

(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2013-251229

(P2013-251229A)

(43) 公開日 平成25年12月12日(2013.12.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 1 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2012-127128 (P2012-127128)
 (22) 出願日 平成24年6月4日(2012.6.4)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成23年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構最先端研究支援プログラム(低炭素社会実現に資する有機系太陽電池の開発、低コスト色素増感太陽電池の製造と発電実証試験)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)

(71) 出願人 000005049
 シャープ株式会社
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 (74) 代理人 110001195
 特許業務法人深見特許事務所
 (72) 発明者 千葉 恭男
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
 シャープ株式会社内
 (72) 発明者 山中 良亮
 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22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22番22号
 シャープ株式会社内

最終頁に続く

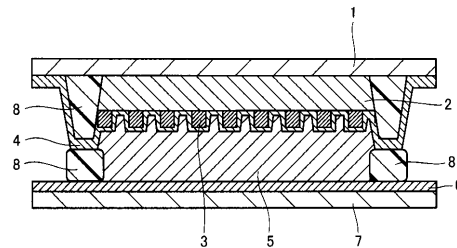
(54) 【発明の名称】 光電変換素子および色素増感太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 低コスト化および短絡電流密度の向上が期待できる光電変換素子の提供。

【解決手段】 光電変換素子では、透光性支持体の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層と、透光性支持体に支持され光電変換層の一部に接する集電電極と、電荷輸送層と、対極とが順に設けられている。光電変換層と集電電極との間には、反射層が設けられている。反射層は、光電変換層のうち集電電極が接している部分以外の部分の少なくとも一部に接しているとともに、集電電極に覆われている。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性支持体の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層と、前記透光性支持体に支持され前記光電変換層の一部に接する集電電極と、電荷輸送層と、対極とが順に設けられた光電変換素子であって、

前記光電変換層と前記集電電極の間には、反射層が設けられており、

前記反射層は、前記光電変換層のうち前記集電電極が接している部分以外の部分の少なくとも一部に接しているとともに、前記集電電極に覆われている光電変換素子。

【請求項 2】

前記光電変換層と前記電荷輸送層との間に位置する集電電極の厚さは、前記反射層の厚さよりも薄い請求項 1 に記載の光電変換素子。

10

【請求項 3】

前記反射層は、前記多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径よりも大きな平均粒径を有する粒子を含む請求項 1 または 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

前記反射層と前記多孔性半導体層とは、化合物半導体材料からなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光電変換素子。

【請求項 5】

前記光電変換層は、前記多孔性半導体層と、前記多孔性半導体層内に設けられた光増感剤およびキャリア輸送材料とを含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の光電変換素子。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の光電変換素子を備えた色素増感太陽電池。

【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色素増感太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光エネルギーを電力エネルギーに変換する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などが実用化されている。しかし、前者の太陽電池には、シリコン基板の製造コストが高いという問題がある。後者の薄膜シリコン太陽電池には、多種の半導体製造用ガスおよび複雑な装置などを用いて製造す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も、光電変換の高効率化による発電出力当たりのコストを低減する努力が続けられているが、上記の問題を解決するには至っていない。

30

【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光電変換素子を含む太陽電池が提案されている（たとえば、特許文献 1）。特許文献 1 に記載の光電変換素子では、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層と電解液とが 2 枚のガラス基板により挟持されており、上記の 2 枚のガラス基板の表面にはそれぞれ第 1 電極および第 2 電極が形成されている。

40

【0004】

第 1 電極側から光を照射すると、光電変換層に電子が発生し、発生した電子が一方の第 1 電極から外部電気回路を通して対向する第 2 電極に移動する。移動した電子は、電解質中のイオンに運ばれて光電変換層に戻る。このような一連の電子の移動により、電気エネルギーを取り出すことができる。しかしながら、光電変換素子では透明導電膜付きガラス板を使用しているため、色素増感太陽電池全体のコストが透明導電膜のコストに影響され、更なる低コスト化が限界になりつつある。

【0005】

そのような中、従来の色素増感太陽電池に対する新しいセル形状の太陽電池として、特

50

許文献 2 に記載の光電変換素子を含む太陽電池が提案されている。特許文献 2 に記載の光電変換素子では、光入射側の透明導電膜は使用されておらず、色素が担持された多孔性半導体層の上に集電電極が形成されており、この集電電極から電子が取り出される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 01 - 220380 号公報

【特許文献 2】特開 2001 - 283941 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

特許文献 2 に記載の光電変換素子では、透明導電膜を使用していないため、低コスト化が期待される。また、透明導電膜による光の吸収ロスがなくなるため、光入射側からの光の透過率が高くなり、よって、電流が向上すると期待されていた。しかし、透明導電膜を使用していない光電変換素子では、透明導電膜を使用している光電変換素子に比べて短絡電流密度 (J_{sc}) が低いことが課題となっている。

【0008】

本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低コスト化が期待でき、且つ短絡電流密度が向上した光電変換素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0009】

本発明者らは、透明導電膜を使用しない高効率な光電変換素子の実現のために鋭意検討したところ、集電電極と光電変換層との界面の一部に反射層を設ければ光電変換素子の短絡電流密度が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

具体的には、本発明の光電変換素子では、透光性支持体の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層と、透光性支持体に支持され光電変換層の一部に接する集電電極と、電荷輸送層と、対極とが順に設けられている。光電変換層と集電電極の間には、反射層が設けられている。反射層は、光電変換層のうち集電電極が接している部分以外の部分の少なくとも一部に接しているとともに、集電電極に覆われている。

30

【0011】

光電変換層と電荷輸送層との間に位置する集電電極の厚さは、反射層の厚さよりも薄いことが好ましい。

【0012】

反射層は、多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径よりも大きな平均粒径を有する粒子を含むことが好ましい。

【0013】

反射層と多孔性半導体層とは、化合物半導体材料からなることが好ましい。ここで、化合物半導体材料とは、複数種の元素が互いに結合されてなる半導体材料を意味する。

【0014】

光電変換層は、多孔性半導体層と、多孔性半導体層内に設けられた光増感剤およびキャリア輸送材料とを含むことが好ましい。

40

【0015】

本発明の色素増感太陽電池は、本発明の光電変換素子を備えている。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る光電変換素子によれば、低コスト化が期待でき、短絡電流密度の向上が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

50

【図 1】本発明の光電変換素子の構成の一例を示す断面図である。

【図 2】従来 of 光電変換素子の構成の一例を示す断面図である。

【図 3】本発明の光電変換素子における反射層の構成の一例を示す平面図である。

【図 4】本発明の光電変換素子における反射層の構成の別の一例を示す平面図である。

【図 5】本発明の光電変換素子における反射層の構成のまた別の一例を示す平面図である。

【図 6】実施例 1 の反射層の構成を示す平面図である。

【図 7】(a) ~ (b) は、実施例 3 の反射層を形成する方法を示す平面図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

10

以下、本発明の光電変換素子について図面を用いて説明する。なお、本発明の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものである。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜に変更されており、実際の寸法関係を表わすものではない。

【0019】

< 光電変換素子 >

図 1 は、本発明に係る光電変換素子の構成の一例を示す断面図である。図 1 に示す光電変換素子では、透光性支持体 1 の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層 2 と、透光性支持体 1 に支持され光電変換層 2 の一部に接する集電電極 4 と、電荷輸送層 5 と、対極 6 と、対極支持体 7 とが順に設けられている。また、図 1 に示す光電変換素子では、光電変換層 2 および電荷輸送層 5 は封止部 8 により封止されていることが好ましい。このように、図 1 に示す光電変換素子には透明導電膜が設けられていないので、光電変換素子の製造コストの低減を図ることができる。

