

(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2009-43482

(P2009-43482A)

(43) 公開日 平成21年2月26日(2009.2.26)

(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 0 5 1		
HO 1 M	2/22	(2006.01)	HO 1 M	2/22	Z	5 H 0 3 2		
HO 1 L	31/04	(2006.01)	HO 1 L	31/04	Z	5 H 0 4 3		
HO 1 M	2/26	(2006.01)	HO 1 M	2/26	Z			
HO 1 M	2/32	(2006.01)	HO 1 M	2/32				

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2007-205489 (P2007-205489)
 (22) 出願日 平成19年8月7日(2007.8.7)

(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 100065248
 弁理士 野河 信太郎
 (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
 (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 福家 信洋
 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】 色素増感太陽電池および色素増感太陽電池モジュール

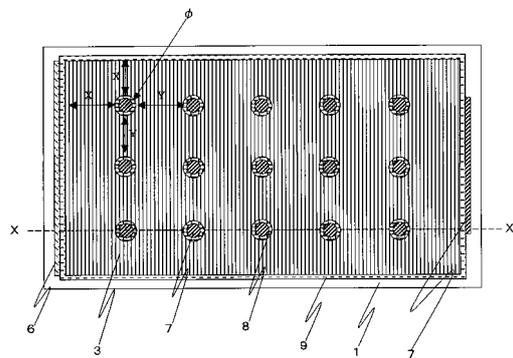
(57) 【要約】

【課題】非発電部分が縮小され、単位面積あたりの発生電流が増大した高性能な色素増感太陽電池およびそれを用いた色素増感太陽電池モジュールを提供することを課題とする。

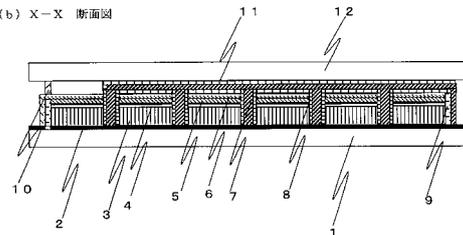
【解決手段】受光面となる透光性基板の非受光面側に、透明導電層、増感色素を吸着しかつその間に電解質を含有した多孔性半導体層および触媒層が順次積層され、線状の集電電極を有する色素増感太陽電池であり、線状の集電電極が、触媒層の非受光面側に設けられ、多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設され、かつ絶縁層により触媒層と電氣的に絶縁されてなることを特徴とする色素増感太陽電池により、上記の課題を解決する。

【選択図】 図1-1

(a) 受光面 平面図



(b) X-X 断面図



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

受光面となる透光性基板の非受光面側に、透明導電層、増感色素を吸着しかつその間に電解質を含有した多孔性半導体層および触媒層が順次積層され、線状の集電電極を有する色素増感太陽電池であり、線状の集電電極が、触媒層の非受光面側に設けられ、多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設され、かつ絶縁層により触媒層と電氣的に絶縁されてなることを特徴とする色素増感太陽電池。

【請求項 2】

前記透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設されてなる集電電極の接触部分が、前記透明導電層上に規則的に配置されてなる請求項 1 に記載の色素増感太陽電池。

10

【請求項 3】

前記透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設されてなる集電電極の透明導電層との接触面の形状が、円形である請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 4】

前記線状の集電電極の形状が、櫛型である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項 5】

前記集電電極が、チタン、タンタルおよびニッケルから選択された金属材料から形成されている請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池。

20

【請求項 6】

前記線状の集電電極の多孔性半導体層および触媒層を貫通して延設された部分が、絶縁層で被覆され、絶縁層により触媒層と電氣的に絶縁されてなる請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項 7】

前記絶縁層が、酸化ケイ素を含む無機材料、または紫外線硬化性樹脂もしくは熱硬化性樹脂を含む有機高分子材料から形成されてなる請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項 8】

前記触媒層と集電電極を電氣的に絶縁する絶縁層および前記集電電極の多孔性半導体層および触媒層を貫通して延設された部分と触媒層を絶縁する絶縁層が同一材料からなり、同時に形成されてなる請求項 7 または 8 に記載の色素増感太陽電池。

30

【請求項 9】

前記多孔性半導体層の非受光面側の層上に多孔性絶縁層がさらに積層されてなる請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項 10】

前記触媒層の非受光面側の層上に導電層がさらに積層されてなる請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の色素増感太陽電池の少なくとも 2 つ以上が直列に接続されてなることを特徴とする色素増感太陽電池モジュール。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池および色素増感太陽電池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でき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作製コストが高いという問題があり

50

、後者は多種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到っていない。

【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が提案されている（例えば、特許第2664194号公報：特許文献1参照）。

この湿式太陽電池は、表面上に電極を形成した2枚のガラス基板の電極間に、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光電変換層を挟持したものである。この湿式太陽電池に光が照射されると、光電変換層に電子が発生し、発生した電子が外部電気回路を通過して対向する電極に移動し、移動した電子が電解質中のイオンにより運ばれて光電変換層に戻る。このような一連の電子移動の繰り返しにより電気エネルギーが取り出される。

10

【0004】

しかしながら、特許文献1に記載の色素増感太陽電池の基本構造は、2枚のガラス基板の電極間に電解液を注入した形態であり、小面積の太陽電池の試作は可能であっても、1m角のような大面積の太陽電池への適用は困難である。つまり、1つの太陽電池セルの面積を大きくすると、発生電流は面積に比例して増加するが、電極部分に用いる透明導電層の面内方向の抵抗が増大し、ひいては太陽電池としての内部直列電気抵抗が増大する。その結果、光電変換時の電流電圧特性における曲線因子（フィルファクタ、FF）、さらには短絡電流が低下し、光電変換効率が低くなるという問題が起こる。

20

【0005】

そこで、上記の問題を解決するために、透明導電層上に金属などの低抵抗材料を用いて線状や格子状の電極（以下、「グリッド電極」という）を敷設して、透明導電層の高抵抗を補う方法が提案されている（例えば、特開2000-285977号公報：特許文献2参照）。

また、上記の問題を解決するために、複数個の色素増感太陽電池を直列接続した色素増感太陽電池モジュールも提案されている。この色素増感太陽電池モジュールは、太陽電池の電極（導電層）と隣り合う太陽電池の電極（対極）とを導電層（導電接続層）や対極の材料自体で電氣的に接続している（例えば、特開平11-514787号公報：特許文献3および特開2001-357897号公報：特許文献4参照）。

30

【0006】

【特許文献1】特許第2664194号公報

【特許文献2】特開2000-285977号公報

【特許文献3】特開平11-514787号公報

【特許文献4】特開2001-357897号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献2に記載の太陽電池では、受光面となる透明導電層にグリッド電極（集電電極に相当）を設けるために敷設部分が非発電部分となり、太陽電池の発生電流が低くなるという問題がある。

40

また、特許文献3に記載の色素増感太陽電池モジュールでは、導電接続層と電解質層との電荷のやりとりや導電接続層の腐食などを防止するために、セル間絶縁層を用いて導電接続層と電解質層を隔離する必要がある。

さらに、特許文献4に記載の色素増感太陽電池モジュールでは、1つの太陽電池内での電極間の接触（リーク）を防止し、電解質の移動を防止するために、多孔性絶縁層や中間絶縁層を設けている。しかし、これらの絶縁層や導電接続層が基板や透明導電層と接している部分が非発電部分となり、色素増感太陽電池モジュールの発生電流が低くなるという問題がある。

50

【0008】

本発明は、非発電部分が縮小され、単位面積あたりの発生電流が増大した高性能な色素増感太陽電池（以下、「太陽電池」ともいう）およびそれを用いた色素増感太陽電池モジュール（以下、「モジュール」ともいう）を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、触媒層の非受光面側に線状の集電電極を設け、その集電電極を多孔性半導体層および触媒層に貫通させ透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設させ、かつその集電電極を絶縁層により触媒層と電氣的に絶縁することにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに到った。

