙間が多い多孔質の前記第2半導体層と比べて、前記第1半導体層は隙間のないバルク層であるから、実断面積が大きくて抵抗が小さいので、内部抵抗によって熱に変換されて失う伝導帯電子のエネルギーは、前記第2半導体層を同じ距離だけ拡散する場合よりも小さくなり、出力電圧が増加する。

一方、前記光増感色素は、多孔質からなる前記第2半導体層に保有されているので、前記第1半導体層に保有させる場合に比べて保有面積はるかに大きいので、より多量の光増感色素を保有させることができ、光の吸収量を増加させることができる。

10

このように、前記第1半導体層と前記第2半導体層との複合体からなる半導体層を有する色素増感型光電変換装置は、バルク層（前記第1半導体層）の低抵抗と多孔質層（前記第2半導体層）の大きな表面積という2つの利点を併せ持つとともに、伝導帯電子を電子の取り出し方向へ導く構造が前記第1半導体層に形成されているため、出力電流と出力電圧とが共に改善され、光電変換効率が向上する。

【0022】

【発明の実施の形態】

本発明の色素増感型光電変換装置において、導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記第1半導体層が形成され、前記エネルギー準位が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下しているのがよい。

20

【0023】

前記複数の領域は、構成元素が互いに異なる複数の半導体材料で構成されていても、或いは、同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に変化するように構成されていてもよい。

【0024】

また、前記複数の領域は、同じ元素組成であって、ドーパントが互いに異なる半導体材料で構成されていても、同じ元素組成の半導体材料に同じドーパントをドーピングした材料からなり、このドーパント濃度が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に変化するように構成されていてもよい。

【0026】

30

また、一对の電極間に、前記半導体層と、前記電解質層とが積層されているのがよく、色素増感型光化学電池として構成されているのがよい。

【0027】

本発明の色素増感型光電変換装置の製造方法において、導電帯の最低エネルギー準位が異なる複数の層によって前記第1半導体層を形成し、前記エネルギー準位を前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に低下させるのがよい。

【0028】

前記複数の領域を、構成元素が互いに異なる複数の半導体材料を積層して形成するか、或いは、同じ構成元素からなる半導体材料であって、前記構成元素の比率が前記電荷キャリアの取り出し方向に段階的又は連続的に変化する複数の半導体材料を積層して形成する

40

【0029】

この場合、前記第1半導体層において、積層の方法としては、前記半導体材料からなる薄膜をスパッター法又はゾル-ゲル法の繰返しによって形成する工程を行い、また前記第2半導体層において、半導体材料の超微粒子を含む分散液の塗布、分散媒の蒸発、前記超微粒子の焼結又は融着又は付着からなる工程を行うのがよい。

【0030】

また、複数種のドーパントを前記第1半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントほど大きな加速電圧を用いて深部にイオン注入して、前記複数の領域を形成するのがよい。

50

## 【0031】

また、単一種のドーパントを前記第1半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、大きな加速電圧によるイオン注入を高ドーズ量で行い、小さな加速電圧によるイオン注入を低ドーズ量で行い、前記複数の領域を形成するのがよい。

また、単一種のドーパントを前記第1半導体層にイオン注入してドーピングする工程を行うに際して、ドーパント注入後の熱拡散によってドーパント濃度分布を変化させるのがよい。

## 【0032】

また、前記第1半導体層に酸素イオンを注入して、前記エネルギー準位を変化させるのがよい。

10

## 【0033】

また、前記第1半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して複数のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記エネルギー準位を低下させる作用の大きいドーパントから順にドーピングして、前記複数の領域を形成するのがよい。

## 【0034】

また、前記第1半導体層をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中にドーパント含有ガスを導入して単一種のドーパントをドーピングする工程を行うに際して、前記ドーパント含有ガスの濃度を減少させて、前記複数の領域を形成するのがよい。

## 【0035】

また、前記光増感色素を前記第2半導体層の表面上に付着させるか、或いは内部に含浸させるのがよい。

20

## 【0036】

内部に含浸させる場合、前記複数の領域を形成した後、前記光増感色素を一度にまとめて前記複数の領域へ含浸させる場合と、前記複数の領域を形成しながら各領域ごとに光増感色素を含浸させる場合とがある。