20

【0020】

図 1 に示す光電変換素子では、透光性支持体 1 を受光面としたときには、光は透光性支持体 1 を透過して光電変換層 2 に入射され、光電変換層 2 で電子が生成される。生成された電子は、集電電極 4 を介して光電変換素子の外部へ取り出され、外部電気回路を通过对極 6 へ移動する。対極 6 へ移動した電子は、電荷輸送層 5 内および集電電極 4 内を移動して、光電変換層 2 へ戻る。

【0021】

30

一方、対極支持体 7 を受光面としたときには、光は対極支持体 7、対極 6、電荷輸送層 5 および集電電極 4 を透過して光電変換層 2 に入射され、光電変換層 2 で電子が生成される。生成された電子は、集電電極 4 を介して光電変換素子の外部へ取り出され、外部電気回路を通过对極 6 へ移動する。対極 6 へ移動した電子は、電荷輸送層 5 内および集電電極 4 内を移動して、光電変換層 2 へ戻る。この場合、対極 6 および集電電極 4 は透光性材料からなることが好ましい。また、対極 6 および集電電極 4 が透光性に優れない場合には、透光性支持体 1 の裏面（図 1 では透光性支持体 1 の上面）に反射用ミラーなどを設けることにより、透光性支持体 1 の裏面から光を集めて発電させることができる。

【0022】

図 1 に示す光電変換素子では、光電変換層 2 と集電電極 4 との間には、反射層 3 が設けられている。反射層 3 は、光電変換層 2 のうち集電電極 4 が接している部分以外の部分の少なくとも一部に接しているとともに、集電電極 4 に覆われている。このように集電電極 4 は反射層 3 だけでなく光電変換層 2 にも接しているので、短絡電流密度を増加させることができる。

40

【0023】

詳細には、本発明者らは、図 2 に示す光電変換素子において内部短絡成分が増加する理由および短絡電流密度が低下する理由を鋭意検討したところ、次に示すことが分かった。ここで、図 2 は、従来 of 光電変換素子の構成の一例を示す断面図である。

【0024】

図 2 に示す光電変換素子では、反射層 2 3 は、光電変換層 2 と集電電極 2 4 との間に層

50

状に一樣に形成されている。ここで、反射層 2 3 には、電子が流れにくい。そのため、図 2 に示す光電変換素子では、電子は光電変換層 2 と集電電極 2 4 との間を移動し難いので、光電変換素子の内部抵抗成分が増加する。これにより、短絡電流密度が低下する。

【0025】

しかし、図 1 に示す光電変換素子では、上述のように、集電電極 4 は反射層 3 だけでなく光電変換層 2 にも接している。よって、図 1 に示す光電変換素子では、図 2 に示す光電変換素子に比べて、光電変換層 2 で生成した電子が光電変換層 2 から集電電極 4 へ速やかに移動するので、光電変換素子の短絡電流密度が増加する。

【0026】

また、図 1 に示す光電変換素子では、反射層 3 は、光電変換層 2 と集電電極 4 との間
10 間隔をあけて設けられている。そのため、図 1 に示す光電変換素子では、反射層 3 を挟むことなく光電変換層 2 と集電電極 4 とが接触する箇所が存在するため、光電変換層 2 で生成した電子が光電変換層 2 から集電電極 4 へ移動し易くなる。これにより、光電変換素子の内部抵抗成分の増加が抑制され、光電変換素子の短絡電流密度がさらに増加する。

【0027】

さらに、反射層 3 は、反射層 3 に入射された光を散乱させて光電変換層 2 へ入射させるという機能を有する。そのため、図 1 に示す光電変換素子では、反射層 3 で散乱した光が光電変換層 2 へ再吸収される。これにより、光電変換層 2 で生成される電子数は、反射層
20 が設けられていない場合に比べて、多くなる。そして、集電電極 4 が光電変換層 2 にも接しているため、より多くの電子を速やかに集電電極 4 へ移動させることができる。したがって、光電変換素子の短絡電流密度のさらなる増加を図ることができる。以下では、本発明に係る光電変換素子の構成部材をそれぞれ説明する。

【0028】

<透光性支持体>

透光性支持体 1 を構成する材料は、一般に光電変換素子の支持体に使用可能な材料であり且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。しかし、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、透光性支持体 1 は、光透過性を有する材料からなることが好ましく、たとえば、ソーダガラス、熔融石英ガラス、または結晶石英ガラスなどのガラス基板であっても良いし、耐熱性樹脂材料からなる可撓性フィルム
30 であっても良い。ただし、透光性支持体 1 は、受光面として使用される場合であっても、少なくとも後述の光増感剤に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過する（当該光の透過率がたとえば 80% 以上、好ましくは 90% 以上）ものであれば良く、必ずしも全ての波長の光に対して透過性を有する必要はない。

【0029】

可撓性フィルム（以下、「フィルム」という）を構成する材料としては、たと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、またはテフロン（登録商標）などが挙げられる。

【0030】

加熱を伴って透光性支持体 1 の上に他の層を形成する場合、たとえば 250 程度の加熱を伴って透光性支持体 1 の上に多孔性半導体層を形成する場合には、上記の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）を用いることが特に好ましい。

【0031】

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、透光性支持体 1 を利用できる。すなわち、金属加工部品とねじとを用いて、ガラス基板などからなる透光性支持体 1 の周辺部を他の支持体に容易に取り付けることができる。

【0032】

透光性支持体 1 の厚さは特に限定されず、たとえば 0.2 ~ 5 mm 程度であることが好
50

ましい。

【0033】

<光電変換層>

光電変換層2は、多孔性半導体層を有する。この多孔性半導体層内には、光増感剤とキャリア輸送材料とが設けられていることが好ましい。以下、それぞれを順に説明する。

【0034】

- 多孔性半導体層 -

本発明では、多孔性半導体層は、半導体材料から構成される。ここで、多孔性とは、比表面積が $0.5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることをいい、空孔率が20%以上であることを言う。このような比表面積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、多孔性半導体層の質量、および半導体微粒子の密度から計算によって求められる。多孔性半導体層は、 $0.5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有することにより、多くの光増感剤を吸着でき、よって太陽光を効率良く吸収できる。また、多孔性半導体層の空孔率を20%以上とすることにより、キャリア輸送材料の十分な拡散が可能となり、電子を光電変換層2にスムーズに戻すことができる。

10

【0035】

多孔性半導体層を構成する材料は、一般に光電変換素子に使用可能な材料であり且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。このような材料は、たとえば、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、チタン酸バリウム、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(CuInS_2)、 CuAlO_2 、または SrCu_2O_2 などの化合物半導体材料であることが好ましい。多孔性半導体層を構成する材料としては、上記列挙された材料のうちの一つを単独で用いても良いし、上記列挙された材料のうち2つ以上の組み合わせで用いても良い。光電変換効率、安定性および安全性の観点から、多孔性半導体層を構成する材料としては酸化チタンを用いることが好ましい。

