

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4039418号  
(P4039418)

(45) 発行日 平成20年1月30日(2008.1.30)

(24) 登録日 平成19年11月16日(2007.11.16)

(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 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-305094 (P2004-305094)	(73) 特許権者	000005832
(22) 出願日	平成16年10月20日(2004.10.20)		松下電工株式会社
(65) 公開番号	特開2005-158709 (P2005-158709A)		大阪府門真市大字門真1048番地
(43) 公開日	平成17年6月16日(2005.6.16)	(74) 代理人	100087767
審査請求日	平成16年10月20日(2004.10.20)		弁理士 西川 恵清
(31) 優先権主張番号	特願2003-372003 (P2003-372003)	(74) 代理人	100085604
(32) 優先日	平成15年10月31日(2003.10.31)		弁理士 森 厚夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	関口 隆史
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
		(72) 発明者	神戸 伸吾
			大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

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モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

色素を担持した半導体層を有する電極と、前記電極の半導体層と対峙する対電極と、前記半導体層と前記対電極との間に配置された電解質層とを有し、かつ前記電解質層が封止材で封止されてなる光電変換素子であって、

前記光電変換素子を、一方の面から他方の面に向けて見た際に、前記半導体層、前記電解質層のいずれもが透視される部分を光電変換部とし、その他の部分を封止部としたとき

前記光電変換素子の一方の面から波長550nmの光を垂直に入射させた場合に、下記(A)~(D)の全ての要件を満足することを特徴とする光電変換素子。

(A) 前記封止部の内部を通過して外部に透過してくる光の、入射光に対する透過率T1が、0.1%以上40%以下；

(B) 前記光電変換部の内部を通過して外部に透過してくる光の、入射光に対する透過率T2が、0.1%以上40%以下；

(C) 前記透過率T1とT2との比T1/T2が、0.05以上20以下；

(D) 前記光電変換部と前記封止部との、下記式によって算出される、 $L^* a^* b^*$ 表記系に基づく色差  $E^*_{a,b}$  が、15以下。

$$E^*_{a,b} = [ (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2 ]^{1/2}$$

$L^*$  = (光電変換部の $L^*$ と封止部の $L^*$ の差)

$a^*$  = (光電変換部の $a^*$ と封止部の $a^*$ の差)

$b^* = (\text{光電変換部の } b^* \text{ と封止部の } b^* \text{ の差})$

【請求項 2】

前記半導体層の一部が、前記封止部に存在している請求項 1 に記載の光電変換素子。

【請求項 3】

前記封止部が、前記半導体層の一部に前記封止材を浸透させることで形成されてなる請求項 2 に記載の光電変換素子。

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の光電変換素子を複数個、平面状または曲面状に配列してなることを特徴とする光電変換モジュール。

【請求項 5】

色素を担持した半導体層を有する電極と、前記電極の半導体層と対峙する対電極と、前記半導体層と前記対電極との間に配置された電解質層とを有し、かつ前記電解質層が封止材で封止されてなる光電変換モジュールであって、

前記光電変換モジュールは、

一方の面から他方の面に向けて、前記光電変換モジュールを見た際に、前記半導体層、前記電解質層のいずれもが透視できる部分を光電変換部とし、その他の部分を封止部としたとき、複数の前記光電変換部が、平面状または曲面状に配列されており、かつ隣接する前記光電変換部同士の間には前記封止部が介在しており、

前記光電変換モジュールの一方の面から波長 550 nm の光を垂直に入射させた場合に、下記 (A) ~ (D) の全ての要件を満足することを特徴とする光電変換モジュール。

(A) 前記封止部の内部を通過して外部に透過してくる光の、入射光に対する透過率  $T_1$  が、0.1% 以上 40% 以下；

(B) 前記光電変換部の内部を通過して外部に透過してくる光の、入射光に対する透過率  $T_2$  が、0.1% 以上 40% 以下；

(C) 前記透過率  $T_1$  と  $T_2$  との比  $T_1 / T_2$  が、0.05 以上 20 以下；

(D) 前記光電変換部と前記封止部との、下記式によって算出される、 $L^* a^* b^*$  表記系に基づく色差  $E^*_{a b}$  が、15 以下。

$$E^*_{a b} = [ (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2 ]^{1/2}$$

$L^* = (\text{光電変換部の } L^* \text{ と封止部の } L^* \text{ の差})$

$a^* = (\text{光電変換部の } a^* \text{ と封止部の } a^* \text{ の差})$

$b^* = (\text{光電変換部の } b^* \text{ と封止部の } b^* \text{ の差})$

【請求項 6】

前記半導体層の一部が、前記封止部に存在している請求項 5 に記載の光電変換モジュール。

【請求項 7】

前記封止部が、前記半導体層の一部に前記封止材を浸透させることで形成されてなる請求項 6 に記載の光電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、減光作用と高い視認性とを備えた光電変換素子と、それを複数個配置してなる光電変換モジュールに関し、特に、減光フィルターとしての利用も可能なデザイン性に優れた光電変換素子と光電変換モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