10

【0010】

かくして本発明によれば、受光面となる透光性基板の非受光面側に、透明導電層、増感色素を吸着しかつその間に電解質を含有した多孔性半導体層および触媒層が順次積層され、線状の集電電極を有する色素増感太陽電池であり、線状の集電電極が、触媒層の非受光面側に設けられ、多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設され、かつ絶縁層により触媒層と電氣的に絶縁されてなることを特徴とする色素増感太陽電池が提供される。

【0011】

また、本発明によれば、上記の色素増感太陽電池の少なくとも2つ以上が直列に接続されてなることを特徴とする色素増感太陽電池モジュールが提供される。

20

【発明の効果】

【0012】

本発明の太陽電池における多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設されてなる集電電極の部分は、透光性基板上の透明導電層中のキャリア（電子）を収集する機能を有し、触媒層の非受光面側にある集電電極の部分は、収集されたキャリアを外部に取り出す、または2つ以上の太陽電池を接続してモジュール化する場合に、隣の太陽電池にキャリアを運ぶ機能を有する。

このような集電電極を有する本発明の太陽電池は、非発電部分（非発電面積）が縮小され、単位面積あたりの発生電流が増大する。

30

【0013】

また、本発明の太陽電池の少なくとも2つ以上が直列に接続され、集積化されてなるモジュールは、集電電極と触媒層（または触媒層に積層された導電層）とを非受光面側で接続することができる。

すなわち、本発明のモジュールは、特許文献3に記載のモジュールにおける隣の太陽電池との接続を担う触媒層や特許文献4に記載のモジュールにおける導電接続層が受光面側に現れない。つまり、本発明のモジュールは、多孔性半導体層に含有させた電解質の移動を抑えるセル間絶縁層のみが受光面側に現れる。

したがって、本発明のモジュールは、特許文献3や特許文献4に記載の太陽電池モジュールよりも非発電部分を少なくすることができ、単位面積あたりの発生電流を増大させることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

本発明の太陽電池は、受光面となる透光性基板の非受光面側に、透明導電層、増感色素を吸着しかつその間に電解質を含有した多孔性半導体層および触媒層が順次積層され、線状の集電電極を有する太陽電池であり、線状の集電電極が、触媒層の非受光面側に設けられ、多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設され、かつ絶縁層により触媒層と電氣的に絶縁されてなることを特徴とする。

また、本発明のモジュールは、本発明の太陽電池の少なくとも2つ以上が直列に接続されてなることを特徴とする。

50

【0015】

本発明の太陽電池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。

図1-1は、本発明の太陽電池における(a)受光面の概略平面図および(b)(a)のX-X概略断面図であり、図1-2は、本発明の太陽電池における(c)非受光面の概略平面図および(d)モジュールとした場合の接続部分の概略断面図である。

【0016】

また、図2-1は、本発明の別の太陽電池における(a)受光面の概略平面図および(b)(a)のX-X概略断面図であり、図2-2は、本発明の別の太陽電池における(c)非受光面の概略平面図および(d)モジュールとした場合の接続部分の概略断面図である。

10

なお、上記の図に示される様々な領域の形状は、必ずしも絶対的なまたは相対的な縮尺率で示されている訳ではない。

【0017】

図1-1、図1-2、図2-1および図2-2において、1は基板、2は透明導電層(第1導電層)、3は多孔性半導体層、4は多孔性絶縁層、5は触媒層、6は導電層(第2導電層)、7は集電電極、8, 11は絶縁層、9は封止部(セル間絶縁層)、10は封止部(樹脂)である。増感色素(図示せず)は多孔性半導体層に吸着し、電解質(図示せず)は多孔性半導体層および任意の多孔性絶縁層に含有する。

20

【0018】

(集電電極)

本発明の太陽電池は、線状の集電電極を有する太陽電池であり、線状の集電電極が、触媒層の非受光面側に設けられ、多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電気的に接触するように延設され、かつ絶縁層により触媒層と電気的に絶縁される。

すなわち、多孔性半導体層および触媒層を貫通して透明導電層と部分的かつ電気的に接触するように延設されてなる集電電極の部分は、透光性基板上の透明導電層中のキャリア(電子)を収集する機能を有し、触媒層の非受光面側にある集電電極の部分は、収集されたキャリアを外部に取り出す、または2つ以上の太陽電池を接続してモジュール化する場合に、隣の太陽電池にキャリアを運ぶ機能を有する。

30

このような集電電極を有する本発明の太陽電池は、非発電部分(非発電面積)が縮小され、単位面積あたりの発生電流が増大する。

【0019】

透明導電層と部分的かつ電気的に接触するように延設されてなる集電電極の接触部分は、前記透明導電層上に規則的に配置されてなる、すなわち透明導電層上に離散的に存在しているのが好ましい。

また、キャリア移動の等向性を考慮して、透明導電層と部分的かつ電気的に接触するように延設されてなる集電電極の透明導電層との接触面の形状は、円形であるのが好ましい。

40

円形の場合、円の直径 r は、電圧降下の計算式より、

$$J_{sc} \cdot L^2 \cdot \quad / (r^2 \times 10^7) < 0.05$$

(式中、 J_{sc} は太陽電池の短絡電流密度、 \quad は受光面積率($= (L^2 - r^2) / L^2$)、 L は集電電極の配置間隔である)

を満たすことが好ましい。

【0020】

さらに、触媒層の非受光面側に設けられた線状の集電電極は、色素吸着用溶液または電解質が多孔性半導体層に浸透し易くするために、開口部を有する形状であるのが好ましい。

特に、線状の集電電極の形状は、櫛型であるのが好ましい。

50

【0021】

集電電極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（F-doped SnO₂、FTO）、酸化亜鉛（ZnO）、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン、タンタルなどが挙げられる。

集電電極は、スパッタ法、スプレー法などの公知の方法により、透明導電層と部分的かつ電氣的に接触するように延設されるように、触媒層または第2導電層上に形成することができる。

【0022】

集電電極を構成する材料の中でも、後述する電解質に対して耐腐食性を有する材料は、非受光面側の集電電極を保護する層を設ける必要がないので好ましい。このような材料としては、FTO、ニッケル、チタン、タンタルなどが挙げられ、チタン、タンタルおよびニッケルから選択された金属材料が特に好ましい。

10

また、集電電極を構成する材料が電解質に対して耐腐食性を有さない材料、例えば、銀、銅、アルミニウムなどの場合には、集電電極を保護するために、集電電極と多孔性半導体層との間に後述する絶縁層を設けるのが好ましい。

【0023】

（絶縁層）

絶縁層は、集電電極を触媒層、さらには触媒層上に任意に設けられる導電層（触媒層と導電層を合わせて対極と呼ぶ）と電氣的に絶縁するものである。

【0024】

絶縁層を構成する材料としては、例えば、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどの無機材料が挙げられ、これらの材料の1種または2種以上を選択的に用いることができる。

20

上記の無機材料の中でも、増感色素が吸着し難い酸化ケイ素を含む無機材料が特に好ましく、市販のガラスフリットを用いることができる。

ガラスフリットを用いた絶縁層は、例えば、ガラスフリットを塗布し、レベリング後、乾燥・焼成することにより得ることができる。

【0025】

（絶縁層の形成方法）

絶縁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。例えば、無機材料を含有する懸濁液を塗布し、乾燥および/または焼成する方法が挙げられる。

30

上記の方法は、まず、無機材料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、水などが挙げられる。また、このような懸濁液の代わりに無機材料ペーストを用いてもよい。

【0026】

次いで、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、スクリーン印刷法など公知の方法により、得られた懸濁液を塗布し、乾燥および/または焼成して絶縁層を得る。

乾燥および焼成に必要な温度、時間、雰囲気などは、使用される基板および無機材料微粒子の種類に応じて適宜設定すればよく、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回または温度を変化させて2回以上行ってもよい。

