

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5930970号
(P5930970)

(45) 発行日 平成28年6月8日(2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日(2016.5.13)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 G 9/20 (2006.01) HO 1 G 9/20 1 1 1 D

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2012-545779 (P2012-545779)	(73) 特許権者	000005049
(86) (22) 出願日	平成23年11月24日 (2011.11.24)		シャープ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/077002		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(87) 国際公開番号	W02012/070603	(74) 代理人	110001195
(87) 国際公開日	平成24年5月31日 (2012.5.31)		特許業務法人深見特許事務所
審査請求日	平成26年9月18日 (2014.9.18)	(72) 発明者	笠原 恵
(31) 優先権主張番号	特願2010-261253 (P2010-261253)		大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
(32) 優先日	平成22年11月24日 (2010.11.24)		シャープ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	三浦 純幸
			大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
			シャープ株式会社内
		(72) 発明者	福井 篤
			大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号
			シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子および光電変換素子モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも光透過性支持体、導電層、光電変換層、および、対極導電層をこの順で備え、

さらに、前記光電変換層と前記対極導電層との間に、外部回路に電氣的に接続されていない導電膜を有することを特徴とする光電変換素子。

【請求項 2】

前記導電膜と前記光電変換層との間に多孔性絶縁層を有する、請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

さらに、前記導電膜と対極導電層との間に多孔性絶縁層を有する、請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記導電膜と前記光電変換層との間に設けられた多孔性絶縁層の面積が、前記光電変換層の面積よりも大きい、請求項 2 または 3 に記載の光電変換素子。

【請求項 5】

キャリア輸送材料を含み、前記光電変換層を含む前記導電層と前記対極導電層との間は前記キャリア輸送材料により満たされ、前記導電膜の材料が該キャリア輸送材料に対して耐食作用を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 6】

前記導電膜が孔を有している、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 7】

前記導電膜の材料は、カーボン、ならびにプラチナ、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン、ニッケル、タンタル、鉄、およびこれらの合金からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 8】

前記導電膜の材料は、プラチナ、チタンおよびカーボンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 9】

2 つ以上の光電変換素子が直列に接続されている光電変換素子モジュールであって、光電変換素子の少なくとも 1 つが、請求項 1 から 8 のいずれかに記載の前記光電変換素子であり、隣接する光電変換素子の一方の光電変換素子の対極導電層と、他方の光電変換素子の導電層とが電気的に接続されている、光電変換素子モジュール。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光電変換素子および光電変換素子モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

化石燃料に代るエネルギー源として、太陽光を電力に変換することができる電池、すなわち太陽電池が注目されている。現在、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池および薄膜シリコン太陽電池が一部実用化され始めている。しかし、前者はシリコン基板の製造コストが高いという問題があり、後者は多くの種類の半導体製造用ガスや複雑な装置を用いる必要があるために製造コストが高くなるという問題がある。このため、いずれの太陽電池においても発電出力当たりのコストを低減するために光電変換の高効率化の努力が続けられているが、上記の問題を十分に解決できるまでには至っていない。

20

【0003】

新しいタイプの太陽電池として、金属錯体の光誘起電子移動を応用した湿式太陽電池や量子ドットを用いた湿式太陽電池が提案されている。前者は特許第 2664194 号（特許文献 1）に示され、後者は特開 2008 - 287900 号公報（特許文献 2）に示されている。

30

【0004】

これらの湿式太陽電池は、2 枚のガラス基板の表面にそれぞれ電極を形成し、これらの電極が内側となるように 2 枚のガラス基板を配置し、電極間に光電変換層を挟み込むように配置したものである。光電変換層は、光増感色素を吸着させて可視光領域に吸収スペクトルをもたせた光電変換材料と電解質材料とからなる。このような湿式太陽電池は「光電変換素子（色素増感太陽電池）」とも呼ばれる。

【0005】

上記の光電変換素子に光が照射されると、光電変換層で電子が発生し、発生した電子が外部電気回路を通して電極に移動し、移動した電子が電解質中のイオンにより対向する電極に運ばれて光電変換層に戻る。このような一連の電子の流れにより、電気エネルギーが取り出される。

40

【0006】

特開 2001 - 357897 号公報（特許文献 3）には、2 枚の導電性基板を用いた光電変換素子と呼ばれる湿式太陽電池が開示されている。この湿式太陽電池は、一方の導電性基板上に光電極である多孔性半導体層を形成し、他方の導電性基板上に触媒層を形成し、両者を合わせるように重ねた上で、周囲を封止することによりセルを完成させる。

【0007】

また、国際公開第 97 / 16838 号（特許文献 4）には、低コスト化に寄与する構造として、基板一枚型（モノリシック型）の光電変換素子が開示されている。この構造は、

50

透明導電膜付きガラス上に多孔性半導体層、多孔性絶縁層、触媒層、対極導電層がこの順で積層された構造からなる。かかる光電変換素子において、多孔性絶縁層は、負極である多孔性半導体層内の電子と、正極である対極導電層内の電子とを電氣的に絶縁し、リークを抑制するために設置される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特許第2664194号

【特許文献2】特開2008-287900号公報

【特許文献3】特開2001-357897号公報

【特許文献4】国際公開第97/16838号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、上記の両者のいずれの構造においても、熱ストレスにより性能が低下する。これは、熱ストレスにより、多孔性半導体層を構成する微粒子からキャリア輸送材料へのリーク電流が増大するためである。リーク電流とは、上記一連の電子の流れにおいて、光電変換層で発生した電子が、外部電気回路に取り出されず、キャリア輸送材料、さらには対極へと流れる現象である。

【0010】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、熱ストレスによる性能劣化を抑制することを可能にした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】

【0011】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、熱ストレスにより多孔性半導体層を構成する微粒子からキャリア輸送材料へのリーク電流が増大することで、性能の大幅な低下を招いていることを見出した。

【0012】

すなわち、本発明は、少なくとも光透過性支持体、導電層、光電変換層、および、対極導電層をこの順で備え、

さらに、上記光電変換層と上記対極導電層との間に、外部回路に電氣的に接続されていない（出力を取り出すことを目的としない）導電膜を有することを特徴とする光電変換素子である。

【0013】

上記導電膜と上記光電変換層との間に多孔性絶縁層を有することが好ましい。

上記導電膜と対極導電層との間に多孔性絶縁層を有することが好ましい。

【0014】

上記導電膜と上記光電変換層との間に設けられた多孔性絶縁層の面積は、上記光電変換層の面積よりも大きいことが好ましい。

【0015】

上記光電変換素子がキャリア輸送材料を含む場合、上記導電膜の材料が該キャリア輸送材料に対して耐食作用を有することが好ましい。

【0016】

上記導電膜は、孔を有していることが好ましい。

上記導電膜は、触媒作用を有する材料からなることが好ましい。

【0017】

上記導電膜の材料は、プラチナ、チタンおよびカーボンからなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0018】