グレッツェルらが提唱した新しいタイプの色素増感太陽電池は、従来の色素増感太陽電池に比べ、飛躍的に高い光電変換効率 (7% 台) を示して注目を浴びた。色素増感太陽電池は、光を捕集した色素が生成する励起電子を半導体に注入させることによって光電変換を実現している。従って、光捕集力を高めるために増感色素を半導体に多量に担持させること、さらに増感色素からできるだけ早く半導体へ電子を注入させることが重要である。

10

20

30

40

50

グレッツェル・セルとも言われるこの新しい色素増感太陽電池は、超微粒子の酸化チタンからなる多孔質膜に増感色素であるルテニウム錯体を担持させることで、この課題を解決している（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

このグレッツェル・セルは、酸化チタンの超微粒子を分散したペーストを透明電極に塗布し、その酸化チタンに増感色素を担持させ、対電極との間に電解質を充填するだけで組み立てることができる。従来の太陽電池と比べ、簡便な装置で製造が可能であり、次世代太陽電池の一つとして注目されている。

【0004】

従来の太陽電池などの光電変換素子は、結晶シリコン、アモルファスシリコン、CdTe、CuInSeなどの材料から構成されており、光電変換素子自体に透光性がないものである。しかし、グレッツェル・セルからなる光電変換素子は、光電変換素子自体に透光性があるとともに、増感色素による減光性をも有するものである。従って、この減光性を利用して、光電変換素子あるいは複数の光電変換素子を接続一体化した光電変換モジュールを減光フィルターとして活用する方法がある。

10

【0005】

従来の減光フィルターとしては、有色のプラスチックまたはガラスからなるフィルム状や板状の減光フィルター、あるいはフィルム状または板状のプラスチック基板やガラス基板の上に有色膜を設けた減光フィルターなどがある。一般に減光フィルターは、減光作用とともにある程度の透光性、即ち減光フィルターを通して物を見ることができ視認性をも備えている。これに対して、グレッツェル・セルからなる光電変換素子を減光フィルターとして活用した場合には、減光作用と視認性に加えて、減光する光エネルギーを電気に変換できるという新たな価値を付与することができる。

20

【0006】

一方、グレッツェル・セルの課題の一つは耐久性であり、特に電解質の漏液対策が重要である。即ち、酸化チタンが付着された透明電極と対電極との間に配置される電解質を、長期にわたって保持しなければならない。そのため、両電極間に電解質を保持するだけでなく、物理的および化学的な刺激をセルに加えても、電解質がセルから液漏れしないような封止対策が不可欠である。

【0007】

セルの封止の要点は、電解質組成を考慮した封止材の選定と、その封止構造にある。従来、電解質と接する封止材にシリコン樹脂を用い、その外側にエポキシ樹脂を配した封止構造が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、耐久性および耐薬品性に優れたガラスフリットを封止材に使用することも提案されている（例えば、特許文献2、特許文献3参照）。さらに、ホットメルト樹脂なども封止材として用いられていた。ここで、エポキシ樹脂やガラスフリットは透光性のない封止材であり、ホットメルト樹脂は透光性のある封止材である。

30

【0008】

【非特許文献1】グレッツェル（Gratzel）、外1名、「ネイチャー（Nature）」、（英国）、1991年10月24日、第353巻、p.737-740

40

【特許文献1】欧州特許第855726号明細書

【特許文献2】特開2000-348783号公報

【特許文献3】特開2001-185244号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

このように、従来の光電変換素子に用いられてきた封止材は、透光性があるものと、透光性がないものに大きく分けられる。しかし、光電変換素子や光電変換モジュールを前述の減光フィルターとして使用する場合には、透光性のない封止材を用いると、各々の光電変換素子の間に介在する封止材の部分が遮光体となり、減光フィルターの視認性を低下さ

50

せる。一方、透光性の高い封止材を用いると、封止材の部分を光がそのまま透過してしまうため、減光フィルターの減光作用が低下する。

【0010】

また、上記フィルターとしての使用には、何よりデザイン性を重視する必要があり、全体の色調を統一させなければ、光電変換素子の部分と封止材の部分とで色むらが生じ、見苦しく実用性に欠けるものになってしまう。

【0011】

本発明は、適度な透光性と視認性を兼ね備えた減光フィルターとしての活用が目的であり、かつ色むらが少なくデザイン性に優れた新規な光電変換素子および光電変換モジュール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】

【0012】

本発明は、色素を担持した半導体層を有する電極と、前記電極の半導体層と対峙する対電極と、前記半導体層と前記対電極との間に配置された電解質層とを有し、かつ前記電解質層が封止材で封止されてなる光電変換素子であって、前記光電変換素子を、一方の面から他方の面に向けて見た際に、前記半導体層、前記電解質層のいずれもが透視される部分を光電変換部とし、その他の部分を封止部としたとき、前記光電変換素子の一方の面から波長550nmの光を垂直に入射させた場合に、下記(A)～(D)の全ての要件を満足させて光電変換素子を構成することにより、適度な透光性と視認性とを兼ね備えた減光フィルターとして活用でき、かつ色むらがないデザイン性に優れた新規な光電変換素子を提供して、前記課題を解決したものである。