20

【0036】

本発明において、多孔性半導体層を構成する材料として酸化チタンを用いる場合、用いる酸化チタンは、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、またはオルソチタン酸などの各種の狭義の酸化チタンであっても良いし、水酸化チタンであっても良いし、含水酸化チタンであっても良い。これらの酸化チタンを単独で用いても良いし、混合して用いても良い。アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンについては、製法または熱履歴によりどちらの形態にもなり得るが、アナターゼ型酸化チタンが一般的である。光増感剤の吸着の容易性という観点からは、多孔性半導体層を構成する材料としては、アナターゼ型酸化チタンの含有率の高いものを用いることが好ましく、アナターゼ型酸化チタンの含有率が80%以上であるものを用いることがより好ましい。酸化チタンの製造方法は、特に限定されず、気相法、または液相法(水熱合成法もしくは硫酸法)などの各種文献に記載されている公知の方法であれば良く、デグサ(Degussa)社が開発した、塩化物を高温加水分解により得る方法であっても良い。

30

【0037】

多孔性半導体層の形態としては、単結晶または多結晶のいずれでもよい。しかし、安定性、結晶成長の困難さ、および製造コストなどの点では、多孔性半導体層は、多結晶焼結体であることが好ましく、微粉末(ナノスケールからマイクロスケール)からなる多結晶焼結体であることが特に好ましい。

40

【0038】

多孔性半導体層は、大きさが同一の化合物半導体材料からなる粒子を用いて構成されても良いし、大きさが互いに異なる化合物半導体材料からなる粒子を用いて構成されても良い。相対的に大きな粒子は、入射光を散乱させるため、光捕捉率の向上に寄与すると考えられる。相対的に小さな粒子を用いれば光増感剤の吸着点が多くになるので、相対的に小さな粒子は光増感剤の吸着量の向上に寄与すると考えられる。

【0039】

50

相対的に大きな粒子の平均粒径は、相対的に小さな粒子の平均粒径に対して10倍以上であることが好ましい。たとえば、相対的に大きな粒子の平均粒径は100~500nmであることが好ましく、相対的に小さな粒子の平均粒径は5nm~50nmであることが好ましい。大きさが互いに異なる粒子は、同一の材料からなっても良いし、異なる材料からなっても良い。大きさが互いに異なる粒子が異なる材料からなる場合、相対的に小さな粒子を吸着作用の強い材料で構成することが好ましい。なお、上記平均粒径は、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)を用いて算出されても良いし、走査型電子顕微鏡(SEM)で直接観察を行うことにより求められても良い。

【0040】

多孔性半導体層の厚さは、特に限定されず、たとえば0.1~100μm程度が適当である。また、多孔性半導体層には光増感剤が吸着されるため、多孔性半導体層の表面積は大きいことが好ましく、たとえば多孔性半導体層のBET比表面積は10~200m²/g程度であることが好ましい。

10

【0041】

- 多孔性半導体層の形成方法 -

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。たとえば、上記いずれかの化合物半導体材料からなる粒子を含有する懸濁液を透光性支持体1の上に塗布してから乾燥および焼成の少なくとも一方を行うという方法が挙げられる。

【0042】

この方法では、まず、上記いずれかの化合物半導体材料からなる微粒子を適当な溶剤に懸濁して、懸濁液を得る。このような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、イソプロピルアルコール/トルエンなどのアルコール系混合溶剤、または水などが挙げられる。また、このような懸濁液の代わりに市販の酸化チタンペースト(たとえば、Solaronix社製、Ti-nanoxide、T、D、T/SP、D/SP、R/SP)を用いても良い。

20

【0043】

次いで、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、またはスクリーン印刷法など公知の方法により、得られた懸濁液を透光性支持体1の上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行って多孔性半導体層を形成する。

30

【0044】

乾燥および焼成に必要な温度、時間、ならびに雰囲気などは、それぞれ、多孔性半導体層を構成することとなる材料の種類に応じて適宜設定することが好ましい。たとえば、雰囲気としては大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下が挙げられ、温度および時間としては50~800程度の範囲で10秒~12時間程度が挙げられる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行なっても良いし、温度を変化させて2回以上行っても良い。

【0045】

多孔性半導体層が複数層で構成されている場合、互いに異なる材料からなる粒子を含む懸濁液を調製することが好ましく、調製した懸濁液の塗布と、乾燥および焼成の少なくとも一方とを2回以上繰り返し行なうことが好ましい。

40

【0046】

多孔性半導体層を形成した後、多孔性半導体層を構成する材料からなる微粒子同士の電氣的接続の向上、多孔性半導体層の表面積の増加、および多孔性半導体層を構成する材料からなる微粒子の欠陥準位の低減を目的として、多孔性半導体層を所定の液体で処理しても良い。多孔性半導体層を処理する方法は多孔性半導体層を構成する材料などに依存するため一概に言えないが、多孔性半導体層が酸化チタンからなる場合には四塩化チタン水溶液などで酸化チタン膜を表面処理することが好ましい。

【0047】

- 光増感剤 -

50

多孔性半導体層に吸着されて光増感剤として機能する増感色素としては、特に限定されないが、可視光領域および赤外光領域の少なくとも一方の領域の光を吸収可能な種々の有機色素であっても良いし、可視光領域および赤外光領域の少なくとも一方の領域の光を吸収可能な種々の金属錯体色素であっても良い。これらの色素を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

【0048】

有機色素としては、たとえば、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、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、またはナフトロシアニン系色素などが挙げられる。有機色素の吸光係数は、一般に、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。

10

【0049】

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、またはRhなどの金属原子に配位子が配位結合した形態のものが挙げられる。金属錯体色素は、たとえば、ポルフィリン系色素、フトロシアニン系色素、またはナフトロシアニン系色素であることが好ましく、これらの中でもフトロシアニン系色素またはルテニウム系色素であることがより好ましく、ルテニウム系金属錯体色素であることがさらに好ましい。

20

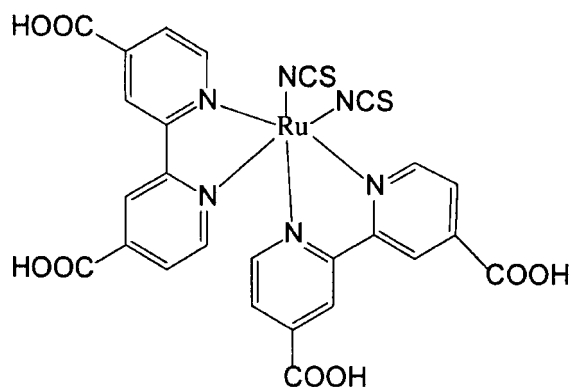
【0050】

金属錯体色素は、化学式(1)~(3)で表されるルテニウム系金属錯体色素であることが特に好ましい。市販のルテニウム系金属錯体色素として、たとえば、Solaronix社製の商品名Ruthenium535色素、Ruthenium535-bisTBA色素、またはRuthenium620-1H3TBA色素などが挙げられる。

【0051】

【化1】

化学式(1)



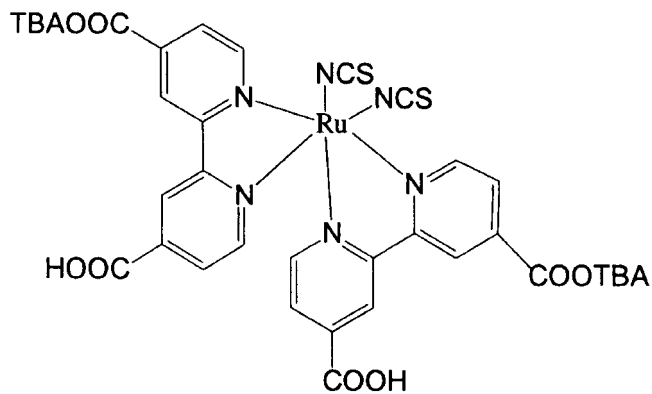
30

40

【0052】

【化2】

化学式(2)