また、本発明は、2つ以上の光電変換素子が直列に接続されている光電変換素子モジュ

10

20

30

40

50

ールであって、光電変換素子の少なくとも1つが、上記のいずれかに記載の光電変換素子であり、隣接する光電変換素子の一方の光電変換素子の対極導電層と、他方の光電変換素子の導電層とが電氣的に接続されている、光電変換素子モジュールにも関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、光電変換層と対極導電層との間に導電膜を形成することで、熱ストレスによる性能劣化を抑制できる。特に、導電膜が触媒材料の場合、その効果が高い。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の実施形態における光電変換素子の層構成の一例を示す概略断面図である。 10

【図2】本発明の実施形態における光電変換素子の層構成の他の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の実施形態における光電変換素子の層構成の他の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の実施形態における光電変換素子の層構成の他の一例を示す概略断面図である。

【図5】本発明の実施形態における光電変換素子モジュールの層構成の他の一例を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】 20

【0021】

本発明の好適な実施形態について、図面を用いて説明する。なお、この実施形態は一例であり、種々の形態での実施が本発明の範囲内で可能である。本願の図面において同一の参照符号を付したものは、同一部分または相当部分を示している。

【0022】

<光電変換素子>

図1は、本発明の実施形態における光電変換素子の層構成の一例を示す概略断面図である。また、図2から4は本発明の実施形態における光電変換素子の層構成の他の一例を示す概略断面図である。また、図5は本発明の実施形態における光電変換素子モジュールの層構成の一例を示す概略断面図である。 30

【0023】

図1に示すように、本発明の光電変換素子10は、支持体1と、支持体1上の一方の面に形成された導電層2と、光電変換層3、触媒層と導電層を備える対極導電層6がこの順で設置された構造を有する。光電変換層3と対極導電層6との間には、導電膜4が形成される。また、光電変換層3を含む導電層2と対極導電層6との間はキャリア輸送材料A1により満たされており、封止材7が設けられる。また、対極導電層6上にはカバー層8が設けられる。

【0024】

あるいは、図2に示すように、本発明の光電変換素子10は、支持体1と、支持体1上の一方の面に形成された導電層2と、光電変換層3と、多孔性絶縁層5と、触媒層と導電層を備える対極導電層6がこの順で設置された構造を有する。光電変換層3と対極導電層6との間には導電膜4が形成される。また、光電変換層3を含む導電層2と対極導電層6に挟まれ封止材7で封止された空間は、キャリア輸送材料A1により満たされている。また、対極導電層6上にはカバー層8が設けられる。 40

【0025】

あるいは、図3に示すように、本発明の光電変換素子10は、支持体1と、支持体1上の一方の面に形成された導電層2と、光電変換層3と、導電膜4と、多孔性絶縁層5と、対極導電層6をこの順に有する。対極導電層6の上方にはカバー層8が設けられる。また、光電変換層3を含む導電層2とカバー層8に挟まれ封止材7で封止された空間は、キャリア輸送材料A1により満たされている。 50

【 0 0 2 6 】

あるいは、図 4 に示すように、本発明の光電変換素子 1 0 は、支持体 1 と、支持体 1 上の一方の面に形成された導電層 2 と、光電変換層 3 と、多孔性絶縁層 5 と、導電膜 4 をこの順に有し、さらに、多孔性絶縁層 9 と、対極導電層 6 をこの順に有する。対極導電層 6 の上方にはカバー層 8 が設けられる。また、光電変換層 3 を含む導電層 2 とカバー層 8 に挟まれ封止材 7 で封止された空間は、キャリア輸送材料 A 1 により満たされている。

【 0 0 2 7 】

(支持体)

支持体 1 は、光電変換素子の受光面となる部分では光透過性が必要となるため、少なくとも光透過性を有する材料からなり、厚さ 0 . 2 ~ 5 mm 程度のものが好ましい。

10

【 0 0 2 8 】

支持体 1 を構成する上記光透過性を有する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、例えば、ソーダガラス、熔融石英ガラス、結晶石英ガラスなどのガラス基板、可撓性フィルムなどの耐熱性樹脂板などが挙げられる。

【 0 0 2 9 】

上記可撓性フィルム（以下、「フィルム」ともいう）を構成する材料としては、例えば、テトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフェニレンスルファイド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PA）、ポリエーテルイミド（PEI）、フェノキシ樹脂、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などが挙げられる。

20

【 0 0 3 0 】

支持体 1 上に加熱を伴って他の層を形成する場合、例えば、支持体 1 上に 250 程度の加熱を伴って導電層 2 を形成する場合には、上記可撓性フィルムを構成する材料の中でも、250 以上の耐熱性を有するテフロン（登録商標）が特に好ましい。このように、加熱する温度にあわせて上記フィルムを構成する材料を選択すればよい。

【 0 0 3 1 】

また、完成した光電変換素子を他の構造体に取り付けるときに支持体 1 を利用することができる。すなわち、ガラス基板などの支持体 1 の周辺部を、金属加工部品とねじを用いて他の支持体 1 に容易に取り付けることができる。

30

【 0 0 3 2 】

(導電層)

導電層 2 は、光電変換素子の受光面となり、光透過性が必要となるため、光透過性の材料からなる。但し、少なくとも後述する増感色素に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過させる材料であればよく、必ずしもすべての波長領域の光に対して透過性を有する必要はない。

【 0 0 3 3 】

導電層 2 を形成する光透過性の材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、インジウム錫複合酸化物（ITO）、フッ素をドーブした酸化錫（FTO）、酸化亜鉛（ZnO）などが挙げられる。

40

【 0 0 3 4 】

本発明において、上記支持体 1 に導電層 2 が積層された構造体を透明電極基板 1 1 ということがある。このような透明電極基板 1 1 としては、具体的には、ソーダ石灰フロートガラスからなる支持体 1 上に、FTO からなる導電層 2 を積層した透明電極基板が挙げられ、本発明において好適に用いられる。

【 0 0 3 5 】

上記導電層 2 の膜厚は 0 . 0 2 ~ 5 μ m 程度が好ましく、膜抵抗は低いほどよく、40 / sq 以下が好ましい。

【 0 0 3 6 】

50

また、導電層 2 には、低抵抗化のために金属リード線を設けてもよい。金属リード線
材料としては、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、チタンなどが挙げ
られる。但し、金属リード線を設けることにより、受光面からの入射光量の低下を招くの
を避けるために、金属リード線の太さは 0.1 ~ 4 mm 程度にするのが好ましい。

【0037】

(光電変換層)

図 1 に示される光電変換層 3 は、多孔性半導体層に色素や量子ドットなどの光増感素子
を吸着させ、かつキャリア輸送材料 A 1 を充填させてなる。

【0038】

上記多孔性半導体層は半導体から構成され、その形態は、バルク状、粒子状、多数の微
細孔を有する膜状など、種々の形態のものを用いることができるが、多数の微細孔を有す
る膜状の形態が好ましい。なお、本発明において多孔性とは、比表面積が 0.5 ~ 300
m²/g であることをいう。また、空孔率が 20% 以上であることをいう。このような比
表面積は表面積の測定法には気体吸着法である BET 法によって求められ、空孔率は、多
孔性半導体層の厚さ(膜厚)と質量、および材質の密度から計算によって求められる値で
ある。このように比表面積を大きくすることにより多くの色素分子を吸着することができ
、太陽光を効率よく吸収することが可能となる。また、空孔率を一定以上の値とするこ
とにより、光電変換層に電子を戻すためのキャリア輸送材料の十分な拡散が可能となる。