## 【0037】

以下、本発明に基づく実施の形態を図面参照下に具体的に説明する。

## 【0038】

バンド構造の異なる半導体薄膜を積層する場合

30

図1は、本発明の実施の形態を理解するための色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図(a)と、(a)中に破線で示す要部の拡大断面図(b)である。

## 【0039】

透明基板11は、光が透過しやすい材質と形状のもの、例えば透明なガラス板、あるいはポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートなどの透明なプラスチック板を用いる。もう一方の基板17は、光を透過させる必要はないので、不透明なガラス板、プラスチック板、セラミック板、金属板を使用してもかまわない。

## 【0040】

この透明基板11の表面上に、電子取り出し電極(負極)として透明電極12を形成する。透明電極12の材料は、アンチモン又はフッ素をドーブした酸化スズ、あるいは、スズをドーブした酸化インジウム等である。これらの透明電極12は、スパッタリング法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、ゾル-ゲル法、真空蒸着法、又は塗布法等によって形成する。

40

## 【0041】

半導体層13は、構成元素が互いに異なる複数の半導体層、図1(b)の例では4種類の半導体材料A~Dからなる薄膜13A~13Dで構成される。各層の膜厚は、10nm~10μm程度である。

## 【0042】

半導体薄膜13A~13Dの構成材料として使用可能な材料を、伝導帯の最低エネルギー準位が高いものから順に示すと、次の通りである(括弧内の数値は、前の数値が伝導帯の

50

最低エネルギー準位(LUMO)を、後ろの数値が価電子帯の最高エネルギー準位(HOMO)を、それぞれ標準水素電極電位に対する電位(V)で示した数値である)。

【0043】

GaP(-1, 1.2)、ZrO<sub>2</sub>(-1, 4)、Si(-0.8, 0.2)、CdS(-0.5, 2)、  
K<sub>2</sub>TaO<sub>6</sub>(-0.4, 3)、CdSe(-0.2, 1.5)、SrTiO<sub>3</sub>(-0.2, 3)、  
TiO<sub>2</sub>(0, 2.95)、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(0, 3.25)、ZnO(0, 3.05)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.2, 2.4)、  
WO<sub>3</sub>(0.3, 2.8)、SnO<sub>2</sub>(0.5, 4)、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.5, 3)

【0044】

図2は、上記の半導体材料のLUMOとHOMOとを図示したものである。

【0045】

複数の半導体材料、図1の例では4種類の半導体材料A~Dを上記の半導体材料の中から選択し、それらの薄膜を、伝導帯のLUMOの低いものから順に、スパッター法やゾル-ゲル法などを用いて透明電極12上に積層する。

【0046】

このように、バンド構造が互いに異なる複数の半導体材料を伝導帯のLUMOが低いものから順に透明電極(負極)12上に積層することにより、半導体層13全体にわたって、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極(負極)12に向かって段階的に低下する構造を形成することが可能となる。

【0047】

このようにして積層した半導体層13の上に光増感色素14を吸着させる。光増感色素14は、200nmから1500nmに吸収帯を持つ色素、例えば、シス-ビス(イソチオシアナト)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸)ルテニウム(II)等のルテニウム系金属錯体等を用いる。

【0048】

光増感色素14を半導体層13の上に吸着させるには、例えば上記のルテニウム錯体の場合では、半導体層13を3.0×10<sup>-4</sup>mol/lのルテニウム錯体のエタノール溶液に20時間浸漬し、その後、エタノールを蒸発させる。

【0049】

対向電極16としては、白金、金等の金属が好ましい。対向電極16は、基板17の上に真空蒸着等により作製する。半導体層13と対向電極16とを対向させて配置し、両電極間を電解質層15で満たす。

【0050】

電解質層15としては、電解質溶液、又はゲル状あるいは固体状の電解質が使用可能である。電解質溶液としては、I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub>等の酸化還元系(レドックス対)を含む溶液が挙げられる。具体的には、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム[N(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>I<sup>-</sup> 0.6mol/lとヨウ素I<sub>2</sub> 5×10<sup>-2</sup>mol/lを含むグルタロニトリル溶液を使用する。

【0051】

電池の側面は、エポキシ系熱硬化性樹脂、アクリル系紫外線硬化樹脂、水ガラス等の封止材18によって密閉する。このようにして、図1(a)の色素増感型太陽電池に図1(b)に示した積層半導体層を組みこむことが可能となる。