(A) 前記封止部の内部を通過して外部に透過してくる光の、入射光に対する透過率T1が、0.1%以上40%以下；

(B) 前記光電変換部の内部を通過して外部に透過してくる光の、入射光に対する透過率T2が、0.1%以上40%以下；

(C) 前記透過率T1とT2との比T1/T2が、0.05以上20以下；

(D) 前記光電変換部と前記封止部との、下記式によって算出される、 $L^* a^* b^*$ 表記系に基づく色差  $E^*$  が、15以下。

$$E^* = \{ (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

$$L^* = (\text{光電変換部の } L^* \text{ と封止部の } L^* \text{ の差})$$

$$a^* = (\text{光電変換部の } a^* \text{ と封止部の } a^* \text{ の差})$$

$$b^* = (\text{光電変換部の } b^* \text{ と封止部の } b^* \text{ の差})$$

【0013】

また、本発明は、次の(I)または(II)、すなわち、(I)上記本発明の光電変換素子を複数個、平面状または曲面状に配列して光電変換モジュールを構成するか、または、(II)色素を担持した半導体層を有する電極と、前記電極の半導体層と対峙する対電極と、前記半導体層と前記対電極との間に配置された電解質層とを有し、かつ前記電解質層が封止材で封止されてなる光電変換モジュールであって、一方の面から他方の面に向けて、前記光電変換モジュールを見た際に、前記半導体層、前記電解質層のいずれもが透視できる部分を光電変換部とし、その他の部分を封止部としたとき、複数の前記光電変換部が、平面状または曲面状に配列されており、かつ隣接する前記光電変換部同士の間には前記封止部が介在しており、前記光電変換モジュールの一方の面から波長550nmの光を垂直に入射させた場合に、上記(A)～(D)の全ての要件を満足させて光電変換モジュールを構成することにより、適度な透光性と視認性とを兼ね備えた減光フィルターとして活用でき、かつ色むらがないデザイン性に優れた新規な光電変換モジュールを提供して、前記課題を解決したものである。

【0014】

前記光電変換素子、および光電変換モジュールにおいて、その半導体層の一部を前記封止部に存在させることにより、封止部の色調を光電変換部の色調に合わせることができる。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0015】

本発明によれば、減光作用と高い視認性とを備え、特に優れたデザイン性を有し、減光フィルターとしての利用が可能な光電変換素子および光電変換モジュールを提供することができる。すなわち、本発明の光電変換素子および光電変換モジュールを減光フィルターとして活用した場合には、視認性を備えつつ減光作用を有することに加えて、発電機能、すなわち、減光する光エネルギーを電気に変換できるという新たな価値を付与できる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0016】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

10

## 【0017】

本発明の光電変換素子は、色素を担持した半導体層を有する電極と、前記電極の半導体層と対峙する対電極と、前記半導体層と前記対電極との間に配置された電解質層とを備えており、上記の通り、光電変換部と封止部で構成されている。

## 【0018】

また、本発明の光電変換モジュールは、上記光電変換素子を複数個、平面状または曲面状に配列されて構成される他、上記光電変換素子に係る光電変換部と同じ特性を有する光電変換部が複数個、封止部を介して平面状または曲面上に配列されて構成される。

## 【0019】

まず、本発明においては、封止部の色調をできるかぎり光電変換部の色調と同一にすることが必要である。そのための手段としては、(1)封止材に有色フィルムを挟み込む、(2)色素を担持した半導体粒子を混在させた封止材を用いる、(3)染料や顔料を混在させた封止材を用いる、(4)色素を担持させた半導体層の一部に封止材を浸透させて封止を行う、(5)封止部に相当する領域の基板上に有色フィルムを配置する、(6)封止部に相当する領域の基板に色をつける、などが有効であるが、特に、上記(2)や(4)のように、封止部内に半導体層と同じ色素を存在させる方法は、封止部と光電変換部の色調を合わせやすく好ましい。ただし、上記の方法に限定されるものではなく、また、上記手段を2つ以上組み合わせ合わせて採用してもよい。

20

## 【0020】

光電変換部と封止部の色調を定量的に判断するためには、 $L^* a^* b^*$  表記系に基づく色差を利用することができる。ここで、色差は一般にNBS単位(National Bureau Standard)によって示され、 $L^* a^* b^*$  表記系(JIS-Z8722、JIS-Z8727にて規定されている三刺激値 $x$ 、 $y$ 、 $z$ から算出することができる指数)において、光電変換部と封止部との明度の差： $L^*$ 、光電変換部と封止部との色相彩度の差： $a^*$ および $b^*$ (ここで、 $a^*$ は赤みの差、 $b^*$ は青みの差を表す)から、光電変換部と封止部の色差 $E^*_{a_b}$ は、下式により求まる。