【0039】

多孔性半導体を構成する材料としては、一般に光電変換材料に使用されるものであれば
特に限定されない。このような材料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、
酸化鉄、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化ニッケル、チタン酸ストロ
ンチウム、硫化カドミウム、硫化鉛、硫化亜鉛、リン化インジウム、銅-インジウム硫化
物(CuInS₂)、CuAlO₂、SrCu₂O₂などの化合物およびこれらの組み合わせが
挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブが好ましく、
光電変換効率、安定性および安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。また、これらの
半導体材料は、2 種以上の混合物として用いることもできる。

【0040】

本発明において、酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定
形酸化チタン、メタチタン酸、オルソチタン酸などの各種の狭義の酸化チタンおよび水酸
化チタン、含水酸化チタンなどを包含し、これらは単独または混合物として用いること
ができる。アナターゼ型とルチル型の 2 種類の結晶系は、その製法や熱履歴によりいずれ
の形態にもなり得るが、アナターゼ型が一般的である。

【0041】

多孔性半導体層を構成する上記半導体は、安定性、結晶成長の容易さ、製造コストなど
の観点から、本発明では微粒子からなる多結晶焼結体が好ましい。

【0042】

上記微粒子の粒径は、入射光を高い収率で電気エネルギーに変換するために、投影面積
に対して十分に大きい実効表面積を得る観点から、平均粒径 5 nm 以上 50 nm 未満が好
ましく、より好ましくは 10 nm 以上 30 nm 以下である。本明細書において平均粒径と
は、後述のとおり X 線回折測定から得られるスペクトル(XRD(X 線回折)の回折ピー
ク)にシェラーの式を適用することにより決定した値をいう。

【0043】

光電変換層 3 の光散乱性は、層形成に用いる半導体材料の粒子径(平均粒径)により調
整することができる。

【0044】

光電変換層 3 の形成条件にもよるが、具体的には、平均粒径の大きい半導体粒子で形成
した多孔性半導体を含む場合は、光散乱性が高く、入射光を散乱させ光捕捉率を向上させ
ることができる。また、平均粒径の小さい半導体粒子で形成した多孔性半導体を含む場
合は、光散乱性が低く、色素の吸着点をより多くし吸着量を増加させることができる。

10

20

30

40

50

【0045】

したがって本発明において、上記微粒子からなる多結晶焼結体の上に、好ましくは平均粒径が50nm以上、より好ましくは平均粒径が50nm以上600nm以下の半導体粒子からなる層を設けてもよい。このように本発明における光電変換層3を構成する多孔性半導体は積層構造であってもよい。

【0046】

多孔性半導体材料の平均粒径は、好ましくは本発明の効果を発揮し得る上記の範囲内であれば特に限定されないが、入射光を光電変換に有効利用するという点では、市販の半導体材料粉末のようにある程度平均粒径が揃っていることがより好ましい。

【0047】

上記光電変換層3の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換効率の観点から、0.1~50μm程度が好ましい。特に、光散乱性の高い、平均粒径50nm以上600nm以下の半導体粒子からなる層を設ける場合、その層の膜厚は、好ましくは0.1~40μm、より好ましくは5~20μmである。一方、平均粒径5nm以上50nm未満の半導体粒子からなる層を設ける場合、その層の膜厚は、好ましくは0.1~50μm、より好ましくは10~40μmである。

【0048】

導電層上に膜状の多孔性半導体層を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。具体的には、(1)スクリーン印刷法、インクジェット法などにより、半導体材料からなる微粒子を含有するペーストを導電層上に塗布した後、焼成する方法、(2)所望の原料ガスを用いてCVD法またはMOCVD法などにより、導電層上に成膜する方法、(3)原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法などにより、導電層上に成膜する方法、(4)ゾル-ゲル法、電気化学的な酸化還元反応を利用した方法などにより、導電層上に成膜する方法などが挙げられる。これらの方法の中でも、比較的厚い多孔性半導体層を低コストで成膜できることから、ペーストを用いたスクリーン印刷法が特に好ましい。

【0049】

光電変換素子の光電変換効率を向上させるためには、後述する色素がより多く吸着した光電変換層を形成することが必要である。このため、多孔性半導体層として比表面積の大きなものが好ましく、膜状のものを用いる場合、例えば10~200m²/gの比表面積であることが好ましい。また、多孔性半導体層が粒子状であっても上記比表面積とすることが色素吸着量の点から好ましい。

【0050】

半導体粒子としてアナターゼ型酸化チタン(以下の説明において、単に酸化チタンという)を用いて、多孔性半導体層を形成する方法について、具体的に説明する。

【0051】

まず、チタンイソプロポキシド125mLを0.1Mの硝酸水溶液750mLに滴下して加水分解をさせ、80℃で8時間加熱して、ゾル液を調製する。その後、得られたゾル液をチタン製オートクレーブ中で230℃で11時間加熱して、酸化チタン粒子を成長させ、その後室温下で超音波分散を30分間行なうことにより、平均粒径(平均一次粒径)15nmの酸化チタン粒子を含むコロイド溶液を調製する。次いで、得られたコロイド溶液に該溶液の2倍容量のエタノールを加え、これを回転数5000rpmで遠心分離して、酸化チタン粒子と溶剤とを分離させて酸化チタン粒子を得る。

【0052】

次いで、得られた酸化チタン粒子を洗浄した後、酸化チタン粒子に、エチルセルロースとテルピネオールを無水エタノールに溶解させた溶液を加えた混合液を攪拌して、酸化チタン粒子を分散させる。その後、混合液を真空条件下で加熱してエタノールを蒸発させ、酸化チタンペーストを得る。最終的な組成として、例えば、酸化チタン固体濃度20wt%、エチルセルロース10wt%、テルピネオール70wt%となるように濃度を調整する。上記最終的な組成は例示的なものであって、これに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

半導体粒子を含有する（懸濁させた）ペーストを調製するために用いる溶剤としては、上記以外にエチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール系溶剤、イソプロピルアルコールとトルエンなどの混合溶剤、水などが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

次いで、上記の方法により半導体粒子を含有するペーストを導電層上に塗布し、焼成して多孔性半導体層を得る。乾燥および焼成は、使用する支持体や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などの条件を適宜調整する必要がある。焼成は、例えば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、50～800 程度の範囲内で、10秒～12時間程度で行なうことができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回または温度を変化させて2回以上行なうことができる。このようにして製造した多孔性半導体層の比表面積は、10～200 m²/gである。

10

【 0 0 5 5 】

（光増感素子）

多孔性半導体に吸着させる、光増感素子として、色素や量子ドットなどが挙げられる。色素としては、種々の可視光領域および/または赤外光領域に吸収をもつ有機色素、金属錯体色素などが挙げられ、これらの色素を1種または2種以上を選択的に用いることができる。