【0052】

バンド構造の異なる半導体の超微粒子を積層する場合

図3は、本発明の実施の形態を理解するための負極の要部拡大断面図(b)である。光増感型光化学電池全体の概略断面図は、図1(a)に示した場合と同じであるので、ここでは省略した。

【0053】

図1では、半導体材料の薄膜を積層する場合を示したが、図3の例では、半導体材料の超微粒子を含むペースト状の分散液の塗布、分散媒の蒸発、前記超微粒子の焼結からなる工程を、複数の半導体材料について繰り返し行い、積層構造を作製する。

【0054】

10

20

30

40

50

図1の例と同様、バンド構造が互いに異なる複数の半導体材料を伝導帯のLUMOが低いものから順に透明電極(負極)12上に積層することにより、半導体層13全体にわたって、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極(負極)12に向かって低下する構造を形成することが可能となる。

【0055】

透明基板21は、図1の例と同様に、光が透過しやすい材質と形状のもの、例えば透明なガラス板、もしくはプラスチックの透明基板が用いられることが好ましい。ただし、図3の例においては、作製工程に半導体超微粒子を約500で焼結する工程が含まれるため、ガラス基板を用いる方がより現実的である。基板27は、光を透過させる必要はないので、不透明なガラス板、プラスチック板、セラミック板、金属板を使用してもかまわない。

10

【0056】

この透明基板21の表面上に、アンチモン又はフッ素をドーブした酸化スズ、あるいは、スズをドーブした酸化インジウム等からなる透明電極22を形成する。透明電極22は、スパッタリング法、CVD(Chemical Vapor Deposition)法、ゾル-ゲル法、真空蒸着法、又は塗布法等によって形成する。

【0057】

半導体層23は、構成元素が互いに異なる複数の半導体層、図3の例では4種類の半導体材料A~Dからなる薄膜23A~23Dで構成される。各層の膜厚は、10nm~10μm程度である。

20

【0058】

半導体薄膜23A~23Dの構成材料として使用可能な材料を、伝導帯の最低エネルギー準位(LUMO)が高いものから順に示すと、GaP、ZrO<sub>2</sub>、Si、CdS、KTaO<sub>3</sub>、CdSe、SrTiO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZnO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。

【0059】

各材料のLUMO及びHOMOのエネルギー準位は、実施の形態1及び図2に示した通りである。

【0060】

複数の半導体材料、図3の例では4種類の半導体材料A~Dを上記の半導体材料の中から選択し、それらの薄膜を、伝導帯のLUMOの低いものから順に透明電極22上に積層する。

30

【0061】

具体的には、まず、伝導帯の最低エネルギー準位が最も低い半導体材料の超微粒子を硝酸水溶液や塩酸などに分散し、ペースト状の分散液を透明電極22上にドクターブレード法等を用いて塗布し、水分を蒸発させた後、約500で焼結して、多孔質薄膜23Aを作製する。

【0062】

次に、LUMOが次に低い半導体材料の超微粒子を分散させたペースト状の分散液を多孔質薄膜23Aの上に塗布し、水分を蒸発させた後、約500で焼結して、多孔質薄膜23Bを作製する。

40

【0063】

上記の工程をさらに2度繰り返して、伝導帯の最低エネルギー準位が低いものから順に透明電極(負極)22上に積層された多孔質薄膜23A~23Dからなる半導体層23を形成する。このようにして、半導体層23全体にわたって、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極(負極)22に向かって低下する構造を形成することが可能となる。

【0064】

このようにして積層した半導体の多孔質膜からなる半導体層23の上に光増感色素24を吸着させる。光増感色素24は、200nmから1500nmに吸収帯を持つ色素、例えば、シス-ビス(イソチオシアナト)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボ

50

ン酸)ルテニウム(II)等のルテニウム系金属錯体等を用いる。

【0065】

光増感色素24を半導体層23の上に吸着させるには、例えば上記のルテニウム錯体の場合では、半導体層23を $3.0 \times 10^{-4}$  mol/lのルテニウム錯体のエタノール溶液に20時間浸漬し、その後、エタノールを蒸発させる。

【0066】

図3の例の場合、光増感色素24は多孔質膜23の中に入り込んで吸着されるため、異なるバンド構造を持った半導体多孔質薄膜23A~23Dのそれぞれと直接に接することになる。