40

【0027】

集電電極が電解質に対して耐腐食性を有さない材料により形成された場合に、線状の集電電極の多孔性半導体層および触媒層を貫通して延設された部分は、絶縁層で被覆されるのが好ましい。

さらに、絶縁層は、集電電極が電解質に対して耐腐食性を有さない材料により形成された場合に、集電電極の多孔性半導体層および触媒層を貫通して延設された部分の腐食を抑制する働きをもつ。

【0028】

50

前記触媒層と集電電極を電氣的に絶縁する絶縁層および前記集電電極の多孔性半導体層および触媒層を貫通して延設された部分と触媒層を絶縁する絶縁層は、プロセス数の観点より、同一材料からなり、同時に形成されてなるのが好ましい。

【0029】

図1-1および図1-2の太陽電池は、集電電極が電解質に対して耐腐食性を有さない材料により形成された例であり、集電電極は、絶縁層8に覆われており、電解質からの腐食が抑制されている。

また、図2-1および図2-2の太陽電池は、集電電極が電解質に対して耐腐食性を有する材料により形成された例である。

【0030】

本発明の太陽電池における他の各構成要素について説明する。

【0031】

(透光性基板)

透光性基板を構成する材料は、少なくとも後述する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、かつ太陽電池を支持し得るものであれば特に限定されず、例えば、ソーダ石灰フロートガラス、石英ガラスなどのガラス、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)、フェノキシ樹脂などの透明ポリマーシートが挙げられる。最も一般的にはガラスが使用されるが、透明ポリマーシートは可撓性(フレキシビリティ)を有する点、コスト面において有利である。

透光性基板の厚さは、特に限定されないが、通常、0.5~8mm程度である。

透光性基板上には、後述する透明導電層が形成される。

【0032】

(透明導電層、第1導電層)

透明導電層を構成する材料は、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得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。このような材料としては、例えば、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ブしたもの(F-doped SnO₂、FTO)、酸化亜鉛(ZnO)などが挙げられる。

透明導電層は、スパッタ法、スプレー法などの公知の方法により、前記透光性基板上に形成することができる。透明導電層の膜厚は、0.02~5μm程度であり、その膜抵抗は低いほどよく、40/sq以下が好ましい。

透光性基板としてのソーダ石灰フロートガラス上に、透明導電層としてのFTOを積層した透光性導電基板が特に好ましく、本発明では、このような透光性導電基板の市販品を用いてもよい。

【0033】

(多孔性半導体層)

多孔性半導体層を構成する材料は、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、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(CuInS₂)、CuAlO₂、SrCu₂O₂などの半導体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、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。

【0034】

この酸化チタンは、アナターズ型酸化チタン、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

10

20

30

40

50

得るが、アナターゼ型が一般的である。本発明においては、色素増感に関して、アナターゼ型の含有率の高いもの、例えば80%以上のものが特に好ましい。

【0035】

多孔性半導体の形態としては、単結晶、多結晶のいずれでもよいが、安定性、結晶成長の困難さ、製造コストなどの点で、多結晶が好ましく、微粉末（ナノからマイクロスケール）の多結晶微粒子の形態が特に好ましい。

また、同一または異なる半導体化合物からなる2種類以上の粒子サイズの異なる粒子を混合して用いてもよい。粒子サイズの大きな粒子は、入射光を散乱させ光捕捉率の向上に寄与し、粒子サイズの小さな粒子は、吸着点をより多くして色素の吸着量の向上に寄与するものと考えられる。異なる粒子サイズの平均粒径の比率は10倍以上が好ましく、粒子サイズの大きな粒子と小さな粒子の平均粒径は、それぞれ100~500nm程度、5nm~50nm程度である。異なる半導体化合物からなる混合粒子の場合、吸着作用の強い半導体化合物を粒子サイズの小さな粒子とするのが効果的である。

【0036】

最も好ましい酸化チタンの半導体微粒子は、各種文献などに記載されている公知の方法により製造することができる。例えば、日本金属学会編、「新合成法：ゲル-ゾル法による単分散粒子の合成とサイズ形態制御」に記載された方法、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などが挙げられる。

【0037】

（多孔性半導体層の形成方法）

透明導電層上に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。例えば、半導体粒子を含有する懸濁液を透明導電層上に塗布し、乾燥および/または焼成する方法が挙げられる。

上記の方法は、まず、半導体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、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、D、T/SP、D/SP、）を用いてもよい。

【0038】

次いで、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法、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明導電層上に塗布し、乾燥および/または焼成して多孔性半導体層を得る。

乾燥および焼成に必要な温度、時間、雰囲気などは、使用される透明導電層および半導体粒子の種類に応じて適宜設定すればよく、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回または温度を変化させて2回以上行ってもよい。

多孔性半導体層は複数層で構成されていてもよく、このような場合には、異なる半導体粒子の懸濁液を調製し、順次塗布、乾燥および/または焼成を繰り返せばよい。

【0039】

多孔性半導体層の膜厚は特に限定されるものではないが、例えば、0.1~100μm程度であり、また別の観点から、半導体層の表面積は大きなものが好ましく、例えば、10~200m²/g程度である。

【0040】

透明性基板の透明導電層上に多孔性半導体層を形成した後、半導体微粒子同士の電気的接続の向上、多孔性半導体層の表面積の向上、半導体微粒子上の欠陥準位の低減を目的として、例えば、多孔性半導体層が酸化チタン膜の場合、四塩化チタン水溶液で半導体層を処理してもよい。

【0041】

（多孔性絶縁層）

10

20

30

40

50

多孔性絶縁層は、多孔性半導体層と触媒層を電氣的に絶縁するの機能を有する層であり、多孔性半導体層の非受光面側の層上に多孔性絶縁層がさらに積層されてなるのが好ましい。

多孔性絶縁層を構成する材料としては、例えば、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素（シリカガラス、ソーダガラス）、酸化アルミニウム、チタン酸バリウムなどが挙げられ、これらの材料の1種または2種以上を選択的に用いることができる。これらの材料は粒子状であるのが好ましく、その平均粒径は5～500nm、好ましくは10～300nmである。

【0042】

（多孔性絶縁層の形成方法）

多孔性絶縁層は、多孔性半導体層と同様にして形成することができる。すなわち、多孔性絶縁層の形成用微粒子を適当な溶剤に分散し、さらにエチルセルロース、ポリエチレングリコール（PEG）などの高分子化合物を混合してペーストを得、得られたペーストを多孔性半導体層上に塗布し、乾燥および焼成することにより、多孔性絶縁層を得る。

【0043】

（増感色素）

多孔性半導体に吸着して光増感剤として機能する増感色素としては、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。

【0044】

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、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、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。

【0045】

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などの金属分子が配位結合した形態のものが挙げられ、これらの中でも、フタロシアニン系色素、ルテニウム系色素が好ましく、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特に好ましく、市販のルテニウム系金属錯体色素として、例えば、Solaronix社製の商品名Ruthenium535色素、Ruthenium535-bisTBA色素、Ruthenium620-1H3TBA色素などが挙げられる。