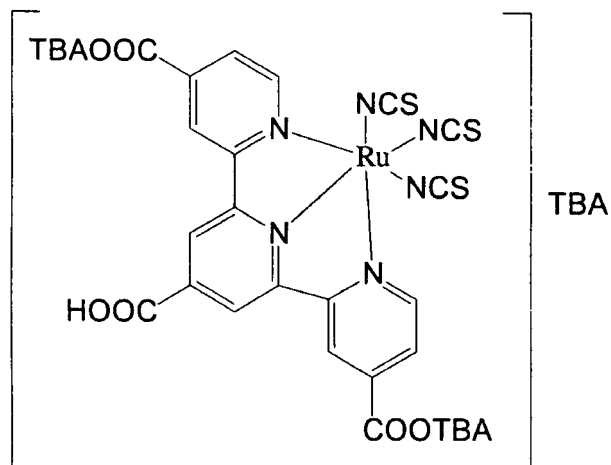


10

【0053】

【化3】

化学式(3)



20

30

【0054】

また、多孔性半導体層に増感色素を強固に吸着させるためには、増感色素が分子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、またはホスホニル基などのインターロック基を有することが好ましい。一般に、インターロック基は、増感色素が多孔性半導体層に固定される際に増感色素と多孔性半導体層との間に存在し、増感色素の励起状態と多孔性半導体層を構成する半導体材料の伝導帯との間の電子の移動を容易にする電氣的結合を提供する。

40

【0055】

このような増感色素の吸着量は、 $1 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 以上 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $5 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 以上 $5 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ であることがより好ましい。光増感剤の吸着量が $1 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 未満であれば、光電変換効率の低下を招くおそれがある。一方、光増感剤の吸着量が $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ を超えると、開放電圧が低下するという不具合を招くことがある。

【0056】

- 色素吸着法 -

50

多孔性半導体層に増感色素を吸着させる方法としては、たとえば増感色素を溶解した溶液（以下では「色素吸着用溶液」と記す）に多孔性半導体層を浸漬させるという方法が代表的なものとして挙げられる。このとき、色素吸着用溶液が加熱されていれば、色素吸着用溶液を多孔性半導体層の微細孔の奥部まで浸透させるという効果を得ることができる。

【0057】

増感色素を溶解させる溶剤としては、たとえばアルコール、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、またはジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は、通常、精製されたものであることが好ましく、2種類以上を混合して用いることができる。色素吸着用溶液中の増感色素の濃度は、使用する増感色素の種類、溶媒の種類、および色素吸着工程などの条件に応じて適宜設定でき、たとえば 1×10^{-5} モル/リットル以上であることが好ましい。増感色素の溶解性を向上させるためには、加熱しながら色素吸着用溶液を調製することが好ましい。

10

【0058】

- キャリア輸送材料 -

キャリア輸送材料は、下記<電荷輸送層>で示すように、イオンを輸送可能な導電性材料であることが好ましく、たとえば液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、または熔融塩ゲル電解質などであることが好ましい。多孔性半導体層に含まれるキャリア輸送材料は、電荷輸送層5を構成する材料と同じであっても良いし、電荷輸送層5を構成する材料とは異なっても良い。

20

【0059】

キャリア輸送材料を多孔性半導体層内に設ける方法は、特に限定されない。たとえば、キャリア輸送材料を含む溶液に多孔性半導体層を浸漬させても良い。封止部8を用いて対極支持体7を集電電極4に貼り合わせてから、キャリア輸送材料を光電変換層2内に注入しても良い。多孔性半導体層に含まれるキャリア輸送材料が電荷輸送層5を構成する材料と同じ場合には、キャリア輸送材料を所定の位置に注入することにより、電荷輸送層5が形成されると同時にキャリア輸送材料が多孔性半導体層に包含されるという方法をとることができる。

【0060】

<反射層>

反射層3を構成する材料は、一般に光電変換素子に使用可能な材料であり且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ず、多孔性半導体層を構成する材料として列挙した材料であることが好ましい。つまり、反射層3を構成する材料は、このような材料は、たとえば、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、チタン酸バリウム、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（ $CuInS_2$ ）、 $CuAlO_2$ 、または $SrCu_2O_2$ などの化合物半導体材料であることが好ましい。反射層3を構成する材料としては、上記列挙された材料のうちの一つを単独で用いても良いし、上記列挙された材料のうち2つ以上の組み合わせで用いても良い。光電変換効率、安定性および安全性の観点から、反射層3を構成する材料としては酸化チタンを用いることが好ましい。

30

【0061】

本発明において、反射層3を構成する材料として酸化チタンを用いる場合、用いる酸化チタンは、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、またはオルソチタン酸などの各種の狭義の酸化チタンであっても良いし、水酸化チタンであっても良いし、含水酸化チタンであっても良い。これらの酸化チタンを単独で用いても良いし、混合して用いても良い。アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンについては、製法または熱履歴によりどちらの形態にもなり得るが、アナターゼ型酸化チタンが一般的である。酸化チタンの製造方法は、特に限定されず、気相法、または液相法（水熱合成法もしくは硫酸法）などの各種文献に記載されている公知の方法であれば良く、デグサ（Degussa）社が開発した、塩化物を高温加水分解により得る方法であっても良い。

40

50

【0062】

反射層3の形態としては、単結晶または多結晶のいずれでもよい。しかし、安定性、結晶成長の困難さ、および製造コストなどの点では、反射層3は、多結晶焼結体であることが好ましく、微粉末（ナノスケールからマイクロスケール）からなる多結晶焼結体であることが特に好ましい。

【0063】

反射層3は、多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径よりも大きな平均粒径を有する粒子を含むことが好ましい。一例としては、反射層3を構成する粒子の平均粒径は、多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径に対して2倍以上であることが好ましく、多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径に対して3倍以上20倍以下であることがより好ましい。別の言い方をすると、多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径が10nm以上30nm以下であるときには、反射層3を構成する粒子の平均粒径は30nm以上600nm以下であることが好ましい。これにより、光電変換層2で吸収できなかった光を散乱させることができる。よって、光電変換層2で吸収できなかった光の光路長が伸びるので、長波長光の光の吸収を増加させることができる。それだけでなく、光電変換層2で吸収できなかった光を散乱させて光電変換層2へ再吸収させることができるので、光電変換層2において生成される電子の量が増加し、よって、光電変換素子の短絡電流密度がさらに増加する。

10

【0064】

多孔性半導体層および反射層3のそれぞれが相対的に小さな粒子と相対的に大きな粒子とを含んでいる場合には、反射層3における相対的に大きな粒子の平均粒径が多孔性半導体層における相対的に大きな粒子の平均粒径よりも大きいことが好ましい。たとえば、反射層3における相対的に大きな粒子の平均粒径は、多孔性半導体層における相対的に大きな粒子の平均粒径に対して2倍以上であることが好ましく、より好ましくは3倍以上5倍以下である。別の言い方をすると、多孔性半導体層における相対的に大きな粒子の平均粒径が50nm以上500nm以下であるときには、反射層3における相対的に大きな粒子の平均粒径は150nm以上2500nm以下であることが好ましい。この場合であっても、上記効果（つまり、長波長光の光の吸収の増加という効果と光電変換素子の短絡電流密度がさらに増加するという効果）を得ることができる。