30

$$E^*_{a_b} = \{ (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2}$$

## 【0021】

本発明では、上記色差 $E^*_{a_b}$ を15以下、より好ましくは7以下、更に好ましくは3以下、特に好ましくは1.5以下となるように光電変換部と封止部の色調を整える。すなわち、 $E^*_{a_b}$ が15以下という領域は印象レベルでほぼ同じ色合いと認識される領域であり、 $E^*_{a_b}$ が7以下という領域は印象レベルで同じ色合いと認識される領域であり、 $E^*_{a_b}$ が3以下という領域は離間比較において同じ色合いと認識される領域であり、 $E^*_{a_b}$ が1.5以下という領域は隣接比較において同じ色合いと認識される領域である。この $E^*_{a_b}$ 値の下限については、色合いの違いのなさという観点からは $E^*_{a_b}$ は小さければ小さいほど好ましいが、測定機器の再現精度の観点から通常0.3程度が下限となる。 $E^*_{a_b}$ の値を調節して、上記の下限値以下とするには、上記封止部内に色素を存在させる方法により色調を整えることが望ましいが、それのみで色差を小さくすることができない場合は、前述の各種方法を組み合わせ調整すればよい。なお、

40

$L^*$ 、 $a^*$ および $b^*$ の各値は、各部位を任意に10箇所測定した際の平均値を用

50

いることができる。また、測定するスポットの大きさは、直径1mm程度とすればよい。

【0022】

減光作用と高視認性と、さらに発電機能とを有するフィルターを提供するためには、封止部に光電変換部と同等の減光作用と視認性を持たせることが有効である。そのために、本発明者らは、人間の目が色の有無を鋭敏に判定できる波長が550nmの光による封止部の透過率T1が0.1%以上40%以下であることが必要であることを見出した。透過率T1が0.1%未満である場合には、封止部が遮光部となり視認性が低下する。また、透過率T1が40%を超える場合には、封止部を通して外光が強くなり、十分な減光作用が得られない。また、光電変換部に関しても、波長550nmの光の透過率T2が0.1%以上40%以下であることが必要である。透過率T2が0.1%未満である場合には、光電変換部が遮光部となり視認性が低下する。また、透過率T2が40%を超える場合には、透光損失が大きくなり十分な電力が得られない。上記T1およびT2は、視認性の点から、1%以上であることが好ましく、また、減光作用の点からは20%以下であることが好ましく、10%以下であることがより好ましい。

10

【0023】

さらに、封止部と光電変換部との透過光量をできるだけ同様とし、光電変換素子または光電変換モジュール全体の均一性をより一層高める観点から、透過率T1と透過率T2との比T1/T2が0.05以上20以下であることが必要である。T1/T2が0.05未満である場合には、封止部と同様の減光作用を光電変換部が発現せず、また、T1/T2が20を超える場合には、光電変換部と同様の減光作用を封止部が発現せず、減光フィルターとしての有用性が得られない。T1/T2は、0.1以上であることがより好ましく、0.5以上であることが更に好ましく、また、10以下であることがより好ましく、2以下があるのが更に好ましく、1に近い値であるほどよい。

20

【0024】

本発明において、封止部における光の透過率T1の測定は、封止部を通過する波長550nmの光の透過量と入射光量との比により求める。また、光電変換部における光の透過率T2は、光電変換部を通過する波長550nmの光の透過量と入射光量と比により求める。そして、封止部および光電変換部の透過率は、各部位を任意に10箇所測定した際の平均値とする。ここで、封止部および光電変換部における波長550nmの光の透過率は、日本分光株式会社製の「V-570分光光度測定装置」を用いて測定することにより得られる値である。なお、透過率測定に際しては、測定のために封止部および光電変換部を模擬的に拡大したサンプルを用いても良いし、封止部または光電変換部のみが測定計にかかるように周囲部に光を遮断するためのマスクを用いた状態で測定しても構わない。

30

【0025】

上記光電変換部における波長550nmの光の透過率T2を0.1%以上40%以下にするためには、例えば、上記半導体層に担持させる増感色素の量を調整することにより行うことができる。ただし、それに限定されるものではない。

【0026】

また、上記封止部における波長550nmの光の透過率T1を0.1%以上40%以下にするためには、上記の(2)~(4)の方法によって、封止部内にも色素を存在させることが好ましい。すなわち、封止部を構成するための封止材に色素または色素を担持させた半導体粒子を混在させる[上記(2)および(3)]ことや、色素を担持させた上記半導体層を封止部内まで延長して存在させる[具体的には、上記(4)、すなわち、半導体層の一部に封止材を浸透させて封止を行う]ことなどが推奨される。ただし、これらの手法に限定される訳ではなく、また、上記手法を2つ以上組み合わせることで封止部の上記透過率T1を調整してもよい。

40

【0027】

なお、上記透過率の測定に際して、光電変換部と封止部との区別は、光電変換素子の一部領域にのみ光を照射し、光電変換素子の電流または電圧の発生の有無により判断する。すなわち、電流または電圧が発生する場合には、光電変換部に光が照射されていることを