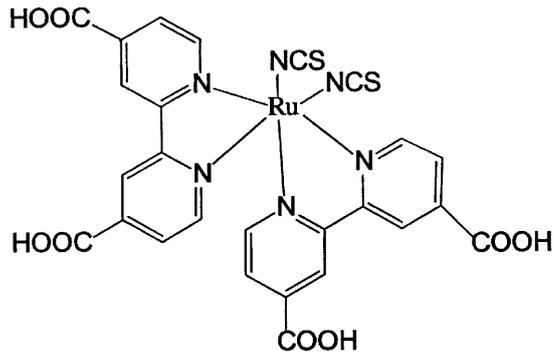
【0046】

10

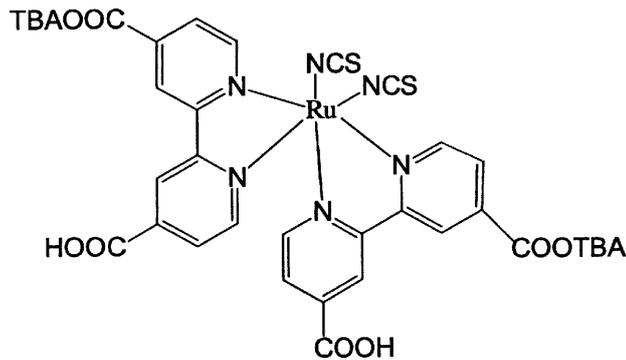
20

30

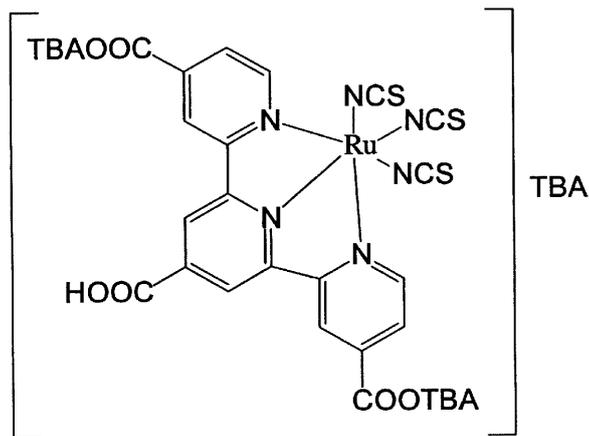
【化 1】



10



20



30

【 0 0 4 7 】

また、多孔性半導体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、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。一般に、インターロック基は、多孔性半導体に色素が固定される際に介在し、励起状態の色素と半導体の伝導帯との間の電子の移動を容易にする電気的結合を提供する。

40

【 0 0 4 8 】

(色素吸着法)

多孔質半導体層に色素を吸着させる方法としては、例えば、透明導電層上に形成された多孔質半導体層を、色素を溶解した溶液(色素吸着用溶液)に浸漬する方法が挙げられる。

色素を溶解させる溶剤としては、色素を溶解するものであればよく、具体的には、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、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、精製されたものが好まし

50

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色素濃度は、使用する色素、溶媒の種類、色素吸着工程などの条件に応じて適宜設定することができ、例えば、 1×10^{-5} モル/リットル以上が好ましい。色素吸着用溶液の調製においては、色素の溶解性を向上させるために加熱してもよい。

【0049】

(触媒層)

触媒層を構成する材料は、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、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、フラーレンなどが挙げられる。

触媒層は、例えば、白金を用いる場合には、スパッタ法、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。その膜厚は、例えば、 $0.5 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ 程度である。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を用いる場合には、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塗布して触媒層を形成することができる。

【0050】

(導電層、第2導電層)

触媒層の抵抗が高い場合には、触媒層の非受光面側の層上に導電層がさらに積層されてなるのが好ましい。触媒層単独、あるいは触媒層と(第2)導電層を合わせて対極と呼ぶ。

導電層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(SnO_2)、酸化錫にフッ素をドープしたもの(F-doped SnO_2 , FTO)、酸化亜鉛(ZnO)、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。

第2導電層は、スパッタ法、スプレー法などの公知の方法により、触媒層上に形成することができる。第2導電の膜厚は、 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度であり、その膜抵抗は低いほどよく、 $40 \text{ } \Omega/\text{sq}$ 以下が好ましい。

【0051】

(電解質)

多孔性半導体層と多孔性絶縁層の間隙に充填されている。

電解質は、酸化還元種を含む液状物であり、一般に電池や太陽電池などに使用される電解質であれば特に限定されない。

酸化還元種としては、 I^-/I^{3-} 系、 $\text{Br}^{2-}/\text{Br}^{3-}$ 系、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 系、キノン/ハイ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)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の組み合わせ、および臭化リチウム(LiBr)、臭化ナトリウム(NaBr)、臭化カリウム(KBr)、臭化カルシウム(CaBr_2)などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、 LiI と I_2 の組み合わせが特に好ましい。

【0052】

また、電解質の溶剤としては、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。これらの溶剤は2種類以上を混合して用いることもできる。

【0053】

上記の電解質には、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(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)、

10

20

30

40

50

エチルイミダゾールアイオダイド (E I I)、ヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド (H M I I) などのイミダゾール塩が挙げられる。

電解質中の電解質 (酸化還元種) 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。

【0054】

(封止部、封止層)

本発明の太陽電池には、電解質の揮発と電池内への水などの浸入を防止するために、封止部 (封止層) を設けるのが好ましい。

また、封止部は、(1) 支持体に作用する落下物や応力 (衝撃) を吸収する、(2) 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するために重要である。

【0055】

封止部を構成する材料は、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、紫外線硬化性樹脂および熱硬化性樹脂などが挙げられ、具体的には、シリコーン樹脂、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挙げられ、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。紫外線硬化樹脂としては、スリーボンド社製、型番：31X-088および31X-101、熱硬化性樹脂としては、一般に市販されているエポキシ樹脂などが挙げられる。

【0056】

封止部のパターンは、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ガラスフリットを使用する場合には、ディスペンサーにより、ホットメルト樹脂を使用する場合には、シート状のホットメルト樹脂にパターニングした穴を開けることにより、形成することができる。

【0057】

本発明によれば、本発明の太陽電池の少なくとも2つ以上が直列に接続されてなるモジュールが提供される。

【実施例】

【0058】

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が、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。

実施例および比較例における各層の膜厚は、特に断りのない限り、株式会社東京精密製、商品名：サーフコム1400Aを用いて測定した。

【0059】

(実施例1)

図1-1および図1-2に示される太陽電池を作製した。

ガラスからなる基板1上にSnO₂膜からなる透明導電層2が成膜された、50mm×70mm×厚さ4mmのガラス基板 (日本板硝子株式会社製、SnO₂膜付ガラス) を用意した。

【0060】

・封止部 (セル間絶縁層) の形成

図1(a)の図番9の部分に内枠が32mm×52mm、線幅が0.5mmとなるようにガラスフリット (株式会社ノリタケカンパニーリミテド製) をスクリーン印刷機 (ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS-150) を用いて塗布し、得られた塗膜を100で10分間予備乾燥した後、450で1時間焼成してセル間絶縁層9を得た。その膜厚は約25μmであった。

【0061】

・多孔性半導体層の形成

図1(a)の図番3の部分に市販の酸化チタンペースト (Solaronix社製、商品名：Ti-Nanoxide D/SP、平均粒径13nm) を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、型式：LS-150) を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。スクリーン版は、図1(a)に示すように30mm×

10

20

30

40

50

50 mmの長方形に、端から集電電極までの距離 $X = 4$ mm、集電電極間の距離 $Y = 8$ mmに集電電極の開口（含絶縁層8） = 2 mmを3行×5列 = 15個有するものを用いた。

次いで、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、この工程を繰り返して多孔性半導体層（酸化チタン膜）3を得た。その膜厚は30 μmであった。

【0062】

・多孔性絶縁層の形成

酸化ジルコニウムの微粒子（粒径100 nm、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。得られたペーストを多孔性半導体層3と同様のスクリーン版とスクリーン印刷機を用いて、多孔性半導体層3上に塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、450℃で1時間焼成して多孔性絶縁層（酸化ジルコニウム膜）4を得た。その膜厚は5 μmであった。

【0063】

・触媒層の形成

多孔性絶縁層4上に白金を電子ビーム蒸着器EVD-500A（アネルバ（ANELVA）株式会社製）を用いて蒸着速度0.1 / Sで成膜して膜厚約5 nmの触媒層5を得た。

【0064】

・第2導電層の形成

触媒層5上にチタンを電子ビーム蒸着器EVD-500A（アネルバ（ANELVA）株式会社製）を用いて蒸着速度0.5 / Sで成膜して膜厚約300 nmの第2導電層6を得た。