【0067】

光増感色素24が多孔質膜23の中に入り込まず、表面にのみ吸着されていてもかまわない。

【0068】

半導体材料の超微粒子から形成された多孔質膜の場合、超微粒子同士が点で接しており、いたるところにある隙間によって微粒子同士の電氣的接続が遮断されている。従って、隙間のないバルク層の場合に比べて、光増感色素24から注入された電子の輸送経路がより複雑であるため、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位が透明電極(負極)22に向かって低下する構造を半導体層23が有することが、電荷キャリアである電子の輸送に特に有効に寄与すると考えられる。

【0069】

対向電極としては、白金、金等の金属が好ましい。対向電極は、基板の上に真空蒸着等により作製する。半導体層23と対向電極とを対向させて配置し、両電極間を電解質層で満たす。

【0070】

電解質層としては、電解質溶液、又はゲル状あるいは固体状の電解質が使用可能である。電解質溶液としては、 $I^-/I_2$ 等の酸化還元系(レドックス対)を含む溶液が挙げられる。具体的には、ヨウ化テトラプロピルアンモニウム $0.6$  mol/lとヨウ素 $5 \times 10^{-2}$  mol/lを含むグルタロニトリル溶液を使用する。

【0071】

電池の側面は、エポキシ系熱硬化性樹脂、アクリル系紫外線硬化樹脂、水ガラス等の封止材によって密閉する。このようにして、図1(a)に示した色素増感型太陽電池に、図3に示した積層された多孔質膜23A~23Dからなる半導体層23を組み込むことが可能となる。

【0072】

実施の形態1：電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と、酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層(1)

次に、本発明の実施の形態1を述べる。

図4、5を用いて、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層33の作製工程を説明する。

【0073】

工程1

基板31の表面に薄膜電極32を形成する。基板31には、例えばガラス基板を用いる。薄膜電極32は、例えば、スズをドーブした酸化インジウム(ITO)或いは金の薄膜であって、蒸着やスパッタで形成する。

【0074】

工程2

基板31上に、 $TiO_2$ 薄膜41をバルク層として成膜する。成膜は、スパッタリングにて行う。あるいは、ゾル-ゲル法にて形成してもよい。

【0075】

基板31がチタンTiである場合には、陽極酸化法を用いて $TiO_2$ 層41を形成してもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 7 6 】

## 工程 3

イオン注入法により、TiO<sub>2</sub>薄膜 4 1 に不純物（ドーパント）をドーピングする。この不純物は、TiO<sub>2</sub>層 4 1 の実効的な禁制帯幅を変化させるものであって、例えば、Cr、V、N、B、Alなどを用いることができる。

## 【 0 0 7 7 】

イオン注入は、TiO<sub>2</sub>薄膜 4 1 の表面 4 2 から行い、TiO<sub>2</sub>薄膜 4 1 の最深部に不純物をドーピングする。イオン注入後、引き続いて活性化アニールを行う。アニールの条件は、不純物の種類とイオン注入条件の組み合わせによって適当に定める必要があるが、例えば、Crの場合、4 5 0 前後の温度を使うことができる。このとき、不純物の熱拡散によって不純物拡散層 4 3 が形成される。

10

## 【 0 0 7 8 】

このようにして形成された不純物拡散層 4 3 では、最深部で不純物濃度が最も大きく、表面に近づくほど不純物濃度が小さい不純物濃度分布になっている。このため、伝導帯電子を移動させる通路のエネルギー準位（LUMO）は、表面 4 2 から薄膜電極 3 2 に近づくほど低下し、電子を薄膜電極 3 2 の方向（TiO<sub>2</sub>薄膜 4 1 の深さ方向）に加速する構造が形成されている。

## 【 0 0 7 9 】

イオン注入を行うに際し、大きな加速電圧によるイオン注入を高ドーズ量で行い、小さな加速電圧によるイオン注入を低ドーズ量で行い、その後引き続いて活性化アニールを行うことでも、上記の不純物濃度分布を形成することができる。

20

## 【 0 0 8 0 】

熱拡散により不純物をドーピングするには、薄膜電極 3 2 上にTiO<sub>2</sub>薄膜 4 1 をスパッター法で形成しながら、雰囲気ガス中に不純物ガス（ドーパント含有ガス）を導入して行う。その際、雰囲気ガス中の不純物ガスの濃度を、スパッタリングの初期に最も高くし、その後徐々に低下させていく