20

【0065】

多孔性半導体層および反射層3のそれぞれが相対的に小さな粒子と相対的に大きな粒子とを含んでいる場合には、反射層3における相対的に大きな粒子の割合（反射層3を構成する粒子の総数に対する反射層3を構成する粒子のうち相対的に大きな粒子の個数の割合）が多孔性半導体層における相対的に大きな粒子の割合（多孔性半導体層を構成する粒子の総数に対する多孔性半導体層を構成する粒子のうち相対的に大きな粒子の個数の割合）よりも高くても良い。たとえば、反射層3における相対的に大きな粒子の割合は、多孔性半導体層における相対的に大きな粒子の割合に対して2倍以上であることが好ましく、より好ましくは5倍以上10倍以下である。この場合であっても、上記効果（つまり、長波長光の光の吸収の増加という効果と光電変換素子の短絡電流密度がさらに増加するという効果）を得ることができる。

30

40

【0066】

ここで、反射層3が相対的に小さな粒子と相対的に大きな粒子とを含む場合、相対的に大きな粒子の平均粒径は、相対的に小さな粒子の平均粒径に対して10倍以上であることが好ましい。相対的に大きな粒径の平均粒径が100～500nmであるときには、相対的に小さな粒径の平均粒径は5～50nmであることが好ましい。相対的に大きな粒子と相対的に小さな粒子とは、同一の材料で構成されていても良いし、異なる材料で構成されていても良い。なお、反射層3は、単一の大きさの粒子から構成されても良い。また、反射層3を構成する粒子の平均粒径は、多孔性半導体層を構成する粒子の平均粒径を測定する方法と同様の方法にしたがって求めることができる。

【0067】

50

電荷輸送層 5 側に位置する光電変換層 2 の面における反射層 3 の平面形状は特に限定されない。反射層 3 は、電荷輸送層 5 側に位置する光電変換層 2 の面において、たとえば、図 3 に示すようにストライプ状に配置されても良いし、図 4 に示すようにドット状に配置されても良いし、図 5 に示すように格子状に配置されても良い。図 3 ~ 図 5 は、それぞれ、本発明の光電変換素子における反射層の構成の一例を示す平面図である。

【0068】

反射層 3 の厚さは、特に限定されないが、後述のように光電変換層 2 と電荷輸送層 5 との間に位置する集電電極 4 の厚さよりも厚いことが好ましく、たとえば 0.2 nm 以上 $1000 \text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。このことは、後述の集電電極 4 で説明する。

【0069】

なお、反射層 3 は、光電変換層 2 と集電電極 4 との間に設けられており、光電変換層 2 に接するとともに集電電極 4 に覆われている。そのため、反射層 3 は、電荷輸送層 5 には接していない。

【0070】

また、反射層 3 の個数は、図 1 に示す個数に限定されない。集電電極 4 が光電変換層 2 の一部に接し、且つ、反射層 3 が光電変換層 2 のうち集電電極 4 が接している部分以外の部分の少なくとも一部に接しているとともに集電電極 4 に覆われているのであれば、反射層 3 の個数は 1 つであっても良い。しかし、反射層 3 が光電変換層 2 の厚さ方向に対して垂直な方向において互いに間隔をあけて設けられていれば、光電変換層 2 で生成した電子が光電変換層 2 から集電電極 4 へ移動する経路を確保し易くなる。よって、反射層 3 は、光電変換層 2 の厚さ方向に対して垂直な方向において互いに間隔（たとえば $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000 \text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1 \text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500 \text{ }\mu\text{m}$ 以下）をあけて設けられていることが好ましい。

【0071】

- 反射層の形成方法 -

反射層 3 を形成する方法としては、特に限定されず、多孔質半導体層の形成方法と同様の公知の方法が挙げられる。たとえば、上記いずれかの化合物半導体材料からなる粒子を含有する懸濁液を多孔質半導体層の上に塗布してから乾燥および焼成の少なくとも一方を行うという方法が挙げられる。

【0072】

この方法では、まず、上記いずれかの化合物半導体材料からなる微粒子を適当な溶剤に懸濁して、懸濁液を得る。このような溶剤としては、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類、イソプロピルアルコール/トルエンなどのアルコール系混合溶剤、または水などが挙げられる。また、このような懸濁液の代わりに市販の酸化チタンペースト（例えば、Solaronix 社製、Ti-nanoxide、T、D、T/SP、D/SP）を用いても良い。または、市販のペーストまたは市販の粒子を上記溶剤に混合して懸濁液を得ても良いし、市販のペースト同士を混合して懸濁液を得ても良い。

【0073】

このとき、上記微粒子には、多孔性半導体層を構成することとなる材料からなる粒子の平均粒径よりも大きい粒子が含まれていることが好ましい。上記微粒子の平均粒径と多孔性半導体層を構成することとなる材料からなる粒子の平均粒径との関係、および、具体的な大きさなどに関しては、上述の通りである。

【0074】

次いで、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、またはスクリーン印刷法など公知の方法により、得られた懸濁液を多孔性半導体層の上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行って反射層 3 を形成する。具体的には、所定のパターン形状を有するスクリーンを用いて部分的に反射層を形成しても良いし（スクリーン印刷法）、一様に反射層を形成してからレーザスクライブにより反射層の一部を除去しても良い。これにより、たとえば図 3 ~ 図 5 に示す反射層 3 が形成される。

10

20

30

40

50

【0075】

乾燥および焼成に必要な温度、時間、ならびに雰囲気などは、それぞれ、反射層3を構成することとなる材料の種類に応じて適宜設定することが好ましい。たとえば、雰囲気としては大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下が挙げられ、温度および時間としては50～800程度の範囲で10秒～12時間程度が挙げられる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行なっても良いし、温度を変化させて2回以上行っても良い。

【0076】

反射層3が複数層で構成されている場合、互いに異なる材料からなる粒子を含む懸濁液を調製することが好ましく、調製した懸濁液の塗布と、乾燥および焼成の少なくとも一方を2回以上繰り返し行なうことが好ましい。

10

【0077】

<集電電極>

本発明において、集電電極4は、透光性支持体1に支持されており、反射層3だけでなく光電変換層2にも接している。それだけでなく、集電電極4は、図1に示すように封止部8の外側にも設けられていることが好ましく、これにより、外部電気回路を介して集電電極4を対極6にスムーズに接続することができる。

【0078】

集電電極4は、キャリア輸送材料を含むことが好ましく、これにより、対極6へ移動した電子を光電変換層2へスムーズに移動させることができる。ここで、キャリア輸送材料は、下記<電荷輸送層>で述べるようにイオンを輸送可能な導電性材料であれば良く、電荷輸送層5を構成する材料と同じであっても良いし、電荷輸送層5を構成する材料とは異なっても良い。また、キャリア輸送材料を集電電極4内に設ける方法は、特に限定されず、キャリア輸送材料を含む溶液を集電電極4を浸漬させても良いし、封止部8を用いて対極支持体7を集電電極4に貼り合わせてからキャリア輸送材料を集電電極4内に注入させても良い。また、集電電極4に含まれるキャリア輸送材料が電荷輸送層5を構成する材料と同じ場合には、キャリア輸送材料を所定の位置に注入することにより、電荷輸送層5が形成されると同時にキャリア輸送材料が集電電極4に包含されるという方法をとることができる。