【 0 0 5 6 】

有機色素としては、例えば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素などが挙げられる。

20

【 0 0 5 7 】

有機色素の吸光係数は、一般的に、遷移金属に分子が配位結合した形態をとる金属錯体色素に比べて大きい。

【 0 0 5 8 】

金属錯体色素としては、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、Ta、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、Rhなどの金属に分子が配位結合した色素、たとえばポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素などが挙げられる。

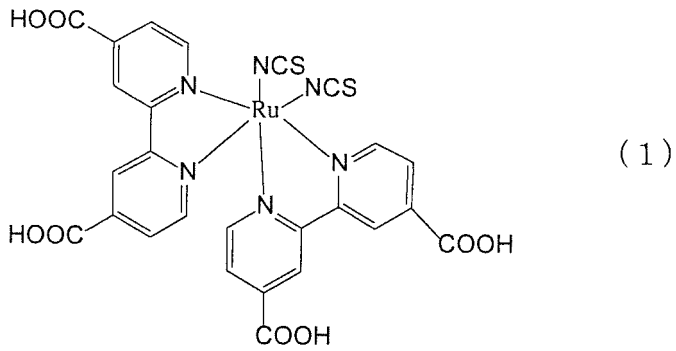
30

【 0 0 5 9 】

これらの中でも、フタロシアニン系色素、ルテニウム系金属錯体色素が好ましく、ルテニウム系金属錯体色素が特に好ましい。特に、次式(1)～(3)で表されるルテニウム系金属錯体色素が好ましい。

【 0 0 6 0 】

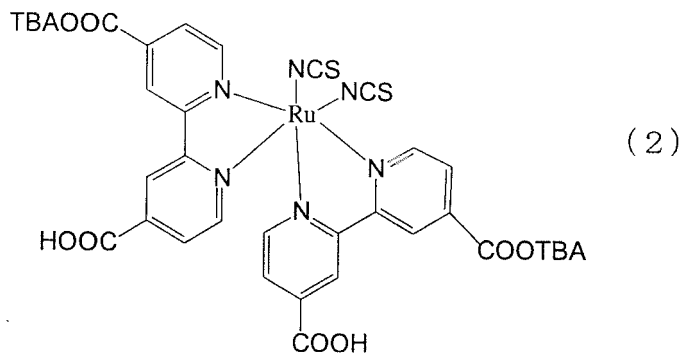
【化1】



10

【0061】

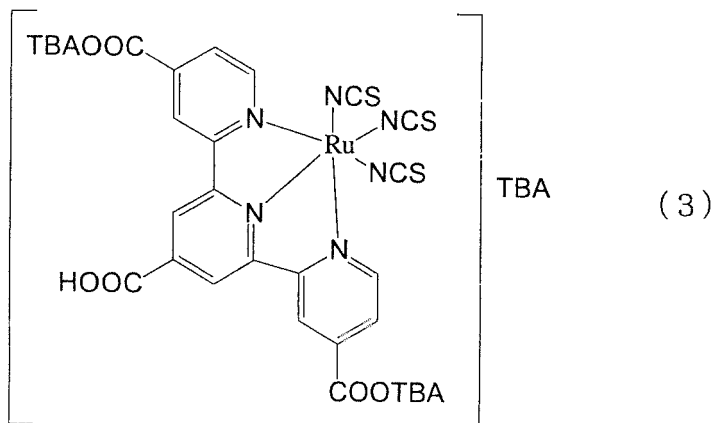
【化2】



20

【0062】

【化3】



30

【0063】

また、多孔性半導体（層）に色素を強固に吸着させるためには、色素分子中にカルボン酸基、カルボン酸無水基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。これらの中でも、カルボン酸基およびカルボン酸無水基が特に好ましい。なお、インターロック基は、励起状態の色素と多孔性半導体層の伝導帯との間の電子移動を容易にする電気的結合を提供するものである。

40

【0064】

多孔性半導体に吸着して光増感剤として機能する量子ドットとしては、CdS、CdSe、PbS、PbSeなどが挙げられる。これらの大きさは、吸収波長などにより、適宜調節されるが、1nm～10nm程度が望ましい。

50

【0065】

多孔性半導体層に光増感素子を吸着させる方法としては、例えば導電層上に形成された多孔性半導体層を、光増感素子を溶解した溶液（以下、色素吸着用溶液ということがある）に浸漬する方法が挙げられる。浸漬条件は適宜調整すればよい。

【0066】

光増感素子を溶解させる溶剤としては、該素子を溶解するものであればよく、具体的には、エタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物類、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類、水などが挙げられる。これらの溶剤は2種類以上を混合して用いることもできる。

10

【0067】

色素吸着用溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶剤の種類により適宜調整することができるが、吸着機能（効率）を向上させるためにはできるだけ高濃度である方が好ましく、例えば、 5×10^{-4} モル/リットル以上であればよい。

【0068】

< 導電膜 >

光電変換層3と対極導電層6との間に形成される導電膜4は、外部回路に電氣的に接続されていない導電性を有する膜である。外部回路に電氣的に接続されていない導電膜は、出力を取り出すことを目的としない導電膜である。

20

【0069】

導電膜4の材料としては、触媒機能を有するカーボン（カーボンブラック、グラファイト、ガラス炭素、アモルファス炭素、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンホイスター、カーボンナノチューブ、フラーレン）やプラチナ、それを含む合金、などの材料、または、導電性材料である金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン、ニッケル、タンタル、鉄等、またはこれらの合金が挙げられる。また、導電膜4の材料は、キャリア輸送材料に対して耐食性のあることが好ましく、さらには触媒作用を有することが好ましい。キャリア輸送材料に対して耐食性があることにより、本発明の光電変換素子における導電膜そのものの機能を失うことがない。特に、上記導電膜材料はプラチナ、カーボン、チタンから少なくとも選ばれることが好ましい。

30

【0070】

また、導電膜4は孔を有することが好ましい。光電変換素子の原理上、キャリア輸送種は光電変換層と対極導電層との間の移動を繰り返す。導電膜が孔を有することにより、キャリア輸送種の移動が効率的に行われる。

【0071】

光電変換層3と対極導電層6との間に導電膜4を形成することにより、熱ストレスにより増加する多孔性半導体層を構成する微粒子から電解液へのリークを抑制する。これは、詳細は不明であるが、導電膜がリーク種の対極導電層への移動を抑制するものとして機能することで、耐熱試験における性能低下を抑制するためであると考えられる。リーク電流は、多孔性半導体を構成する微粒子と電解液との接触界面で生じるため、微粒子全体を導電膜材料にて覆うことにより、より大きな効果が期待できるが、本発明で示すように、光電変換層と対極導電層との間にのみ導電膜を形成することによっても、導電膜による抑制効果は十分に発揮されると考えられる。

40

【0072】

導電膜4を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。具体的には、蒸着法、スパッタ法などにより、積層体上に成膜する方法などが挙げられる。