## 【 0 0 8 1 】

## 工程 4

TiO<sub>2</sub>薄膜 4 3（又は 4 1）上にレジスト膜 4 4 を塗布した後、フォトリソグラフィによって、レジスト膜 4 4 に、例えばストライプ状のパターンを形成する。

30

## 【 0 0 8 2 】

## 工程 5

表面 4 2 をパターンニングされたTiO<sub>2</sub>薄膜 4 3 に、イオンミリングや溶液エッチングによるエッチングを行い、表面 4 2 に多数の溝（凹部）4 5 を形成する。溝 4 5 の深さは、例えば、1~10 μm程度とする。溝 4 5 の幅は、次の工程 6 で、TiO<sub>2</sub>微粒子のペーストが十分浸入できるだけの大きさに定める。

## 【 0 0 8 3 】

## 工程 6

最後に、溝 4 5 の刻まれたTiO<sub>2</sub>薄膜 4 3 の表面 4 2 に、TiO<sub>2</sub>微粒子 4 7 のペースト状の分散液を塗布し、分散媒を蒸発させた後、4 5 0 ~ 5 5 0、より好ましくは、5 0 0 で焼結させる。このとき、TiO<sub>2</sub>微粒子 4 7 と、溝 4 5 が刻まれ凹部 4 5 と凸部 4 6 が形成されたTiO<sub>2</sub>薄膜 4 3 の表面との間に電氣的接触が形成され、TiO<sub>2</sub>薄膜とTiO<sub>2</sub>微粒子との複合体層 3 3 が形成される。

40

## 【 0 0 8 4 】

## 工程 7

最後に、TiO<sub>2</sub>微粒子 4 7 の上に光増感色素を吸着させる。光増感色素は、2 0 0 nmから 1 5 0 0 nmに吸収帯を持つ色素、例えば、シス - ビス（イソチオシアナト）ビス（2，2 - ビピリジル - 4，4 - ジカルボン酸）ルテニウム（II）等のルテニウム系金属錯体等を用いる。

## 【 0 0 8 5 】

50

上記のルテニウム錯体の場合では、 $\text{TiO}_2$ 微粒子47を $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ のルテニウム錯体のエタノール溶液に20時間浸漬し、その後、エタノールを蒸発させて、光増感色素を $\text{TiO}_2$ 微粒子47の上に吸着させて光増感色素を吸着した $\text{TiO}_2$ 微粒子48を形成する。

【0086】

このようにして作製した、図5(7)に示した酸化チタン薄膜41(又は43)と酸化チタン微粒子47(又は48)との複合体からなる半導体層33では、前記したように、薄膜41の凸部46に、点線矢印で示した電子の取り出し方向( $\text{TiO}_2$ 薄膜41の深さ方向)49に向かって伝導帯電子を加速する構造が形成されている。

【0087】

そのため、光を吸収した光増感色素から光増感色素・酸化チタン微粒子の界面で電荷分離され、酸化チタン微粒子47内に引き込まれた伝導帯電子(矢印)は、凸部46に到達すると、ただちに電子の取り出し方向49に向かう力を受け、伝導帯電子の運動は、薄膜電極32方向にドリフトするよう制御される。この結果、外部に取り出される電子の量、即ち出力電流が増加する。

【0088】

更に、隙間が多く微粒子同士が点で接している微粒子層47と比べて、凸部46は隙間のないバルク層であるから、実断面積が大きくて抵抗が小さい。従って、内部抵抗によって熱に変換されて失う伝導帯電子のエネルギーは、微粒子層47を同じ距離だけ拡散する場合よりも、凸部46を移動する方が小さくなり、出力電圧は増加する。

【0089】

一方、光増感色素は、 $\text{TiO}_2$ 微粒子47の表面に吸着されているので、 $\text{TiO}_2$ 薄膜41に吸着させる場合に比べて吸着面積がはるかに大きい。従って、より多量の光増感色素を吸着させることができ、光の吸収量を増加させることができる。

【0090】

以上のように、図5(7)に示した $\text{TiO}_2$ 薄膜41と $\text{TiO}_2$ 微粒子47との複合体からなる半導体層33を有する色素増感型光電変換装置は、バルク層の低抵抗と微粒子層の大きな表面積という2つの利点を併せ持つとともに、伝導帯電子を電子の取り出し方向へ導く構造が $\text{TiO}_2$ 薄膜41に形成されているため、出力電流と出力電圧とが共に改善され、正味の光電変換効率が向上する。