20

【0079】

集電電極4を構成する材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されず、光透過性を有していても良いし、光透過性を有していなくても良い。ただし、対極支持体7を受光面にする場合は、透光性支持体1と同じく光透過性が必要となる。また、集電電極4を構成する材料は、キャリア輸送材料(電解質など)に対して腐食性を有しないことが好ましい。具体的には、集電電極4を構成する材料としては、インジウム錫複合酸化物(ITO)、酸化錫(SnO₂)、酸化錫にフッ素をドープしたもの(FTO)、または酸化亜鉛(ZnO)などが挙げられ、チタン、ニッケル、またはタンタルなどのキャリア輸送材料に対して腐食性を示さない金属を用いることもできる。

30

【0080】

集電電極4の厚さは、特に限定されないが、たとえば0.02～50μm程度であることが好ましい。光電変換層2と電荷輸送層5との間に位置する集電電極4の厚さは、反射層3の厚さよりも薄いことが好ましく、たとえば反射層3の厚さの1/10倍以上1/2倍以下であることがより好ましい。別の言い方をすると、反射層3の厚さが1μm以上50μm以下であるときには、光電変換層2と電荷輸送層5との間に位置する集電電極4の厚さは0.1μm以上25μm以下であることが好ましい。これにより、集電電極4による光の吸収を抑制することができる。

40

【0081】

集電電極4のシート抵抗値は、低ければ低いほどFF(曲線因子)を向上させることができるため好ましく、特に40%以下であることが好ましい。

【0082】

集電電極4が緻密な構造をなす場合、複数の小孔が集電電極4に形成されていることが

50

好ましい。ここで、複数の小孔は、キャリア輸送材料のパスとして機能する。つまり、電荷輸送層 5 に含まれるキャリア輸送材料は、集電電極 4 に形成された複数の小孔の内部を通過して、光電変換層 2 の多孔性半導体層と対極 6 との間を移動できる。小孔の径は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 程度であることがさらに好ましい。小孔と小孔との間隔は、 $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 程度であることがさらに好ましい。このような小孔は、物理接触またはレーザー加工により形成されることが好ましい。なお、小孔の形成が困難な場合には、ストライプ状の開口部を集電電極 4 に形成すれば良い。これにより、小孔を形成した場合と同様の効果が得られる。ストライプ状の開口部の間隔は $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 程度であることが好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 程度であることがさらに好ましい。

10

【0083】

集電電極 4 の形成方法は、特に限定されない。たとえば、スパッタ法またはスプレー法などの公知の方法により、集電電極 4 で反射層 3 を覆い、且つ、反射層 3 から露出する光電変換層 2 の面の上と封止部 8 の上とに集電電極 4 を形成することが好ましい。

【0084】

< 電荷輸送層 >

本発明において、「電荷輸送層」とは、透光性支持体 1 と対極支持体 7 と封止部 8 とによって囲まれた空間の中にキャリア輸送材料が充填されて構成されたものである。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ていることが好ましく、キャリア輸送材料の好適な材料としては、たとえば液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、または溶融塩ゲル電解質などが挙げられる。

20

【0085】

液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であることが好ましく、一般に電池または太陽電池などにおいて使用できるものであれば特に限定されない。具体的には、液体電解質としては、酸化還元種と酸化還元種を溶解可能な溶剤とからなるもの、酸化還元種と酸化還元種を溶解可能な溶融塩とからなるもの、または酸化還元種と上記溶剤と上記溶融塩とからなるものが挙げられる。

【0086】

酸化還元種としては、たとえば $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ 系、 $\text{Br}^{2-} / \text{Br}^{3-}$ 系、 $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ 系、またはキノン/ヒドロキノン系などが挙げられる。具体的には、酸化還元種は、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)、またはヨウ化カルシウム (CaI_2) などの金属ヨウ化物とヨウ素 (I_2) との組み合わせであっても良い。酸化還元種は、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)、または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との組み合わせであっても良い。酸化還元種は、臭化リチウム (LiBr)、臭化ナトリウム (NaBr)、臭化カリウム (KBr)、または臭化カルシウム (CaBr_2) などの金属臭化物と臭素との組み合わせであっても良い。これらの中でも、 LiI と I_2 との組み合わせが特に好ましい。

30

【0087】

酸化還元種を溶解可能な溶媒としては、たとえば、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、または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またはニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶媒を 2 種類以上混合して用いることもできる。

40

【0088】

固体電解質は、電子、ホール、またはイオンを輸送できる導電性材料であり、光電変換素子の電解質として用いることができ、且つ流動性がないものであればよい。具体的には、固体電解質は、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

50

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、または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。

【0089】

ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤からなる。電解質は、たとえば上記液体電解質であっても良いし、上記固体電解質であっても良い。

【0090】

ゲル化剤としては、たとえば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体、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、シリコン樹脂類、または側鎖に含窒素複素環式四級化合物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。

【0091】

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、たとえばピリジニウム塩類またはイミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩類などが挙げられる。

【0092】

電荷輸送層は、必要に応じて、次に示す添加剤を含んでも良い。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であっても良いし、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド(DMPII)、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)、または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であっても良い。

【0093】

電解質の濃度は、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、本発明に係る光電変換素子において受光面側に触媒層(対極6)がある場合には、入射光は、電荷輸送層5内の電解液を通して、色素が吸着された多孔性半導体層に達する。これにより、キャリアが励起される。

【0094】

<対極>

対極6は、対極支持体7の上に設けられており、電荷輸送層5に接している。対極6は、集電電極4とは反対側の極である。対極6を構成する材料は、集電電極4を構成する材料と同様であっても良いし、対極支持体7を受光面とするときには光透過性を有する材料からなることが好ましい。

【0095】

また、対極6は、触媒層と導電層との積層体であることが好ましい。ここで、触媒層は、電荷輸送層5と導電層との間に設けられていることが好ましく、電解質の酸化還元反応を活性化させる働きを有することが好ましく、たとえば、白金、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、またはフラーレンなどからなることが好ましい。なお、このように触媒層が導電性を有する場合には、対極6は触媒層のみで構成されていても良い。

【0096】

対極6は、集電電極4の形成方法と同様であれば良い。対極6として白金を用いる場合には、スパッタ法、塩化白金酸の熱分解、または電着などの公知の方法により対極6を対極支持体7の上に形成できる。対極6の厚さは、特に限定されず、たとえば0.5nm~1000nm程度が適当である。

【0097】

対極6を構成する材料としてカーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、またはフラーレンなどのカーボンを用いる場合には、対極6の形成方法としては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対極支持体7上に塗布するという方法を用いることができる。

【0098】

<対極支持体>

10

20

30

40

50

対極支持体 7 は、対極 6 を支持する。対極支持体 7 を構成する材料は、一般に光電変換素子の支持体に使用可能な材料であり且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。対極支持体 7 は、受光面として使用される場合には光透過性が必要となるので、上記〈透光性支持体〉で列挙した何れかの材料で構成されていることが好ましい。しかし、対極支持体 7 は、基本的には、光透過性を有していても良いし、光透過性を有していなくても良い。対極支持体 7 は、光透過性を必要としない場合には、たとえば金属などの無機材料からなる板または膜であっても良いし、プラスチックなどの有機材料からなる板または膜であっても良い。

【0099】

透光性支持体 1 と同じく、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、対極支持体 7 を利用できる。すなわち、金属加工部品とねじとを用いて、対極支持体 7 の周辺部を他の支持体に容易に取り付けることができる。

【0100】

対極支持体 7 の厚さは特に限定されないが、たとえば 0.2 ~ 5 mm 程度であることが好ましい。

【0101】

<封止部>

封止部 8 は、透光性支持体 1 と対極支持体 7 とを保持し、電荷輸送層 5 の漏えい防止機能を有し、落下物または応力（衝撃）を吸収する機能を有し、長年にわたる使用時において透光性支持体 1 および対極支持体 7 のそれぞれに作用するたわみなどを吸収する機能を有する。