また、導電膜4を形成する面積は、後述する多孔性絶縁層5の面積よりも小さい範囲で、できるだけ大きいことが好ましい。導電膜4の面積が大きい程、本発明の効果が十分に発揮される。また、導電膜4は外部回路に電氣的に接続される必要がないため、多孔性絶縁層5より小さな面積で形成されることで内部短絡を防ぐことが可能となる。ただし、そ

50

の後の工程において、導電膜 4 の形成時の位置ずれにより、導電膜 4 が光電変換層 3 上からはみ出すことがありうることを考慮すると、光電変換層 3 からはみ出した導電膜 4 と対極導電層 6 が接触することによる内部短絡の発生を抑えるためには、導電膜 4 を形成する面積は、光電変換層 3 の面積に対して 90 ~ 100 % であることが好ましい。なお、ここでいう面積とは、各図面の垂直上側からみたときの平面視における導電膜 4 および光電変換層 3 の各々の面積、すなわち、導電膜 4 および光電変換層 3 の各々を光電変換層 3 の主面と平行な面に投影したときの投影図の面積を意味する。

【0073】

<多孔性絶縁層>

多孔性絶縁層 5 は、光電変換層 3 と導電膜 4 との間に設けられる。これにより、本発明である多孔性半導体層を構成する微粒子からキャリア輸送材料へのリークの抑制効果をより強固にすることが可能となる。

10

【0074】

図 2 に示すように、光電変換層 3 と導電膜 4 の間に形成される多孔性絶縁層 5 の面積は、光電変換層 3 の面積に対して大きいことが好ましい。これにより、製造上発生しうる導電膜形成時の位置ずれによる内部短絡を防ぎ、導電膜 4 をより大きな面積で形成することが可能となる。なお、ここでいう面積とは、図 2 の垂直上側からみたときの平面視における多孔性絶縁層 5 および光電変換層 3 の各々の面積、すなわち、多孔性絶縁層 5 および光電変換層 3 の各々を光電変換層 3 の主面と平行な面に投影したときの投影図の面積を意味する。

20

【0075】

多孔性絶縁層 5 の材料としてはガラスや、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウムなどの伝導帯準位の高い材料が用いられる。また、多孔性絶縁層 5 としては、粒子状の多孔質により構成されるものが例示され、この場合平均粒径は 5 ~ 500 nm であることが好ましく、10 ~ 300 nm であることがより好ましい。

【0076】

(キャリア輸送材料)

図 1 に示す光電変換素子においては、導電層 2 と対極導電層 6 との間の封止材 7 で封止された空間には、キャリア輸送材料 A 1 が充填されており、該キャリア輸送材料 A 1 中に光電変換層 3 が設けられている。すなわち、光電変換層 3 の空孔はキャリア輸送材料 A 1 で満たされている。なお、多孔性の対極導電層 6 に、キャリア輸送材料 A 1 が充填されていてもよい。

30

【0077】

このようなキャリア輸送材料は、イオンを輸送できる導電性材料で構成され、好適な材料として、例えば、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、熔融塩ゲル電解質などが挙げられる。

【0078】

上記液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であればよく、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されない。具体的には、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な熔融塩からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤と熔融塩からなるものが挙げられる。

40

【0079】

酸化還元種としては、例えば、 I^- / I^{3-} 系、 Br^{2-} / Br^{3-} 系、 Fe^{2+} / Fe^{3+} 系、キノン/ヒドロキノン系などが挙げられる。具体的には、ヨウ化リチウム (LiI)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化カリウム (KI)、ヨウ化カルシウム (CaI_2) などの金属ヨウ化物とヨウ素 (I_2) との組み合わせ、テトラエチルアンモニウムアイオダイド (TEAI)、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド (TPAI)、テトラブチルアンモニウムアイオダイド (TBAI)、テトラヘキシルアンモニウムアイオダイド (THAI) などのテトラアルキルアンモニウム塩とヨウ素 (I_2) との組み合わせ、臭

50

化リチウム (LiBr)、臭化ナトリウム (NaBr)、臭化カリウム (KBr)、臭化カルシウム (CaBr₂) などの金属臭化物と臭素 (Br₂) との組み合わせが好ましく、これらの中でも、LiI と I₂ の組み合わせが特に好ましい。

【0080】

また、酸化還元種の溶媒としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、水、非プロトン極性物質などが挙げられる。これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶媒は2種類以上を混合して用いることもできる。

【0081】

固体電解質は、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料であり、太陽電池の電解質として用いることができ、流動性がないものであればよい。具体的には、ポリカルバゾールなどのホール輸送材、テトラニトロフロオルレノンなどの電子輸送材、ポリロールなどの導電性ポリマー、液体電解質を高分子化合物により固体化した高分子電解質、ヨウ化銅、チオシアン酸銅などのp型半導体、熔融塩を含む液体電解質を微粒子により固体化した電解質などが挙げられる。

10

【0082】

上記ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤からなる。電解質とゲル化剤との混合は適宜調製すればよく、電解質としては、上記固体電解質を用いることができる。

【0083】

一方、ゲル化剤としては、例えば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体や架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、シリコーン樹脂類、側鎖に含窒素複素環式化合物の四級塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などが挙げられる。

20

【0084】

熔融塩ゲル電解質は、通常、上記のようなゲル電解質と常温型熔融塩からなる。

常温型熔融塩としては、例えば、ピリジニウム塩類、イミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式化合物の四級アンモニウム塩類などが挙げられる。

【0085】

上記キャリア輸送材料を構成する各電解質には、必要に応じて添加剤を加えてもよい。

このような添加剤としては、t-ブチルピリジン (TBP) などの含窒素芳香族化合物、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド (DMP II)、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド (MPII)、エチルメチルイミダゾールアイオダイド (EMII)、エチルイミダゾールアイオダイド (EII)、ヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド (HMII) などのイミダゾール塩が挙げられる。

30

【0086】

キャリア輸送材料を構成する電解質中の電解質濃度は、0.001~1.5モル/リットルの範囲が好ましく、0.01~0.7モル/リットルの範囲が特に好ましい。ただし、後述する本発明のモジュールにおいて受光面側に触媒層がある場合、入射光が電解液を通して色素が吸着された多孔性半導体層に達し、キャリアが励起される。そのため、受光面側に触媒層があるユニットセルに用いる電解質濃度によっては性能が低下する場合があるので、この点を考慮して電解質濃度を設定するのが好ましい。

40

【0087】

(対極導電層)

本発明において、対極導電層とは、触媒能を有しキャリア輸送材料中の正孔を還元する働きを有する触媒層と、少なくとも電子収集を行ない隣接する光電変換素子と直列接続する働きを有する導電層とを合わせて対極導電層と呼ぶ。また、これらの働きを併せて有する層、すなわち、高い導電性を有する触媒層、あるいは触媒能を有する導電層は、それぞれ単独に対極導電層とすることができる。また、対極導電層とは別に触媒層を更に設ける態様も本発明に含まれる。