【0065】

・絶縁層の形成

図1(c)の図番11の部分に絶縁層幅 $Z = 2$ mm、絶縁層長さ $U = 48$ mm、絶縁層間隔 $Y = 8$ mmとなるように、ガラスフリット（株式会社ノリタケカンパニーリミテド製）をスクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS-150）を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、450℃で1時間焼成して絶縁層8、11を得た。

【0066】

・集電電極の形成

上記絶縁層上に、集電電極幅 $Z = 1$ mm、集電電極長さ $U = 47$ mm、集電電極間隔 $Y = 9$ mmとなるように、銀ペースト（株式会社ノリタケカンパニーリミテド製）をスクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS-150）を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を150℃で5分間予備乾燥し、450℃で1時間焼成して集電電極7を得た。

【0067】

・絶縁層の形成

上記集電電極を覆うように絶縁層幅 $Z = 2$ mm、絶縁層長さ $U = 48$ mm、絶縁層間隔 $Y = 8$ mmとなるように、絶縁層をガラスフリット（株式会社ノリタケカンパニーリミテド製）をスクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS-150）を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、450℃で1時間焼成して絶縁層11を得た。得られた絶縁層8、11は、電解液による集電電極の腐食を抑制する働きをもつ。

【0068】

・増感色素の吸着

増感色素 (Solaronix社製、商品名: Ruthenium 620-1H3TB 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 (Aldrich Chemical Company 製) と t-ブチルアルコール (Aldrich Chemical Company 製) の混合溶剤に溶解させて色素吸着用溶液を得た。

得られた色素吸着用溶液に上記の積層体を 40 の温度条件で 20 時間浸漬し、増感色素を多孔質半導体層に吸着させた。その後、積層体をエタノール (Aldrich Chemical Company 製) で洗浄し、約 80 で約 10 分間乾燥させた。

【0069】

・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 LiI (Aldrich Chemical Company 製) が濃度 0.1 モル/リットル、 I_2 (東京化成工業株式会社製) が濃度 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 (TBP、Aldrich Chemical Company 製) が濃度 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 (DMP II、四国化成工業株式会社製) が濃度 0.6 モル/リットルになるように添加し、溶解させて電解質を得た。

【0070】

・太陽電池の作製

セル間絶縁層 9 および封止部 10 (図 1 (c) 参照) 上に、紫外線硬化材 (スリーボンド社製、型番: 31X-088) を塗布し、別途用意した 50 mm x 70 mm x 厚さ 1.0 mm の封止用ガラス基板 (Corning 社製、型番: 7059) と基板 1 とを貼り合せた。封止用ガラス基板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ることにより 2 枚の基板を固定した。

次いで、封止用ガラス基板の電解質注入用孔から電解質を注入し、電解質注入用孔を封止することにより、図 1 に相当する太陽電池を完成した。

【0071】

得られた太陽電池に、 1 kW/m^2 の強度の光 (AM 1.5 ソーラーシミュレータ) を照射して、光電変換効率などを測定した。その結果、短絡電流 $I_{sc} = 27.2 \text{ A}$ 、開放電圧 $V_{oc} = 0.701$ 、FF (フィルファクター) = 0.67、光電変換効率 = 8.52% であった。

なお、光電変換効率は、 I_{sc} の値をアパチャーエリア (光電変換素子の外枠を結んで囲むエリア) の面積で除したものに、 V_{oc} 、FF を乗じたものとした。

【0072】

(実施例 2)

図 2 に示される太陽電池を作製した。

ガラスからなる基板 1 上に SnO_2 膜からなる透明導電層 2 が成膜された、50 mm x 70 mm x 厚さ 4 mm のガラス基板 (日本板硝子株式会社製、 SnO_2 膜付ガラス) を用意した。

【0073】

・封止部 (セル間絶縁層) の形成

図 2 (a) の図番 9 の部分に内枠が 3.2 mm x 5.2 mm、線幅が 0.5 mm となるようにガラスフリット (株式会社ノリタケカンパニーリミテド製) をスクリーン印刷機 (ニューロング精密工業株式会社製、型式: LS-150) を用いて塗布し、得られた塗膜を 100 で 10 分間予備乾燥した後、450 で 1 時間焼成してセル間絶縁層 9 を得た。その膜厚は約 25 μm であった。

【0074】

・多孔性半導体層の形成

図 2 (a) の図番 3 の部分に市販の酸化チタンペースト (Solaronix 社製、商

10

20

30

40

50

品名：Ti-Nanoxide D/SP、平均粒径13nm)を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、型式：LS-150)を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。スクリーン版は、図2(a)に示すように30mm×50mmの長方形に、端から集電電極までの距離 $X = 4.5$ mm、集電電極間の距離 $Y = 9$ mmに集電電極の開口(含絶縁層) = 1mmを3行×5列 = 15個有するものを用いた。

次いで、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、この工程を繰り返して多孔性半導体層(酸化チタン膜)3を得た。その膜厚は30μmであった。

【0075】

・多孔性絶縁層の形成

酸化ジルコニウムの微粒子(粒径100nm、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。得られたペーストを多孔性半導体層3と同様のスクリーン版とスクリーン印刷機を用いて、多孔性半導体層3上に塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、450℃で1時間焼成して多孔性絶縁層(酸化ジルコニウム膜)4を得た。その膜厚は5μmであった。

【0076】

・触媒層の形成

多孔性絶縁層4上に白金を電子ビーム蒸着器EVD-500A(アネルバ(ANELVA)株式会社製)を用いて蒸着速度0.1nm/sで成膜して膜厚約5nmの触媒層5を得た。

【0077】

・第2導電層の形成

触媒層5上にチタンを電子ビーム蒸着器EVD-500A(アネルバ(ANELVA)株式会社製)を用いて蒸着速度0.5nm/sで成膜して膜厚約40nmの第2導電層6を得た。

・絶縁層の形成

上記膜形成においてできた開口部に $\phi = 1$ mmとなるよう絶縁層であるガラスフリット(株式会社ノリタケカンパニーリミテド製)をスクリーン印刷機(ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS-150)を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥し、450℃で1時間焼成して絶縁層8を得た。

【0078】

・増感色素の吸着

増感色素(Solaronix社製、商品名：Ruthenium620-1H3TB A)を、濃度 4×10^{-4} mol/lになるように、体積比1:1のアセトニトリル(Aldrich Chemical Company製)とt-ブチルアルコール(Aldrich Chemical Company製)の混合溶剤に溶解させて色素吸着用溶液を得た。

得られた色素吸着用溶液に上記の積層体を40℃の温度条件で20時間浸漬し、増感色素を多孔質半導体層に吸着させた。その後、積層体をエタノール(Aldrich Chemical Company製)で洗浄し、約80℃で約10分間乾燥させた。

【0079】

・絶縁層(ガラス板)の設置

セル間絶縁層9(図2(c)参照)上に、紫外線硬化材(スリーボンド社製、型番：31X-088)を塗布し、別途用意した50mm×70mm×厚さ1.0mmのガラス基板(Corning7059)と基板1とを貼り合せた。ガラス基板には予め $\phi = 1$ mmで3行×5列 = 15個の集電電極用の開口および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ることにより2枚の基板を固定した。ガラス板は絶縁層11に相当する。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 0 】

・集電電極の形成

図 2 (c) の図番 7 の部分に集電電極幅 $Z = 1 \text{ mm}$ 、集電電極長さ $U = 47 \text{ mm}$ 、集電電極間隔 $Y = 9 \text{ mm}$ となるように、チタンを電子ビーム蒸着器 EVD - 500A (アネルバ (ANELVA) 株式会社製) を用いて蒸着速度 0.5 / S で成膜して膜厚約 300 nm の集電電極 7 を得た。その後、予め電解液注入孔を設けておいた $52 \text{ mm} \times 72 \text{ mm} \times$ 厚さ 1.0 mm のカバーガラス 12 (Corning 7059) を前記、積層体の非受光面側に重ね合わせ、周囲を紫外線硬化材 (スリーボンド社製、型番: 31X - 088) を塗布し、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た。