50

意味し、電流または電圧が発生しない場合には、封止部に光が照射されていることを意味する。一部領域に光を照射する手法としては、窓を設けた遮光フィルター越しに光を照射する方法や、光断面積を微小面積まで絞ることが可能なレーザー光などを利用する方法がある。

【 0 0 2 8 】

本発明の光電変換素子および光電変換モジュールの利用形態としては、減光作用と視認性が求められる部位に設置し、必要な減光作用と視認性を発揮しつつ、減光成分を変換して得られた電力を活用する利用形態が挙げられる。具体的には、カーテン；ブラインド；住宅用の窓；自動車、電車、飛行機などの移動体の窓やサンルーフ；アーケードルーフ；車庫や自転車置き場などの屋根、ガラス壁、ドアや仕切り板の透光性のある部分；自動ドア、ベランダに設ける目隠し材や風除けシート；可動式日よけ屋根；パラソル、雨傘、日傘；サングラス；時計や携帯機器の透光性カバー部；ヘルメットのフェイスカバー；などが好ましい。また、透光性（視認性）といった特長を活かし、液晶表示部や電子ペーパーなどの表示機能を備えた機器上に設置する光電変換素子や光電変換モジュール（太陽電池）としての利用も好ましい。ただし、本発明の光電変換素子および光電変換モジュールの利用形態は上記に限定されるものではない。

10

【 0 0 2 9 】

次に、本発明の光電変換素子および光電変換モジュールの実施形態を、図面を参照しつつ説明する。

【 0 0 3 0 】

20

<実施形態 1 >

図 1 は、本発明の光電変換素子の一例（本発明の実施形態 1 の一例）を示す概要断面図である。図 1 において、光電変換素子 1 は、増加色素を担持（固定）させた多孔質の半導体薄膜からなる半導体層 5 が被着された電極（透明電極）4 と、半導体層 5 と対峙する対電極 6 と、電解質層 7 とが積層されており、半導体層 5 および電解質層 7 は、透明な封止材 8 および有色フィルム 9 により、電極 4 と対電極 6 との間で封止されている。電極 4 は一方の基板 2 の表面に形成されており、対電極 6 は他方の基板 3 の表面に形成されている。

【 0 0 3 1 】

ここで、光電変換素子 1 を、電極 4 側の面から対電極 6 側の面へ向けて（すなわち、積層方向 1 2 から）見た場合、半導体層 5、電解質層 7 のいずれもが透視される部分が光電変換部 1 1 であり、それ以外の部分が封止部 1 0 である。

30

【 0 0 3 2 】

本実施形態では、半導体層 5（増感色素を担持した半導体層）は、多孔質の半導体薄膜により構成されており、多量の増感色素を担持することができる。よって、半導体層 5 を構成する半導体薄膜の厚みを変化させて増感色素の量を調整することにより、光電変換部 1 1 における上記透過率 T 2 を制御して、上記の所定値にすることができる。

【 0 0 3 3 】

また、本実施形態では、封止材 8 に有色フィルム 9 を挟み込んでいる。従って、この有色フィルム 9 の色調を調整することにより、封止部 1 0 における上記透過率 T 1 を上記の所定値に調整したり、封止部 1 0 と光電変換部 1 1 との色調を調整して、上記  $E^*_{a,b}$  値を上記所定値に制御することができる。

40

【 0 0 3 4 】

基板 2 および基板 3 としては、透明なガラスまたはプラスチックなどを使用できる。また、プラスチックは可撓性を有するので、柔軟性を必要とする用途に適している。

【 0 0 3 5 】

電極 4 は、光電変換素子 1 の負極として作用する。電極 4 の材質としては、透明性のある導電材などが挙げられる。具体的には、インジウム - スズ酸化物（ITO）、フッ素をドーピングした酸化スズなどの金属酸化物などが例示できる。電極 4 の厚みは、例えば、100 nm ~ 5 μm 程度とすることが好ましい。

50

## 【0036】

対電極6は、光電変換素子1の正極として作用する。対電極6の材質としては、後述する電解質の酸化体に電子を与え得る触媒作用を有する白金(Pt)；グラファイト、カーボンナノチューブ；ポリピロールやポリアニリン、PEDOT(ポリエチレンジオキシチオフェン)などの導電性高分子；などが好ましい。また、対電極6と基板3との間には、対電極6とは異なる材料からなる導電性のある膜を設けてもよい。対電極6の厚みは、例えば、1nm～10μm程度とすることが好ましい。また、対電極6は、図1に示すような膜構造のみならず、直径が1nm～10μm程度の粒子が点在する形態であってもよい。

## 【0037】

増感色素を担持させる半導体層5の厚みは0.1μm以上100μm以下であることが好ましい。半導体層5がこのような厚みであれば、十分な光電変換効果が得られ、また可視光および近赤外光に対する透過性を維持することができるからである。この半導体層5の厚みは、1μm以上であることがより好ましく、5μm以上であることが更に好ましく、10μm以上であることが特に好ましく、また、50μm以下であることがより好ましく、30μm以下であることが更に好ましく、20μm以下であることが特に好ましい。