【0091】

なお、図5(7)に示すように、溝(凹部)45の幅を $w$ 、凸部の幅を $W$ 、凹凸の深さを $d$ とすると、 $w$ 、 $W$ 、 $d$ については、次のような条件が望ましい。

【0092】

$\text{TiO}_2$ 薄膜41に刻む溝(凹部)45が緻密であるほど、そして、溝(凹部)45の深さが深いほど、 $\text{TiO}_2$ 微粒子47と $\text{TiO}_2$ 薄膜41との接触面積が増加し、 $\text{TiO}_2$ 微粒子47内の伝導帯電子をドリフト領域に取り込む確率が増加する。この点からは、 $w$ と $W$ は小さいほど、 $d$ は大きい程良い。しかし、あまりに $w$ が小さすぎ、 $d$ が大きすぎると、溝(凹部)45へ $\text{TiO}_2$ 微粒子47のペーストを導入するのが難しくなる。以上から、溝45の深さ $d$ は、例えば、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度とし、

$$1 \quad w/d \quad 2$$

$$1 \quad w/W$$

とするのがよい。代表的な値としては、 $W = w = 10 \mu\text{m}$ 、 $d = 5 \mu\text{m}$ である。

【0093】

実施の形態2：電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と、酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層(2)

図6は、本発明の実施の形態2に基づく、酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層33を示す概略断面図(a)と要部拡大断面図(b)である。

【0094】

実施の形態1で述べた $\text{TiO}_2$ 微粒子層47は、 $\text{TiO}_2$ 薄膜41に刻まれた溝(凹部)45を

10

20

30

40

50

埋め尽くす必要はない。図6のように、 $\text{TiO}_2$ 微粒子層47の厚さより幅の広い溝(凹部)45を有する凹凸パターンを、 $\text{TiO}_2$ 薄膜41の表面42に設けてもよい。

【0095】

この場合、溝(凹部)45に残った隙間50に電解質層5が侵入できるので、凹部45の $\text{TiO}_2$ 微粒子48に吸着されている光増感色素4が、光を吸収して電子を失ったとき、この光増感色素4に対して電解質層5中の還元剤(例えば $\text{I}^-$ )が接近しやすくなる。その結果、電子を失った光増感色素4がすみやかに還元されて再生されるので、光量の大きな光が入射しても、色素増感型光化学電池の飽和が起こりにくくなる。

【0096】

実施の形態2は、その他の点では実施の形態1と全く同じであるので、実施の形態1で述べた効果が実施の形態2でも奏するのは、言うまでもない。

10

【0097】

以上、本発明を実施の形態に基づいて説明したが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではなく、発明の主旨を逸脱しない範囲で適宜変更可能であることは言うまでもない。

【0098】

【発明の作用効果】

本発明によれば、第2半導体層・光増感色素の界面から電荷キャリア取り出し電極までの電荷キャリアの通路である第1半導体層内へ、第2半導体層内で発生した電荷キャリアが特に凹部内から到達すると、第1半導体層内において、電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位が電荷キャリア取り出し方向に向かって低下する領域が形成されているため、電荷キャリアは、この領域において電荷キャリア取り出し方向に向かう力を受け、電荷キャリアの運動は、電荷キャリア取り出し方向に方向づけられたものになる。

20

【0099】

即ち、第2半導体層から第1半導体層に注入された後の電荷キャリアの輸送が、第1半導体層内において電荷キャリアを移動させる通路のエネルギー準位に基づいて制御されるため、電荷キャリアの輸送が拡散的な移動に任される場合に比べ、電荷キャリア取り出し電極に到達できる電荷キャリアが増加し、エネルギー変換効率が向上する。

しかも、この場合、隙間が多い多孔質の第2半導体層と比べて、第1半導体層は隙間のないバルク層であるから、実断面積が大きくて抵抗が小さいので、内部抵抗によって熱に変換されて失う伝導帯電子のエネルギーは、第2半導体層を同じ距離だけ拡散する場合よりも小さくなり、出力電圧が増加する。

30

一方、光増感色素は、多孔質からなる第2半導体層に保有されているので、第1半導体層に保有させる場合に比べて保有面積がはるかに大きいので、より多量の光増感色素を保有させることができ、光の吸収量を増加させることができる。