【0102】

封止部 8 を構成する材料は、一般に光電変換素子に使用可能な材料であり且つ上述の機能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、紫外線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂などが挙げられ、具体的にはシリコン樹脂、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、またはガラスフリットなどが挙げられる。これらを単独で用いて封止部 8 を形成しても良いし、これら 2 種類以上の材料を 2 層以上に積層して封止部 8 を形成しても良い。

【0103】

紫外線硬化樹脂としては、スリーボンド社製、型番：31X-101 を用いることができる。熱硬化性樹脂としては、スリーボンド社製、型番：31X-088、または一般に市販されているエポキシ樹脂などを用いることができる。

【0104】

封止部 8 を構成する材料としてシリコン樹脂、エポキシ樹脂、またはガラスフリットを使用する場合には、封止部 8 のパターンは、ディスペンサーを用いて形成できる。封止部 8 を構成する材料としてホットメルト樹脂を使用する場合には、封止部 8 のパターンは、シート状のホットメルト樹脂にパターンニングした穴を開けることにより形成できる。

【0105】

<色素増感型太陽電池>

本発明に係る色素増感型太陽電池は、本発明に係る光電変換素子を含む電極と、対電極と、本発明に係る光電変換素子を含む電極と対電極との間に設けられたキャリア輸送層とを備えている。これにより、短絡電流密度の増加が期待される色素増感型太陽電池を提供することができる。

【実施例】

【0106】

以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、特に断りのない限り、各層の厚さは表面粗さ形状測定機 (Veeco 社製、商品名：Dektak 150) を用いて測定された。

【0107】

<実施例 1>

10

20

30

40

50

図 1 に示される光電変換素子を作製した。透光性支持体 1 として、51 mm × 70 mm × 厚さ 1 mm のガラス基板（コーニング社 7059）を用意した。

【0108】

< 封止部の形成 >

絶縁層を形成したガラス基板の上であって多孔性半導体層が形成される箇所の周囲に、開口部の幅が 0.5 mm であるスクリーン版を設置した。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：LS-34TVA）を用いてガラスフリットをガラス基板の上に塗布し、室温で 1 時間のレベリングを行った。得られた塗布膜を 80 で 20 分予備乾燥した後、450 度で一時間焼成した。これにより、封止部 8 を形成した。

【0109】

< 多孔性半導体層の形成 >

焼成後の多孔性半導体層の大きさが 5 mm × 5 mm × 12 μm となるように、1 cm 間隔でスクリーン版をガラス基板の上に設置した。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：LS-34TVA）を用いて酸化チタンペースト（Solaronix 社製、商品名：Ti-Nanoxide D/SP、平均粒径 13 nm）をガラス基板の上に塗布し、室温で 1 時間のレベリングを行った。

【0110】

得られた塗膜を 80 で 20 分間予備乾燥した後、450 で 1 時間焼成した。そして、この一連の工程を 2 回繰り返した。これにより、酸化チタンからなる多孔性半導体層が得られた。

【0111】

< 反射層の形成 >

ストライプ形状からなるパターンを有するスクリーンを多孔性半導体層の上に配置した。上記スクリーン印刷機を用いて酸化チタンペースト（Solaronix 社製、商品名：Ti-Nanoxide R/SP、平均粒径 100 nm 以上）を多孔性半導体層の上に塗布し、室温で 1 時間のレベリングを行った。

【0112】

得られた塗膜を 80 で 20 分間予備乾燥した後、450 で 1 時間焼成した。このようにして得られた反射層 3 は、図 6 に示す平面形状を有していた。具体的には、幅 0.5 mm の反射層 3 が 6 本形成され、隣り合う反射層 3 の間隔は 0.3 mm であり、多孔性半導体層の周縁と端に位置する反射層 3 との間隔は 0.25 mm であった。また、反射層 3 の厚さは 6 μm であった。

【0113】

< 集電電極の形成 >

6 mm × 10 mm の開口部が形成されたメタルマスクを用意した。多孔性半導体層の上面がメタルマスクの開口部から露出するように、用意したメタルマスクをガラス基板の上に設置した。電子ビーム蒸着器 ei-5（アルバック株式会社製）を用いて、ターゲットをチタンとし、蒸着速度を 5 / S として、チタンからなる集電電極 4 を形成した。集電電極 4 の厚さは約 500 nm であった。

【0114】

< 増感色素の吸着 >

アセトニトリル（Aldrich Chemical Company 製）と t-ブチルアルコール（Aldrich Chemical Company 製）との混合溶剤（体積比 1 : 1）を得た。濃度が 4×10^{-4} モル / リットルになるように、増感色素（Solaronix 社製、商品名：Ruthenium 620-1H3TBA）を上記混合溶剤に溶解させた。このようにして色素吸着用溶液を得た。

【0115】

上記 < 集電電極の形成 > で得られたガラス基板を所望の大きさに切断した。切断されたガラス基板を色素吸着用溶液に 40 の温度条件で 20 時間浸漬し、増感色素を多孔性半導体層に吸着させた。得られた積層体をエタノール（Aldrich Chemical

10

20

30

40

50

Company製)で洗浄し、約80 で約10分間乾燥させた。

【0116】

<対極および対極支持体の形成>

対極支持体7として、 SnO_2 膜が形成されたガラス板(日本板硝子社製)を用意した。このガラス板の表面に白金を蒸着させて、厚さが300nmの白金膜からなる対極6を形成した。

【0117】

紫外線硬化剤(スリーボンド社製、型番:31X-101)を封止部8の上に塗布し、封止部8の上に塗布された紫外線硬化剤を用いて対極6と集電電極4とを重ね合わせてから紫外線を照射した。これにより、対極6と集電電極4とが封止部8を介して貼りあわされた。

10

【0118】

<電荷輸送材料の調製>

溶剤としてのアセトニトリルに、濃度が0.1mol/lとなるようにLiI(酸化還元種、Aldrich Chemical Company製)を溶解させ、濃度が0.01mol/lとなるように I_2 (酸化還元種、東京化成工業株式会社製)を溶解させた。さらに、上記アセトニトリルに、濃度0.5mol/lとなるようにt-ブチルピリジン(添加剤、TBP(4-tert-butylpyridine)、Aldrich Chemical Company製)を溶解させ、濃度0.6mol/lとなるようにジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド(DMPII、四国化成工業株式会社製)を溶解させた。これにより、電解質を得た。

20

【0119】

対極6および対極支持体7に予め空けておいた電解液注入用孔から上記電解質を注入してから、紫外線硬化樹脂(スリーボンド社製、型番:31X-101 229)を用いて電解液注入用孔を封止した。これにより、本実施例1における光電変換素子を得た。

【0120】

得られた光電変換素子に 1 kW/m^2 の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射したところ、短絡電流密度は 15.0 mA/cm^2 であった。

【0121】

<実施例2>

中心間隔が1mmであり直径が1mmである反射層3を16個形成したことを除いては上記実施例1と同様の方法にしたがって、実施例2の光電変換素子を製造した。

30

【0122】

得られた光電変換素子に 1 kW/m^2 の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射したところ、短絡電流密度は 13.5 mA/cm^2 であった。