## 【0038】

半導体層5が半導体粒子により構成される場合、半導体粒子の粒径は一般的には5nm以上1μm以下であることが好ましい。半導体粒子の粒径がこのような値であれば、電解質中の酸化還元物質の移動が容易になるとともに、半導体の表面積が十分に大きくなるので、増感色素の担持量が増加して、十分な光電流が得られるからである。この半導体粒子の粒径は、10μm以上100μm以下であることが、より好ましい。

## 【0039】

半導体材料としては、例えば、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Crなどの金属の酸化物；SrTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>などのペロブスカイト；CdS、ZnS、In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、PbS、Mo<sub>2</sub>S、WS<sub>2</sub>、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、ZnCdS<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>Sなどの硫化物；CdSe、In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>、WSe<sub>2</sub>、HgSe、PbSe、CdTeなどの金属カルコゲナイド；GaAs；Si；Se；Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>；Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub>；InP；AgBr；PbI<sub>2</sub>；HgI<sub>2</sub>；BiI<sub>3</sub>；などが好適に用いられる。また、上記半導体材料から選ばれる少なくとも1種を含む複合体、例えば、CdS/TiO<sub>2</sub>、CdS/AgI、Ag<sub>2</sub>S/AgI、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/ZnSe、CdS/HgS、CdS<sub>x</sub>/CdSe<sub>1-x</sub>、CdS<sub>x</sub>/Te<sub>1-x</sub>、CdSe<sub>x</sub>/Te<sub>1-x</sub>、ZnS/CdSe、ZnSe/CdSe、CdS/ZnS、TiO<sub>2</sub>/Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>、CdS/CdSeCd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>S、CdS/HgS/CdSなども半導体材料として好適に用いることができる。

## 【0040】

図1に示すような、増感色素を担持した半導体層5は、例えば、基板2の表面に形成された電極4の表面に、半導体材料の微粒子を含有するスラリー液を公知慣用の方法、例えば、ドクターブレードやパーコータなどを使う塗布方法や、スプレー法、ディップコーティング法、スクリーン印刷法、スピコート法などにより塗布したり、電着法により電着させたりし、その後、必要に応じて固定化処理を行うことにより作製できる。固定化処理としては、加熱処理や加圧処理などが挙げられる。加熱処理の方式としては、電気炉やホットプレート、マイクロ波などによる加熱方式が好ましく、条件としてはガラス基板の場合400～600程度、フィルム基板の場合80～250程度が好ましい。また、加圧処理としては、プレス機やカレンダーなどによる加圧が挙げられ、圧力としては1～200MPa程度が好ましい。

## 【0041】

また、多孔質の半導体層5の厚みを制御することにより、ラフネスファクター(基板面積に対する多孔質内部の実面積の割合)を決定することができる。ラフネスファクターは

10

20

30

40

50

20以上であることが好ましく、150以上であることがより好ましい。ラフネスファクターが20以上であれば、増感色素の担持量が充分となり、光電変換特性の改善が可能となる。ラフネスファクターの上限値は、一般的には5000程度である。ラフネスファクターは半導体層5の厚みを厚くすると大きくなるため、半導体の表面積の広がり、増感色素の担持量の増加が期待できる。しかし、厚みが厚くなりすぎると、半導体層5の光透過率ならびに抵抗損失に影響が現れ始める。また、半導体層5のポロシティーを高くすれば、厚みを厚くしなくてもラフネスファクターを大きくすることができる。しかし、ポロシティーが高すぎると、導電性粒子である半導体粒子間の接触面積が減少して、抵抗損失の影響を考慮しなくてはならない。このようなことから、半導体層5のポロシティーは50%以上が好ましく、その上限値は一般的には80%程度である。半導体層5のポロシティーは液体窒素温度下で窒素ガスまたはクリプトンガスの吸着・脱離等温曲線の測定結果から算出することができる。

10

**【0042】**

本発明において、半導体層5に担持させる増感色素としては、従来色素増感性光電変換素子で用いられている色素であればいずれも使用できる。このような増感色素のうち、錯体形色素としては、例えば、 $RuL_2(H_2O)_2$ タイプのルテニウム-シス-ジアクア-ピピリジン錯体(ここで、Lは、4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ピピリジンを示す)、または、ルテニウム-トリス( $RuL_3$ )、ルテニウム-ビス( $RuL_2$ )、オスミウム-トリス( $OsL_3$ )、オスミウム-ビス( $OsL_2$ )などのタイプの遷移金属錯体、または亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポリフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体、フタロシアンンなどが挙げられる。また、その他の有機色素としては、9-フェニルキサントレン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、トリフェニルメタン系色素、テトラフェニルメタン系色素、キノン系色素、アゾ系色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアンン系色素、キサントレン系色素などが挙げられる。これらの中でも、特にルテニウム-ビス( $RuL_2$ )誘導体が好ましい。