10

【 0 0 8 1 】

・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 LiI (Aldrich Chemical Company 製) が濃度 0.1 mol/L 、 I_2 (東京化成工業株式会社製) が濃度 0.01 mol/L になるように、さらに添加剤として t - ブチルピリジン (TBP, Aldrich Chemical Company 製) が濃度 0.5 mol/L 、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) が濃度 0.6 mol/L になるように添加し、溶解させて電解質を得た。

【 0 0 8 2 】

・太陽電池の作製

絶縁層 11 に相当するガラス基板に予め設けておいた電解液注入用孔から電解液を注入し、電解液注入用孔を樹脂 31X101 (スリーボンド社製) を用いて封止することにより、図 2 に相当する太陽電池を完成した。

20

得られた太陽電池に、 1 kW/m^2 の強度の光 (AM1.5 ソーラーシミュレータ) を照射して、実施例 1 と同様にして光電変換効率などを測定した。その結果、短絡電流 $I_{sc} = 27.4 \text{ A}$ 、開放電圧 $V_{oc} = 0.702$ 、FF (フィルファクター) = 0.68 、光電変換効率 = 8.72% であった。

【 0 0 8 3 】

(比較例 1)

図 4 に示される太陽電池を作製した。

ガラスからなる基板上 1 に SnO_2 膜からなる透明導電層 2 が成膜された、 $50 \text{ mm} \times 70 \text{ mm} \times$ 厚さ 4 mm のガラス基板 (日本板硝子株式会社製、 SnO_2 膜付ガラス) を用意した。

30

【 0 0 8 4 】

・集電電極の形成

図 4 の図番 7 の部分に集電電極幅 $Z' = 1 \text{ mm}$ 、集電電極長さ $U = 47 \text{ mm}$ 、集電電極間隔 $Y' = 9 \text{ mm}$ となるように、銀ペースト (株式会社ノリタケカンパニーリミテド製) をスクリーン印刷機 (ニューロング精密工業株式会社製、型式: LS - 150) を用いて塗布し、室温で 1 時間レベリングを行った。

40

次いで、得られた塗膜を 150°C で 5 分間予備乾燥し、 450°C で 1 時間焼成して集電電極 7 を得た。

【 0 0 8 5 】

・絶縁層の形成

電解液による集電電極の腐食を抑制する絶縁層を形成した。

図 4 の図番 8 (11) の部分に絶縁層幅 $Z = 2 \text{ mm}$ 、絶縁層長さ $U = 48 \text{ mm}$ 、絶縁層間隔 $Y = 8 \text{ mm}$ となるように、ガラスフリット (株式会社ノリタケカンパニーリミテド製) をスクリーン印刷機 (ニューロング精密工業株式会社製、型式: LS - 150) を用いて塗布し、室温で 1 時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を 80°C で 20 分間予備乾燥し、 450°C で 1 時間焼成して絶縁

50

層を得た。

【0086】

・封止部（セル間絶縁層）の形成

図4の図番9の部分に内枠が32mm×52mm、線幅が0.5mmとなるように、ガラスフリット（株式会社ノリタケカンパニーリミテド製）をスクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS-150）を用いて塗布し、得られた塗膜を100で10分間予備乾燥した後、450で1時間焼成してセル間絶縁層9を得た。その膜厚は約25μmであった。

【0087】

・多孔性半導体層の形成

図4(a)の図番3の部分（セル間絶縁層の枠内）に市販の酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：Ti-Nanoxide D/SP、平均粒径13nm）を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、型式：LS-150）を用いて塗布し、室温で1時間レベリングを行った。スクリーン版は、図4(a)に示すように30mm×50mmの長方形に、端から集電電極までの距離X=4mm、集電電極間の距離Y=8mmに集電電極の幅Z=1mmを3本有するものを用いた。

次いで、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、この工程を繰り返して多孔性半導体層（酸化チタン膜）3を得た。その膜厚は30μmであった。

【0088】

・多孔性絶縁層

酸化ジルコニウムの微粒子（粒径100nm、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。得られたペーストを多孔性半導体層3と同様のスクリーン版とスクリーン印刷機を用いて、多孔性半導体層3上に塗布し、室温で1時間レベリングを行った。

次いで、得られた塗膜を80で20分間予備乾燥し、450で1時間焼成して多孔性絶縁層（酸化ジルコニウム膜）4を得た。その膜厚は5μmであった。

【0089】

・触媒層の形成

多孔性絶縁層4上に白金を電子ビーム蒸着器EVD-500A（アネルバ（ANELVA）株式会社製）を用いて蒸着速度0.1/Sで成膜して膜厚約5nmの触媒層5を得た。

【0090】

・第2導電層の形成

触媒層5上にチタンを電子ビーム蒸着器EVD-500A（アネルバ（ANELVA）株式会社製）を用いて蒸着速度0.5/Sで成膜して膜厚約300nmの第2導電層6を得た。

【0091】

・増感色素の吸着

増感色素（Solaronix社製、商品名：Ruthenium620-1H3TBA）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（Aldrich Chemical Company製）とt-ブチルアルコール（Aldrich Chemical Company製）の混合溶剤に溶解させて色素吸着用溶液を得た。

得られた色素吸着用溶液に上記の積層体を40の温度条件で20時間浸漬し、増感色素を多孔質半導体層に吸着させた。その後、積層体をエタノール（Aldrich Chemical Company製）で洗浄し、約80で約10分間乾燥させた。

【0092】

・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LiI（Aldrich Chemical Company製）が濃度0.1モル/リットル、I₂（東京化成工業株式会

10

20

30

40

50

社製)が濃度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(TBP、Aldrich Chemical Company製)が濃度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(DMPII、四国化成工業株式会社製)が濃度0.6モル/リットルになるように添加し、溶解させて電解質を得た。

【0093】

・太陽電池の作製

セル間絶縁層9(図4参照)上に、紫外線硬化材(スリーボンド社製、型番:31X-088)を塗布し、別途用意した50mm×70mm×厚さ1.0mmの封止用ガラス基板(Corning社製、型番:7059)と基板1とを貼り合せた。封止用ガラス基板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ることにより2枚の基板を固定した。

次いで、封止用ガラス基板の電解質注入用孔から電解質を注入し、電解質注入用孔を封止することにより、図4に相当する太陽電池を完成した。

【0094】

得られた太陽電池に、1kW/m²の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射して、実施例1と同様にして光电変換効率などを測定した。その結果、短絡電流I_{sc}=23.9A、開放電圧V_{oc}=0.701、FF(フィルファクター)=0.65、光电変換効率=7.26%であった。

【0095】

(実施例3)

図3は上記太陽電池のモジュールの作製過程を示す。図3(a)はセル間絶縁層形成後、(b)は絶縁層(触媒層と集電電極を絶縁)形成後、(c)は集電電極形成後を示す。

図3(a)、(b)、(c)に示されるように、3個の図2の太陽電池を図2(d)の接続方法で直列接続した太陽電池モジュールを作製した。

ガラスからなる基板1上にSnO₂膜からなる透明導電層2が成膜された、50mm×170mm×厚さ4.0mmのガラス基板(日本板硝子株式会社製、SnO₂膜付ガラス)を用意した。

【0096】

・透明導電層の切断

図3のD部分の透明導電層2にレーザー光(YAGレーザー、基本波長:1.06μm、西進商事株式会社製)を照射しSnO₂を蒸発させてスクライブを行った。

【0097】

・封止部(セル間絶縁層)の形成

図3(a)の図番9の部分に内枠が32mm×52mm、線幅Aが0.5mmのパターンが3つ並ぶようにガラスフリット(株式会社ノリタケカンパニーリミテド製)をスクリーン印刷機(ニューロング精密工業株式会社製、型式:LS-150)を用いて塗布し、得られた塗膜を100℃で10分間予備乾燥した後、450℃で1時間焼成してセル間絶縁層9を得た。その膜厚は約25μmであった。