このように、第1半導体層と第2半導体層との複合体からなる半導体層を有する色素増感型光電変換装置は、バルク層(第1半導体層)の低抵抗と多孔質層(第2半導体層)の大きな表面積という2つの利点を併せ持つとともに、伝導帯電子を電子の取り出し方向へ導く構造が第1半導体層に形成されているため、出力電流と出力電圧とが共に改善され、光電変換効率が向上する。

40

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態を理解するための色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図(a)と、要部拡大断面図(b)である。

【図2】 各種半導体材料のLUMOとHOMOとを、LUMOの高いものから順に図示したものである。

【図3】 本発明の実施の形態を理解するための色素増感型光化学電池の要部拡大断面図である。

【図4】 本発明の実施の形態1に基づく、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層の作製工程を説明する概略断面図である。

50

【図5】同、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層の作製工程を説明する概略断面図である。

【図6】本発明の実施の形態2に基づく、電子のドリフト領域を内蔵させた酸化チタン薄膜と酸化チタン微粒子との複合体からなる半導体層を示す概略断面図(a)と要部拡大断面図(b)である。

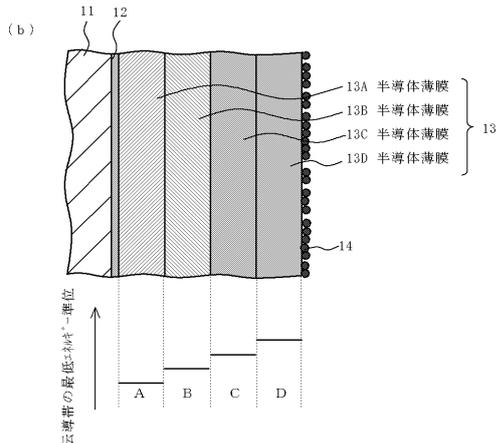
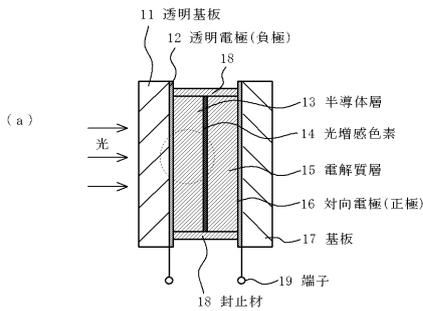
【図7】従来の代表的な色素増感型光化学電池の例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 ... 透明基板、2 ... 透明電極(負極)、3 ... 半導体層、4 ... 光増感色素、
- 5 ... 電解質層、6 ... 対向電極(正極)、7 ... 基板、8 ... 封止材、
- 11、21 ... 透明基板、12、22 ... 透明電極、13、23 ... 半導体層、
- 13A ~ 13D ... 半導体材料からなる薄膜、
- 23A ~ 23D ... 半導体材料からなる超微粒子層、14、24 ... 光増感色素、
- 15 ... 電解質層、16 ... 対向電極、17 ... もう一方の基板、18 ... 封止材、
- 31 ... 基板、32 ... 薄膜電極、33 ... 半導体層、41 ... TiO<sub>2</sub>薄膜、
- 42 ... TiO<sub>2</sub>薄膜表面、43 不純物拡散層、44 ... レジスト膜、
- 45 ... 溝(凹部)、46 ... 凸部、47 ... TiO<sub>2</sub>微粒子、
- 48 ... 表面に光増感色素を吸着させたTiO<sub>2</sub>微粒子、49 ... 電子の取り出し方向、
- 50 ... 溝(凹部)に残った隙間、A ~ D ... 半導体材料

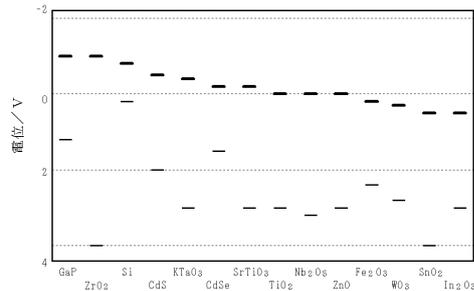
【図1】

色素増感型光化学電池



【図2】

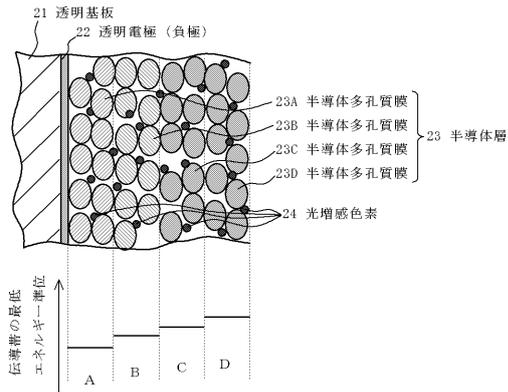
半導体材料のバンド構造



— 伝導帯の最低エネルギー準位  
 — 価電子帯の最高エネルギー準位  
 (標準水素電極電位に対する電位)