【0088】

対極導電層は、例えば、後述のカバー層(ガラス基板など)上に導電層を成膜し、該導

50

電層上に触媒層を成膜することにより、カバー層付き対極導電層として作製することができる。

【0089】

但し、蒸着法により製膜された白金などの触媒層は膜強度が弱いため、多孔性絶縁層5上にこれらの触媒層を形成し、その上に導電層を形成した場合に、導電層が触媒層から剥離する場合がある。そこで、多孔性絶縁層5上に先に導電層を設け、その上に触媒層を形成したものを対極導電層とし、通常の光電変換素子とは積層順序を逆にすることができる。この積層順序により、導電層の触媒層上からの剥離を防止することができる。

【0090】

蒸着法による対極導電層6の製膜では、膜自体が多孔質になるため、色素溶液やキャリア輸送材料が移動可能な孔を改めて形成する必要はない。蒸着法による対極導電層6の形成の場合、孔の直径(以下、「径」ともいう。)は約1nm~20nmとなるが、対極導電層6上に触媒層を形成しても触媒層材料が対極導電層6の孔をとり、多孔性絶縁層5、さらには多孔性半導体(光電変換層3)に到達することがないことを確認している。

10

【0091】

また、触媒層を、白金あるいはカーボンの微粒子分散ペーストから塗布法により形成する場合、微粒子の貫通を抑制するために対極導電層6は緻密であることが必要である。この場合、対極導電層6の孔の形成は、触媒層を積層後に、触媒層と同時に行なえばよい。この場合、好ましい対極導電層6の材料は、インジウム錫複合酸化物(ITO)、フッ素をドーブした酸化錫(FTO)、酸化亜鉛(ZnO)等の金属酸化物、チタン、タングステン、金、銀、銅、ニッケルなどの金属材料などを例示することができ、緻密な膜が形成可能な材料であれば特に限定なく用いることができる。

20

【0092】

上記対極導電層6の膜厚は、薄すぎると抵抗が高くなり、厚すぎるとキャリア輸送材料の移動の妨げとなることに注意して、材料の比抵抗率に応じて適宜選択すればよい。

【0093】

孔の形成は、たとえば、レーザー光照射により対極導電層6の材料を部分的に蒸発させることによって形成される。

【0094】

上記孔の径が0.1 μ m~100 μ mであり、間隔が1 μ m~200 μ mで形成されていることが好ましく、さらに、径が1 μ m~100 μ mであり、間隔が5 μ m~200 μ mで形成されていることがより好ましい。

30

【0095】

<対極導電層を構成する導電層の材料>

対極導電層6の導電層を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、インジウム錫複合酸化物(ITO)、フッ素をドーブした酸化錫(FTO)、酸化亜鉛(ZnO)等の金属酸化物、チタン、タングステン、金、銀、銅、ニッケルなどの金属材料が挙げられる。膜強度を考慮するとチタンが最も好ましい。

【0096】

<対極導電層を構成する触媒層の材料>

対極導電層6の触媒層を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、例えば、白金、カーボンが好ましい。カーボンの形態としては、カーボンブラック、グラファイト、ガラス炭素、アモルファス炭素、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンホイスター、カーボンナノチューブ、フラーレン等が好ましい。

40

【0097】

例えば、白金を用いる場合には、触媒層は、PVC法、スパッタ法、蒸着法、塩化白金酸の熱分解、電着などの公知の方法により形成することができる。その層厚は、例えば、0.5nm~1000nm程度が適当である。

50

【0098】

また、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレンなどのカーボン材料を用いる場合には、任意の溶剤に分散してペースト状にしたカーボンをスクリーン印刷法などにより絶縁層19上に塗布して触媒層を形成することができる。この場合も、層厚は、例えば、0.5nm~1000nmが適当である。

【0099】

(封止材)

本発明の光電変換素子は、公知の光電変換素子と同様に、上記支持体上に形成された積層構造体が封止材7により封止される。封止材7は、電解液の揮発防止と電池内への水などの浸入を防止するために重要である。また、封止材は、支持体に作用する落下物や応力(衝撃)を吸収したり、長期にわたる使用時において支持体に作用するたわみなどを吸収したりするために重要である。

10

【0100】

封止材7を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、例えば、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン系樹脂、ホットメルト樹脂、ガラスフリットなどが好ましく、これらは2種類以上を2層以上にして用いることもできる。酸化還元性電解質の溶剤としてニトリル系溶剤、カーボネート系溶剤を使用する場合には、シリコン樹脂やホットメルト樹脂(例えば、アイオノマー樹脂)、ポリイソブチレン系樹脂、ガラスフリットが特に好ましい。

20

【0101】

<カバー層>

カバー層8は、電解液の揮発と電池内への水などの浸入を防止するために設けられる。

【0102】

カバー層8を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、ほうけい酸ガラス、溶融石英ガラス、結晶石英ガラスなどが挙げられる。特に好ましい材料は、ソーダ石灰フロートガラスである。

【0103】

<光電変換素子モジュール>

図5は、本発明の光電変換素子モジュールの層構成を示す要部の概略断面図である。

30

【0104】

本発明の光電変換素子モジュール20は、少なくとも2つ以上の光電変換素子が直列に接続されてなり、光電変換素子モジュールを構成する少なくとも2つ以上の光電変換素子の中で、少なくとも1つが本発明の光電変換素子であればよい。

【0105】

光電変換素子モジュール20は、図5に示すように、支持体1と該支持体1上の一方の面に形成された導電層2とからなる透明性電極基板11と、上記透明性電極基板11の一方の面(導電層2上)に形成された多孔性半導体により構成される層に色素を吸着させた光電変換層4、多孔性絶縁層5、対極導電層6、任意で設けられる触媒層(図示せず)が上記の順に体積される積層体と、上記積層体の外周に形成される封止材7と、上記触媒層と所定の距離だけ離されて対向配置され、上記封止材7に支持されるカバー層8と、上記封止材7の内側の上記導電層2と上記カバー層8との間に挟持され、上記封止材7により担持されるキャリア輸送層A1とを有する光電変換素子を含む。このうち少なくとも1つの光電変換素子には、上記導電膜4が形成される光電変換素子10である。また、図5に示すように、光電変換素子モジュールに含まれる全ての光電変換素子が本発明の構成を備えるものであってもよい。

40

【0106】

また、隣接する光電変換素子同士は、一方の光電変換素子の触媒層または対極導電層と、他方の太陽電池の導電層とが電氣的に接続されていることを特徴とする。

50

【実施例】

【0107】

本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明する。ただし、これらの実施例および比較例により本発明が限定されるものではない。以下の実施例および比較例において、各層の厚みは段差計（（株）東京精密製 E - V S - S 2 8 A ）により測定した。

【0108】

（実施例1）

図1に示す光電変換素子の作製を行った。まず、ガラスからなる支持体上にフッ素がドーパされた酸化錫（FTO）からなる導電層が成膜された、30mm×30mm×厚さ1.0mmの透明電極基板（日本板硝子株式会社製、SnO₂膜付ガラス）を用意した。