【0098】

・多孔性半導体層、多孔性絶縁層、触媒層および第2導電層の形成

実施例2と同様にして、図3(a)のB部分に多孔性半導体層3、多孔性絶縁層4、触媒層5および第2導電層6を形成した。

【0099】

・増感色素の吸着

実施例2と同様にして、増感色素を多孔性半導体層に吸着させた。

【0100】

・絶縁層(ガラス板)の設置

セル間絶縁層9(図3(b)参照)上に、(スリーボンド社製、型番:31X-088

10

20

30

40

50

を塗布し、別途用意した50mm×150mm×厚さ1.0mmのガラス基板(Corning 7059)と基板1とを貼り合せた。ガラス基板には予め、多孔性半導体層、多孔性絶縁層、触媒層および第2導電層の開口に合わせた $\phi = 1\text{mm}$ で(3行×5列=15個)×3の集電電極用の開口、直列接続用の開口Cおよび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ることにより2枚の基板を固定した。ガラス板は絶縁層11に相当する。

さらに、予め電解液注入孔を設けておいた52mm×152mm×厚さ1.0mmのカバーガラス12(Corning 7059)を前記、積層体の非受光面側に重ね合わせ、周囲を紫外線硬化材(スリーボンド社製、型番:31X-088)を塗布し、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た。

10

【0101】

・集電電極の形成

図3(c)の図番7の部分に集電電極幅 $Z = 1\text{mm}$ 、集電電極長さ $U = 47\text{mm}$ 、集電電極間隔 $Y = 9\text{mm}$ となるように、チタンを電子ビーム蒸着器EVD-500A(アネルバ(ANELVA)株式会社製)を用いて蒸着速度 0.5nm/s で成膜して膜厚約300nmの集電電極7を得た。その後、開口部分に当たる部分に、紫外線硬化材(スリーボンド社製、型番:31X-088)を塗布し、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た。

20

【0102】

・電解質の調製

実施例2と同様にして、電解質を得た。

【0103】

・太陽電池モジュールの作製

カバーガラス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31X101(スリーボンド社製)を用いて封止することにより、図3に相当する太陽電池モジュールを完成した。

得られた太陽電池モジュールに、 1kW/m^2 の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射して、実施例1と同様にして光電変換効率などを測定した。その結果、短絡電流 $I_{sc} = 26.9\text{A}$ 、開放電圧 $V_{oc} = 2.11$ 、FF(フィルファクター) = 0.66、光電変換効率 = 8.32%であった。

30

【0104】

(比較例2)

図5に示されるように、3個の図4の太陽電池を図4(b)の接続方法で直列接続したモジュールを作製した。

ガラスからなる基板1上に SnO_2 膜からなる透明導電層2が成膜された、50mm×170mm×厚さ4.0mmのガラス基板(日本板硝子株式会社製、 SnO_2 膜付ガラス)を用意した。

【0105】

・透明導電層の切断

図5のD部分の透明導電層2にレーザー光(YAGレーザー、基本波長:1.06 μm 、西進商事株式会社製)を照射し SnO_2 を蒸発させてスクライブを行った。

【0106】

・集電電極および絶縁層の形成

比較例1と同様にして、図5のB部分に集電電極7および絶縁層8を形成した。

【0107】

・封止部(セル間絶縁層)の形成

図5の図番9の部分に内枠が32mm×51mm、線幅Aが0.5mm、接続部分の幅A'が0.5mmとなるように、ガラスフリット(株式会社ノリタケカンパニーリミテド

40

50

製)をスクリーン印刷機(ニューロング精密工業株式会社製、型式:LS-150)を用いて塗布し、得られた塗膜を100で10分間予備乾燥した後、450で1時間焼成してセル間絶縁層9を得た。その膜厚は約25 μ mであった。

【0108】

・多孔性半導体層、多孔性絶縁層、触媒層および第2導電層の形成

比較例1と同様にして、図5のB部分に多孔性半導体層3、多孔性絶縁層4、触媒層5および第2導電層6を形成した。

【0109】

・増感色素の吸着

比較例1と同様にして、増感色素を多孔性半導体層に吸着させた。

10

【0110】

・電解質の調製

比較例1と同様にして、電解質を得た。

【0111】

・絶縁層(ガラス板)の設置

セル間絶縁層9(図5参照)上に、紫外線硬化材(スリーボンド社製、型番:31X-088)を塗布し、別途用意した50mm \times 150mm \times 厚さ1.0mmの封止用ガラス基板(Corning社製、型番:7059)と基板1とを貼り合せた。封止用ガラス基板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ることにより2枚の基板を固定した。

20

【0112】

・太陽電池モジュールの作製

封止用ガラス基板の電解質注入用孔から電解質を注入し、電解質注入用孔を封止することにより、図4(b)に相当する太陽電池モジュールを完成した。

得られた太陽電池モジュールに、1kW/m²の強度の光(AM1.5ソーラーシミュレータ)を照射して、実施例1と同様にして光電変換効率などを測定した。その結果、短絡電流 $I_{sc} = 21.5$ A、開放電圧 $V_{oc} = 2.71$ 、FF(フィルファクター) = 0.65、光電変換効率 = 6.52%であった。

【図面の簡単な説明】

30

【0113】

【図1-1】本発明の太陽電池における(a)受光面の概略平面図および(b)(a)のX-X概略断面図である。

【図1-2】本発明の太陽電池における(c)非受光面の概略平面図および(d)モジュールとした場合の接続部分の概略断面図である。

【図2-1】本発明の別の太陽電池における(a)受光面の概略平面図および(b)(a)のX-X概略断面図である。

【図2-2】本発明の別の太陽電池における(c)非受光面の概略平面図および(d)モジュールとした場合の接続部分の概略断面図である。

【図3】本発明の太陽電池モジュールの製造工程を示す概略平面図である。

40

【図4】従来の太陽電池における(a)受光面の概略平面図および(b)モジュールとした場合の接続部分の概略断面図である。

【図5】従来の太陽電池モジュールの製造工程を示す概略平面図である。

【符号の説明】

【0114】

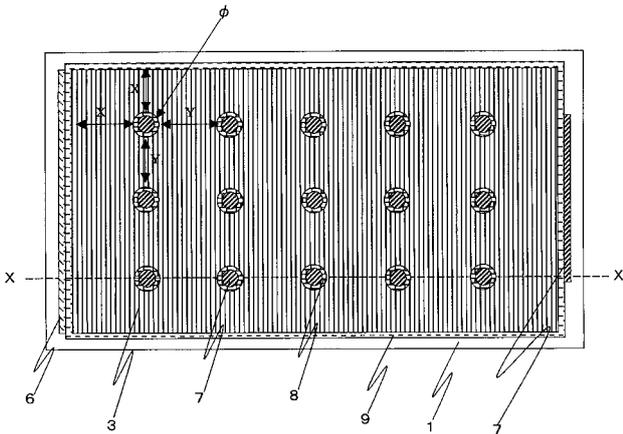
- 1 基板
- 2 透明導電層(第1導電層)
- 3 多孔性半導体層
- 4 多孔性絶縁層
- 5 触媒層

50

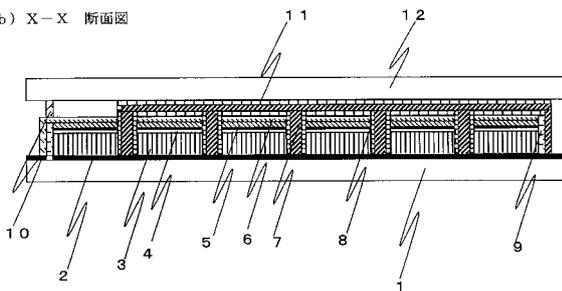
- 6 第2導電層
- 7 集電電極
- 8 絶縁層
- 9 封止部(セル間絶縁層)
- 10 封止部(樹脂)
- 11 絶縁層
- 12 カバーガラス