【図3】

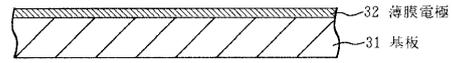
色素増感型光化学電池



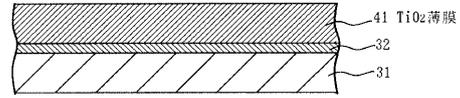
【図4】

実施の形態1に基づく半導体層の作製工程

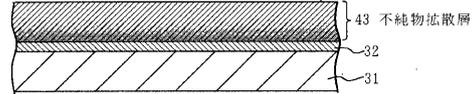
(1) 工程1：透明電極の形成



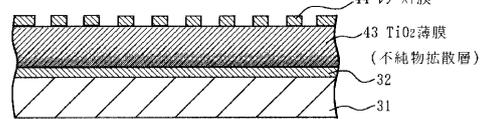
(2) 工程2：TiO<sub>2</sub>薄膜の形成



(3) 工程3：不純物のイオン注入



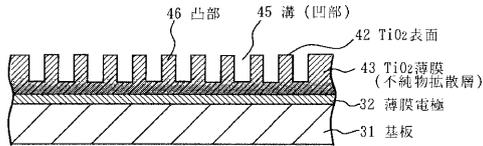
(4) 工程4：レジスト膜の塗布とパターニング



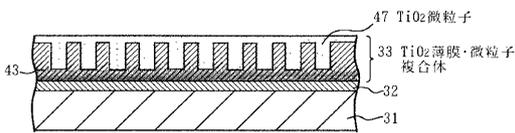
【図5】

実施の形態1に基づく半導体層の作製工程

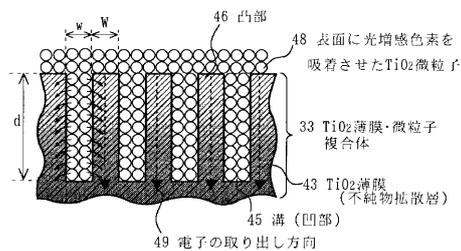
(5) 工程5：溝形成



(6) 工程6：TiO<sub>2</sub>微粒子を塗布・焼結



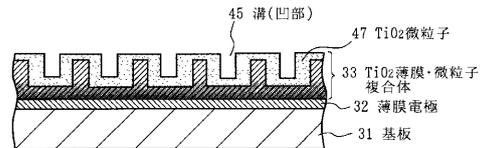
(7) 工程7：光増感色素の吸着



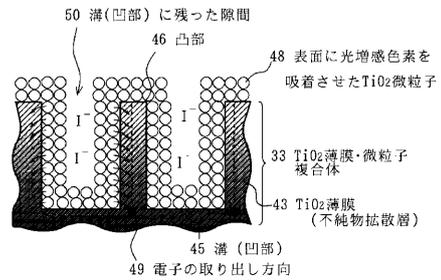
【図6】

実施の形態2に基づく半導体層

(a)

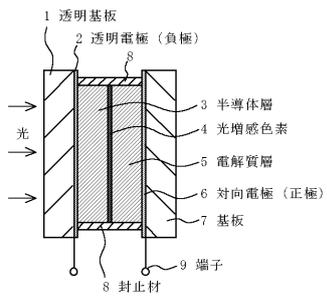


(b)



【図7】

従来の色素増感型光化学電池



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-285975(JP,A)  
特開2000-195569(JP,A)  
特開2002-025635(JP,A)  
特開平10-209048(JP,A)  
特開2001-111074(JP,A)  
馬 廷麗、安部 英一、ポルフィリン色素増感太陽電池の開発、色素増感太陽電池の最新技術、日本、株式会社シーエムシー、2001年 9月20日、第2刷、第169-175頁  
今堀 博、ポルフィリン単分子膜結合電極による光電変換、色素増感太陽電池の最新技術、日本、株式会社シーエムシー、2001年 9月20日、第2刷、第304-311頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04