【0123】

<実施例3>

2種類のスクリーンを用いて図5に示す反射層を形成したことを除いては上記実施例1と同様の方法にしたがって、実施例3の光電変換素子を製造した。具体的には、第1のスクリーンを用いて図7(a)に示す反射層3を形成してから、第2のスクリーンを用いて図7(b)に示す反射層3を形成した。図7(a)~(b)は、実施例3の反射層を形成する方法を示す平面図である。

40

【0124】

得られた光電変換素子に 1 kW/m^2 の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射したところ、短絡電流密度は 14.5 mA/cm^2 であった。

【0125】

<実施例4>

反射層を多孔性半導体層の上面全体に形成してからレーザースクライブにより反射層の一部を削り取ることにより、幅が0.2mmである反射層を13本形成したことを除いては上記実施例1と同様の方法にしたがって、実施例4の光電変換素子を製造した。

50

【0126】

得られた光電変換素子に 1 kW/m^2 の強度の光 (AM 1.5 ソーラーシミュレータ) を照射したところ、短絡電流密度は 14.5 mA/cm^2 であった。

【0127】

< 比較例 1 >

レーザスクライブによる反射層の一部分の削り取りを行なわなかったことを除いては上記実施例 4 と同様の方法にしたがって、比較例 1 の光電変換素子を製造した。つまり、比較例 1 の光電変換素子では、反射層は、光電変換層と集電電極との間に、一様に設けられていた。

【0128】

得られた光電変換素子に 1 kW/m^2 の強度の光 (AM 1.5 ソーラーシミュレータ) を照射したところ、短絡電流密度は 11.0 mA/cm^2 であった。

【0129】

< 考察 >

以上により、実施例 1 ~ 4 では、比較例 1 に比べて短絡電流密度が高くなった。その理由としては、次に示すことが考えられる。実施例 1 ~ 4 では、集電電極は反射層だけでなく光電変換層にも接しているので、光電変換層で生成した電子は光電変換層から集電電極へ速やかに移動する。これにより、光電変換素子の短絡電流密度が増加する。それだけでなく、実施例 1 ~ 4 では、反射層は光電変換層と集電電極との間に間隔をあけて設けられているので、反射層を挟むことなく光電変換層と集電電極とが接触する箇所が存在する。そのため、光電変換層で生成した電子が当該光電変換層から集電電極へ移動し易くなる。これにより、光電変換素子の内部抵抗成分の増加が抑制され、よって、光電変換素子の短絡電流密度がさらに増加する。

【0130】

一方、比較例 1 では、集電電極は光電変換層に接しないので、光電変換層で生成した電子は光電変換層から集電電極へ速やかに移動し難い。したがって、光電変換素子の短絡電流密度の低下を招く。その上、反射層は光電変換層と集電電極との間に一様に設けられている。ここで、反射層には、電子が流れにくい。そのため、比較例 1 では、電子は光電変換層と集電電極との間を移動し難いので、光電変換素子の内部抵抗成分が増加する。これによっても、光電変換素子の短絡電流密度の低下を招く。

【0131】

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特許請求の範囲によって示され、特許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】

【0132】

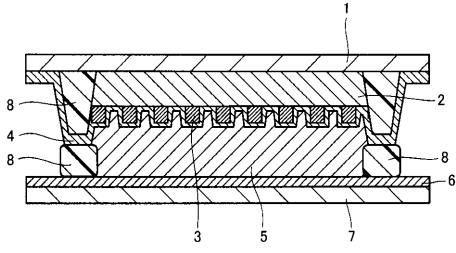
1 透光性支持体、2 光電変換層、3 反射層、4 集電電極、5 電荷輸送層、6 対極、7 対極支持体、8 封止部。

10

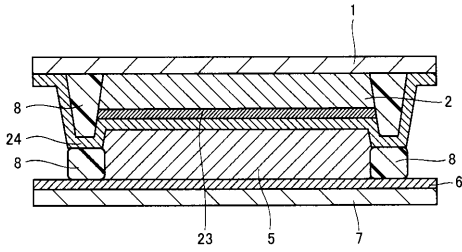
20

30

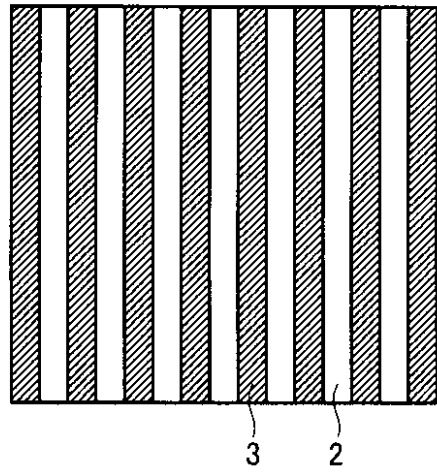
【 図 1 】



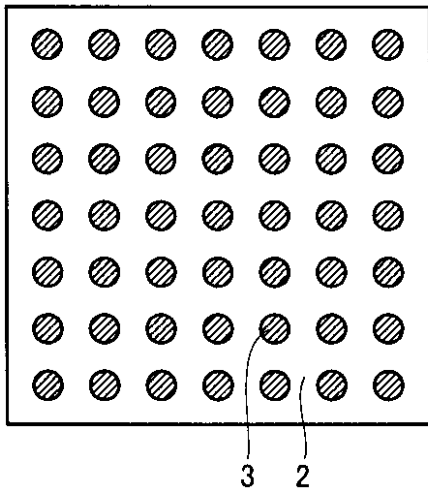
【 図 2 】



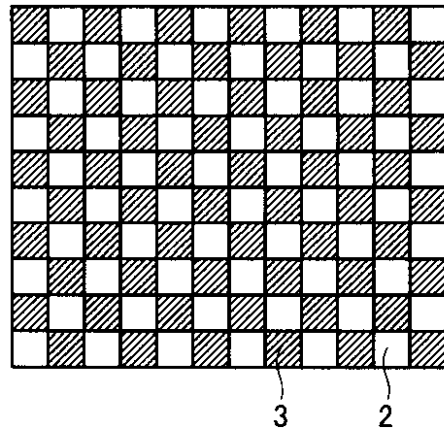
【 図 3 】



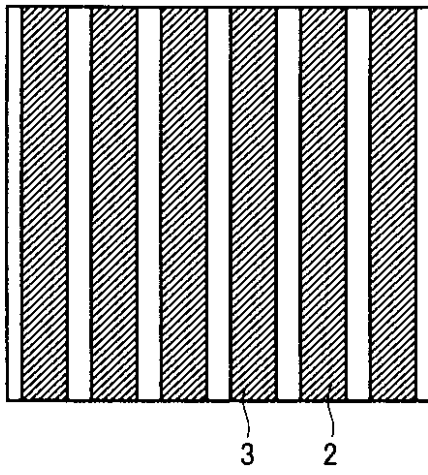
【 図 4 】



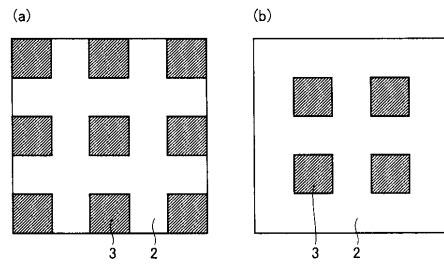
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 古宮 良一

大阪府大阪市阿倍野区长池町2番2号 シャープ株式会社内

Fターム(参考) 5F151 AA14 CB13 CB14 EA15 EA16 FA03 FA04 FA06 FA18 GA03

HA20

5H032 AA06 AS09 AS16 BB02 BB05 EE02