【図1-1】

(a) 受光面 平面図

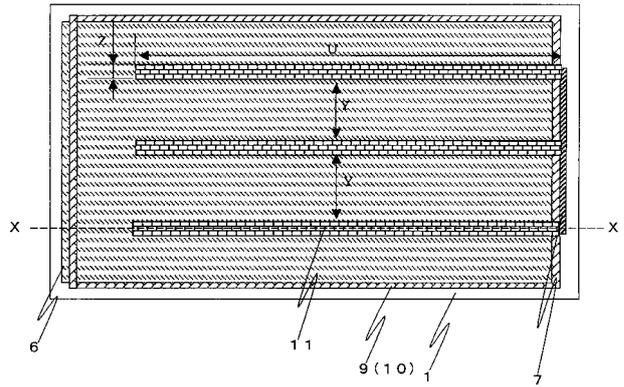


(b) X-X 断面図

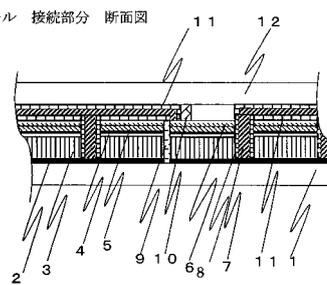


【図1-2】

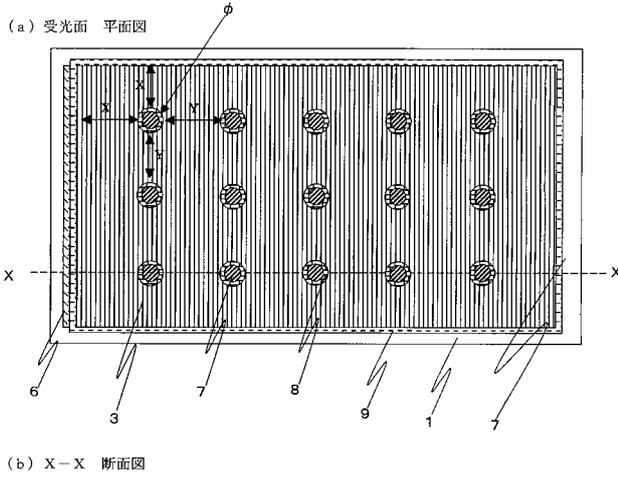
(c) 非受光面 平面図



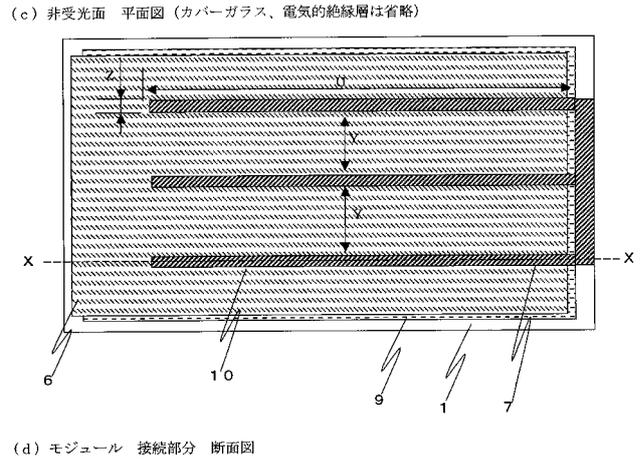
(d) モジュール 接続部分 断面図



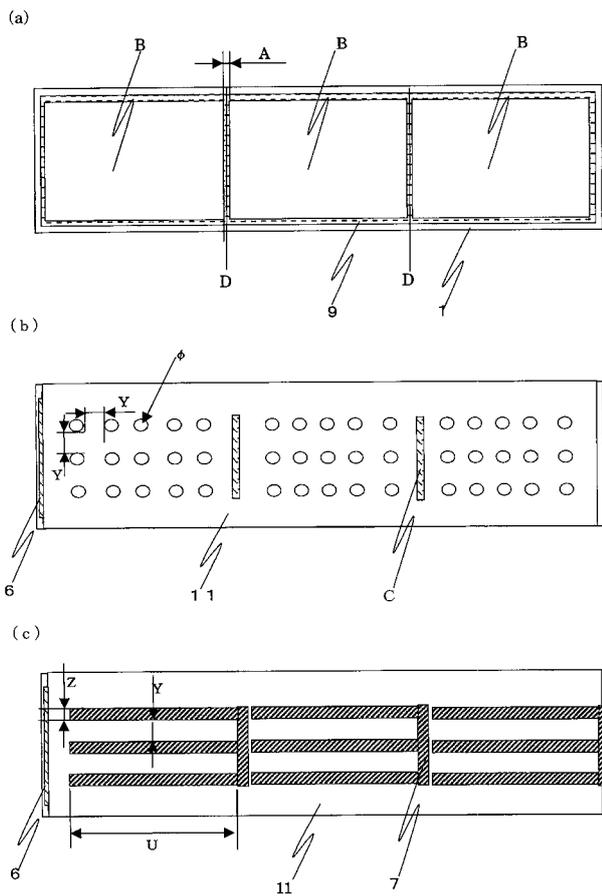
【図 2 - 1】



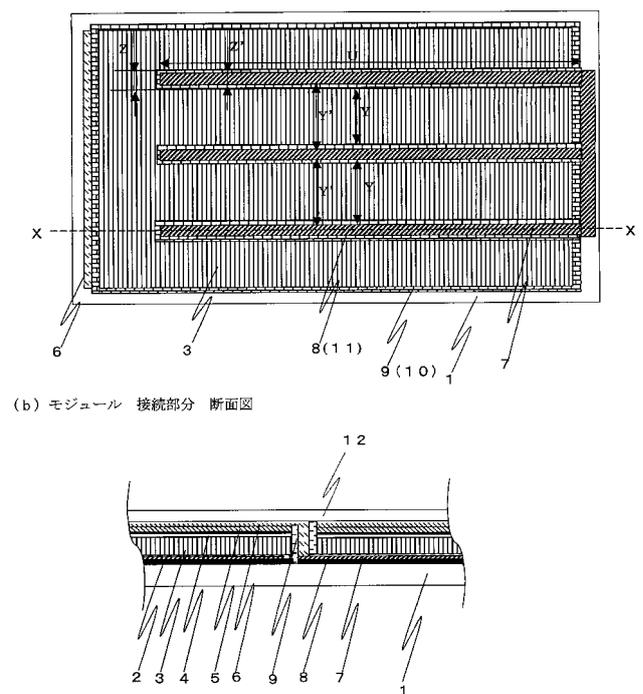
【図 2 - 2】



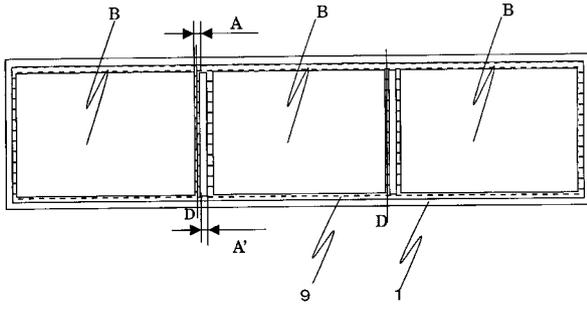
【図 3】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(72)発明者 城戸 政美

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

Fターム(参考) 5F051 AA14 EA11 EA16 FA03 FA06 FA14 FA16 GA03
5H032 AA06 AS06 AS10 AS16 AS19 BB02 BB05 BB06 BB10 CC07
CC09 CC11 CC13 CC14 CC16 CC17 CC23 EE01 EE02 EE04
EE07 EE11 EE14 EE15 EE16 EE17 EE18 EE20
5H043 AA03 BA26 CA08 CA13 FA12 FA22 FA26 HA22F HA23F HA32F
JA02F JA12F KA07F KA08F KA09F KA10F KA13F KA14F KA22F KA44F