20

**【0043】**

半導体層5への増感色素の担持量としては、 $1 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$ 以上、より好ましくは $0.1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 以上であって、 $1 \times 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 以下、より好ましくは $9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ 以下とすることが望ましい。このような担持量とすれば、光電変換効率の向上効果が充分になり、かつ無駄な増感色素がなくなり経済的であるからである。

30

**【0044】**

半導体層5への増感色素の担持方法としては、例えば、増感色素を溶かした溶液に、半導体層5を被着させた電極4を有する基板2を浸漬する方法が挙げられる。この溶液の溶媒としては、水、アルコール、トルエン、ジメチルホルムアミドなど、増感色素を溶解可能なものであればいずれも使用できる。また、半導体層5を有する基板2を増感色素溶液中に一定時間浸漬している時に、加熱環流したり、超音波を印加したりすることも有効である。

**【0045】**

光電変換素子1では、半導体層5と対電極6との間には電解質層7が存在する。電解質層に係る電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、その種類は特に限定されないが、酸化体と還元体とが同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。本発明における酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体および還元体の形で存在する一対の物質をいう。また、酸化体とは酸化状態の電解質(例えば、 $I_3^-$ )をいい、還元体とは還元状態の電解質(例えば、 $I^-$ )をいう。

40

**【0046】**

本発明において使用する酸化還元体構成物質としては、例えば、塩素化合物-塩素、ヨウ素化合物-ヨウ素、臭素化合物-臭素、タリウムイオン( $III$ )-タリウムイオン( $I$ )、水銀イオン( $II$ )-水銀イオン( $I$ )、ルテニウムイオン( $III$ )-ルテニウ

50

ムイオン ( I I )、銅イオン ( I I ) - 銅イオン ( I )、鉄イオン ( I I I ) - 鉄イオン ( I I )、バナジウムイオン ( I I I ) - バナジウムイオン ( I I )、マンガン酸イオン - 過マンガン酸イオン、フェリシアン化物 - フェロシアン化物、キノン - ヒドロキノン、フマル酸 - コハク酸などが挙げられ、それらの中でも、ヨウ素化合物 - ヨウ素などが好ましい。そのヨウ素化合物としては、例えば、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウムなどの金属ヨウ化物；テトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジウムヨードなどのヨウ化 4 級アンモニウム塩化合物；ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウムなどのヨウ化ジイミダゾリウム化合物；が特に好ましい。

#### 【 0 0 4 7 】

電解質は、通常、電解物質を溶媒中に溶解させることによって調製される。その電解物質を溶解するために使用する溶媒としては水性溶媒および有機溶媒のいずれも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定化するため、有機溶媒が好ましい。この有機溶媒としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物；酢酸メチル、プロピオン酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどのエステル化合物；ジエチルエーテル、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2 - メチル - テトラヒドロフランなどのエーテル化合物；3 - メチル - 2 - オキソゾジリノン、2 - メチルピロリドンなどの複素環化合物；アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、3 - メトキシプロピロニトリル、スクシノニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、 $\gamma$ -トリニトリルなどのニトリル化合物；スルフォラン；ジメチルスルフォキシド；ジメチルホルムアミド；N, N, N', N' - テトラメチル尿素；ホルムアミド；N - メチルホルムアミド；N - メチルアセトアミド；N - メチルプロピオンアミド；などが挙げられる。また、揮発性の低いイオン性液体も用いることができる。これらの溶媒はそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2 種以上を併用することもできる。

#### 【 0 0 4 8 】

これらの中でも、電解質に使用する溶媒としては、沸点が 1 0 0 以上の溶媒であって、かつ電解質を構成することができるものが好ましい。沸点が 1 0 0 より低い溶媒を使用した場合、光電変換素子を高温環境下で保存したときに内圧上昇に伴う封止破壊が生じやすく、これによる著しい変換効率の低下が生じることがある。これに対して、沸点が 1 0 0 以上の溶媒で電解質を構成した場合には、封止破壊が起こりにくく、長期安定性に優れた光電変換素子を提供することができる。特に、上記例示のニトリル化合物 ( ニトリル系溶媒 ) は、粘度が低くイオン伝導性が優れた電解質 ( すなわち電解質層 7 ) を構成できる特徴を有している。

#### 【 0 0 4 9 】

上記のニトリル化合物 ( ニトリル系溶媒 ) のうち、沸点が 1 0 0 以上のものとしては、例えば、3 - メトキシプロピロニトリル、スクシノニトリル、ブチロニトリル、イソブチロニトリル、バレロニトリル、ベンゾニトリル、 $\gamma$ -トリニトリルが挙げられる。特に 3 - メトキシプロピロニトリルは、高い変換効率を得られ、かつ長期安定性に優れた光電変換素子を提供することができる。