10

【0109】

次に、該透明電極基板の導電層側の表面上に、5mm×5mmの多孔性半導体層のパターンを有するスクリーン版とスクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型番：LS-150）を用いて、市販の酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：D/SP）を塗布し、室温で1時間レベリングを行なった。その後、得られた塗膜を80℃に設定したオープンで20分間乾燥し、さらに500℃に設定した焼成炉（株式会社デンケン製、型番：KDF-P-100）を用いて空气中で60分間焼成した。この塗布、乾燥および焼成工程を経て、層厚6μm程度の多孔性半導体層を得た。さらに、蒸着膜の厚さを10nmと設定して、上記多孔性半導体層上に蒸着法によりプラチナで構成される導電膜を形成した。

20

【0110】

次いで、予め調製しておいた色素吸着用溶液に上記の積層体を含む支持体を室温で100時間浸漬し、その後、上記積層体を含む支持体をエタノールで洗浄し、約60℃で約5分間乾燥させて、多孔性半導体により構成される層に色素を吸着させて光電変換層3を形成した。

【0111】

上記色素吸着用溶液は、上記式(2)の色素（Solaronix社製、商品名：Ruthenium 535-bisTBA）を体積比1：1のアセトニトリルとt-ブタノールの混合溶剤に溶解させて調製した濃度4×10⁻⁴モル/リットルの溶液である。

【0112】

次いで、カバー層付き導電層として上記透明電極基板（日本板硝子株式会社製、SnO₂膜付ガラス）をもう1枚用意し、触媒層として、SnO₂膜（導電層）の表面を覆うように白金をスパッタ法により厚み約7nmとなるよう成膜した。

30

【0113】

積層構造体が形成された基板（支持体）と、触媒層が成膜された基板（カバー層付き対極電導層）とを、積層体の周囲を囲う形に切り出した熱融着フィルム（デュボン社製、ハイミラン1855）を用いて貼り合せ、約100℃に設定したオープンで10分間加熱することによりこれらを圧着した。

【0114】

次いで、支持体であるガラス基板に予め設けてあった電解液注入用孔から電解液を注入して、紫外線硬化樹脂（スリーボンド社製、型番：31X-101）を用いて電解液注入用孔を封止して、キャリア輸送材料を充填させて光電変換素子（単セル）を得た。

40

【0115】

上記電解液は、溶剤であるアセトニトリルに、酸化還元種としてLiI（アルドリッチ社製）を濃度0.1モル/リットル、I₂（キシダ化学社製）を濃度0.01モル/リットルになるように、さらに添加剤としてt-ブチルピリジン（アルドリッチ社製）を濃度0.5モル/リットル、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド（四国化成工業社製）を濃度0.6モル/リットルになるように添加し、溶解させたものである。

【0116】

（実施例2）

50

実施例 1 において多孔性半導体層を形成した後、カーボンで構成される導電膜を形成した以外は、実施例 1 と同様の方法により光電変換素子を作製した。

【 0 1 1 7 】

(実施例 3)

実施例 1 において多孔性半導体層を形成した後、チタンで構成される導電膜を形成した以外は、実施例 1 と同様の方法により光電変換素子を作製した。

【 0 1 1 8 】

(実施例 4)

実施例 1 において、導電膜形成までは実施例 1 と同様に作製し、その後は以下の手順に従って、モノリシック型の光電変換素子を作製した。

【 0 1 1 9 】

< 多孔性絶縁層の形成 >

酸化ジルコニウムの微粒子 (粒径 1 0 0 n m 、シーアイ化成株式会社製) をテルピネオールに分散させ、さらにエチルセルロースを混合してペーストを調製した。酸化ジルコニウム微粒子とテルピネオールとエチルセルロースの重量比は、6 5 : 3 0 : 5 である。7 m m × 7 m m の開口部が並ぶスクリーン版を用意し、スクリーン印刷機 (ニューロング精密工業株式会社製、型式 : L S - 3 4 T V A) を用いて、前記導電膜上へ塗布し、室温で 1 時間レベリングを行った。

【 0 1 2 0 】

次いで、得られた塗膜を 8 0 ° C で 2 0 分間予備乾燥し、4 5 0 ° C で 1 時間焼成して多孔性絶縁層 (酸化ジルコニウム膜) 4 を形成した。多孔性絶縁層 4 の膜厚は 5 μ m であった。

【 0 1 2 1 】

< 触媒層の形成 >

前記導電性ガラス基板上に、5 m m × 5 m m の開口部が並ぶメタルマスクを用意し、膜厚が 5 0 n m となる設定条件で白金を電子ビーム蒸着器 e i - 5 (アルバック株式会社製) で蒸着速度 5 ° / S で成膜した。

【 0 1 2 2 】

< 第 2 導電層の形成 >

6 m m × 1 2 m m の開口部が並ぶメタルマスクを用意し、多孔性絶縁層 4 上にチタンを電子ビーム蒸着器 e i - 5 (アルバック株式会社製) を用いて蒸着速度 5 ° / S で成膜して膜厚約 5 0 0 n m の第 2 導電層を形成した。

【 0 1 2 3 】

< 増感色素の吸着 >

増感色素 (S o l a r o n i x 社製、商品名 : R u t h e n i u m 5 3 5 - b i s T B A) を、濃度 4×10^{-4} モル / リットルになるように、体積比 1 : 1 のアセトニトリル (A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 製) と t - ブチルアルコール (A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 製) の混合溶剤に溶解させて色素吸着用溶液を得た。

【 0 1 2 4 】

前記工程を経て得られた積層体を色素吸着用溶液に 4 0 ° C の温度条件で 2 0 時間浸漬し、増感色素を多孔質半導体層 6 に吸着させた。その後、積層体をエタノール (A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 製) で洗浄し、約 8 0 ° C で約 1 0 分間乾燥させた。

【 0 1 2 5 】

< 電解質の調製 >

溶剤としてのアセトニトリルに、酸化還元種として L i I (A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 製) が濃度 0 . 1 モル / リットル、I₂ (東京化成工業株式会社製) が濃度 0 . 0 1 モル / リットルとなるように、さらに添加剤として t - ブチルピリジン (T B P 、 A l d r i c h C h e m i c a l C o m p a n y 製) が濃度 0 . 5 モ

10

20

30

40

50

ル/リットル、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド（DMP I I、四国化成工業株式会社製）が濃度 0.6 モル/リットルとなるように添加し、溶解させて電解質を調製した。

【0126】

< 封止部の形成および電解質の注入 >

前記導電層 2 上における光電変換素子形成周囲部に、紫外線硬化材（スリーボンド社製、型番：31X-101）を塗布し、別途用意した 8mm x 8mm x 厚さ 1.0mm のカバーガラスと基板 1 とを貼り合せた。カバーガラスには予め電解質注入用孔を設けておいた。次いで、紫外線照射ランプ（EFD社製、商品名：Novacure）を用いて塗布部分に紫外線を照射して紫外線硬化材を硬化させて封止部 8 を形成すると共に、2 枚の基板 1、7 を固定した。

10

【0127】

次いで、基板 1 の電解質注入用孔から電解質を注入し、電解質注入用孔を樹脂にて封止することにより、モノリシック型の光電変換素子を完成した。

【0128】

（実施例 5）

実施例 4 において、導電膜を多孔性絶縁層内に形成する以外は、実施例 4 と同様にしてモノリシック型の光電変換素子を完成した。

【0129】

（比較例 1）

実施例 1 において多孔性半導体層を形成した後、導電膜の形成を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様の方法により光電変換素子を作製した。

20

【0130】

< 耐久性試験 >

実施例 1、2 および比較例 1 で得られた光電変換素子に対して、JIS C8938 試験に記されている熱ストレスをかける耐久試験を行った。光電変換素子を作製後、作製直後のセル性能と、85 の温度下に 1000 時間放置した後のセル性能を測定した。

【0131】

< 変換効率の測定 >

実施例 1 ~ 4 および比較例 1 で得られた光電変換素子に、集電電極部として Ag ペースト（藤倉化成株式会社製、商品名：ドータイト）を公知の方法により塗布した。次いで、光電変換素子の受光面に、開口部の面積が 0.22 cm² である黒色のマスクを設置して、この光電変換素子に 1 kW/m² の強度の光（AM1.5 ソーラーシミュレータ）を照射して、変換効率を測定した。

30

【0132】

変換効率の測定は、上記耐久性試験の前後で行った。耐久性試験前に測定した変換行為率に対する耐久性試験後に測定した変換効率の比率（耐久性試験前後での変換効率の保持率）を、表 1 に示す。

【0133】

【表 1】

40

	導電膜材料	耐熱試験前後の変換効率の保持率 (%)
実施例 1	白金	81.1
実施例 2	カーボン	75.3
実施例 3	チタン	82.3
実施例 4	白金	71.3
実施例 5	白金	70.3
比較例 1	—	49.9

50

【0134】

表1に示す結果から明らかなように、本発明の構成要件を満たす実施例1～4の光電変換素子は、従来の光電変換素子である比較例1に比べて、熱ストレスに対する、変換効率の保持率が優れたものであることが分かる。

【0135】

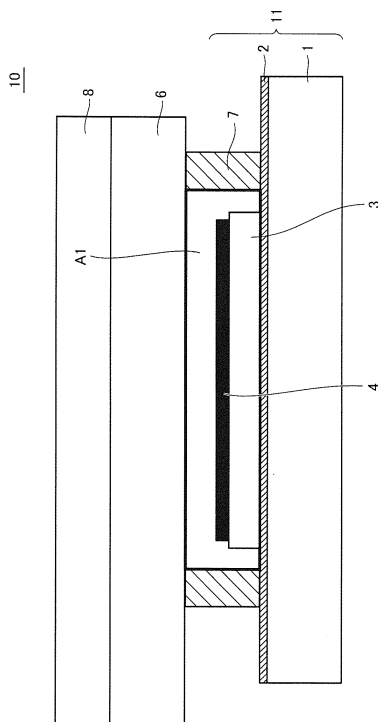
今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

【符号の説明】

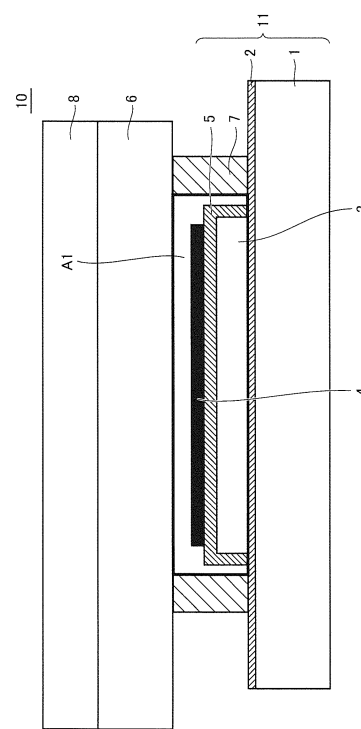
【0136】

1 支持体、2 導電層、3 光電変換層、4 導電膜、5, 9 多孔性絶縁層、6 対極導電層、7、12 封止材、8、カバー層、A1 キャリア輸送材料、10 光電変換素子、11 透明電極基板、20 光電変換素子モジュール

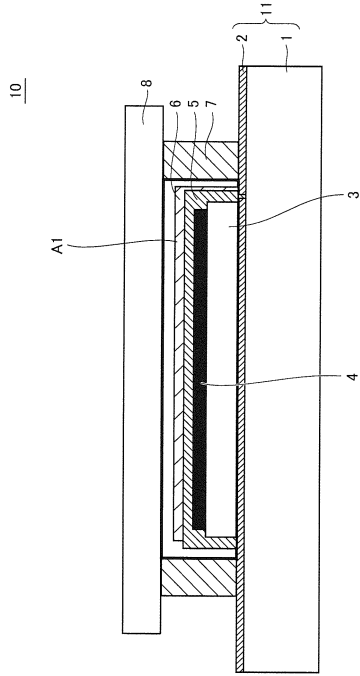
【図1】



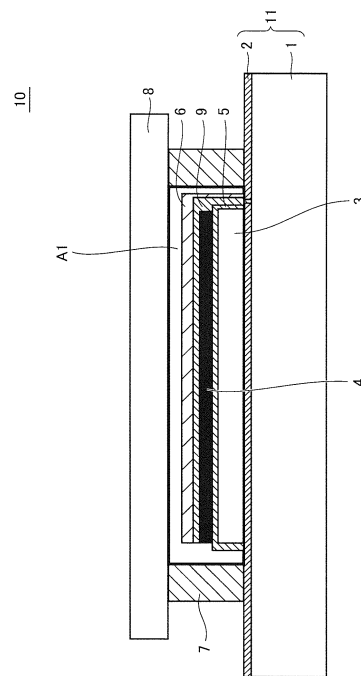
【図2】



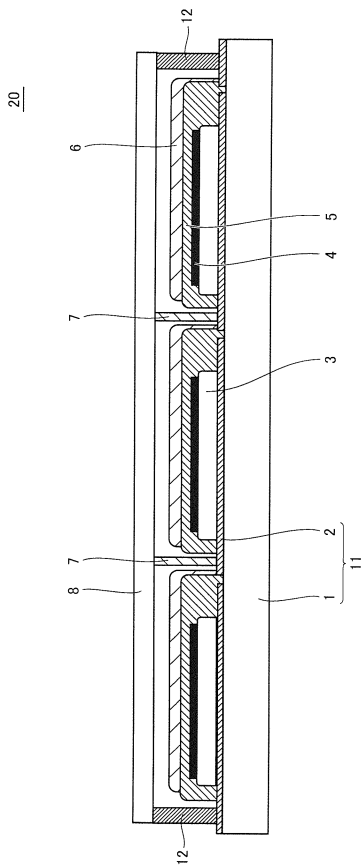
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 山中 良亮
大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 シャープ株式会社内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開2005-317453(JP,A)
特開2000-243465(JP,A)
特開2004-039471(JP,A)
特開2007-200559(JP,A)
特開2003-187883(JP,A)
特開2010-021091(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01G 9/20
H01M 14/00