#### 【 0 0 5 0 】

また、電解質を構成する溶媒として、室温溶融塩なども用いることができる。この室温溶融塩としては、特表平 9 - 5 0 7 3 3 4 号公報記載のイミダゾリウム塩などが挙げられ、その中でも、1 - メチル - 3 - プロピルイミダゾリウムアイオダイドは、粘度が低いので、高い変換効率を得るためには好ましい溶媒である。また、電解質を構成する溶媒としては、室温溶融塩と有機溶媒とを混合したものをを用いてもよい。

#### 【 0 0 5 1 】

また、電解質は、液状のものに限られることなく、他の形態のものも用いることができ、例えば、液状の電解質を高分子マトリックスに保持させてゲル状にした状態で用いてもよい。そのような高分子マトリックスとしては、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロ

10

20

30

40

50

ピレン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、スチレンなどの重合性モノマーを単独で重合させた単独重合体またはそれらのモノマーを2種以上共重合させた共重合体などを用いることができる。

#### 【0052】

上記の高分子マトリックスとしては、例えば、フッ化ビニリデンの単独重合体（ポリフッ化ビニリデン）や、フッ化ビニリデンと上記例示の他の重合性モノマー（以下、「共重合性モノマー」という）との共重合体が好ましい（以下、ポリフッ化ビニリデンと、フッ化ビニリデン共重合体を纏めて、「フッ化ビニリデン系高分子化合物」という場合がある）。共重合体の場合には、共重合性モノマーを、例えば、モノマー全量に対して1～50mol%（好ましくは、25mol%以下）で使用することができる。特に本発明では、フッ化ビニリデンにヘキサフルオロプロピレンを1～25mol%共重合させたフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体を高分子マトリックスとし、これに上記の電解質を保持させたイオン伝導性フィルムを、好適に用いることができる。また、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体は、共重合比の異なる2種以上を混合して使用してもよい。

10

#### 【0053】

さらに、これらの共重合性モノマーを2種類以上用いてフッ化ビニリデンと共重合させることもできる。例えば、フッ化ビニリデン+ヘキサフルオロプロピレン+テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン+テトラフルオロエチレン+エチレン、フッ化ビニリデン+テトラフルオロエチレン+プロピレンなどの組み合わせで共重合させて得られる共重合体を使用することもできる。

20

#### 【0054】

また、本発明においては、フッ化ビニリデン系高分子化合物に、ポリアクリレート系高分子化合物、ポリアクリロニトリル系高分子化合物およびポリエーテル系高分子化合物から選ばれる1種以上の高分子化合物を混合して用いることもできる。このときの混合割合は、ポリフッ化ビニリデン系高分子化合物100質量部に対して、上記の高分子化合物を、通常200質量部以下とすることができる。

#### 【0055】

上記のフッ化ビニリデン系高分子化合物の数平均分子量としては、通常、10,000～2,000,000であり、好ましくは100,000～1,000,000のものを好適に使用することができる。

30

#### 【0056】

上記電解質層7の外周部に配置され、電解質層7の存在する領域を封止するための封止材8としては、例えば、ポリオレフィン（低密度ポリエチレン、エチレン-オレフィン共重合体など）、ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-（メタ）アクリル酸類共重合体（エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸メチル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、エチレン-メタアクリル酸共重合体など）、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂（シリコーン樹脂など）、アイオノマー樹脂のほか、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリジエン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、フッ素樹脂系、ポリアミド系のエラストマーなどを使用することができる。

40

#### 【0057】

また、有色フィルム9としては、ポリイミドフィルムや、着色したポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアリレートフィルム、シクロオレフィンポリマーフィルム、ノルボルネン樹脂フィルムなどを使用することができる。

#### 【0058】

##### <実施形態2>

図2は、本発明の実施形態2の一例を示す概要断面図である。図2の光電変換素子のうち、図1の光電変換素子と作用が共通する要素については、同じ符号を付して重複説明を

50

避ける（後記の光電変換素子および光電変換モジュールの各実施形態を示す図についても同じである）。この実施形態2は、封止材8として、着色を施したものをを用いた例である。封止材8に着色を施してその色調を調整することにより、封止部10における上記透過率 $T_1$ を上記の所定値に制御したり、封止部10と光電変換部11との色調を調整して、上記  $E^*_{a,b}$  値を上記所定値に制御することができる。

#### 【0059】

封止材に着色を施す際には、顔料や染料が用いられるが、それらのうち、顔料としては、例えば、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムイエロー、カドミウムイエロー、チタンイエロー、酸化クロム、アゾ系顔料、フタロシアン系顔料、キナクリドン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、スレン系顔料、ベリレン系顔料、ベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体顔料などを用いることができる。また、染料としては、例えば、アゾ染料、金属錯塩染料、ナフトール染料、アントラキノン染料、インジゴ染料、カーボニウム染料、キノニンイミン染料、キサントン染料、シアニン染料、キノリン染料、ニトロ染料、ニトロソ染料、ベンゾキノロン染料、ナフトキノロン染料、フタロシサニン染料、金属フタロシアン染料などを用いることができる。また、顔料や染料により着色した微粒子を封止部や封止材中に存在させることによって着色を施してもよい。また、前記微粒子としては、シリカ微粒子など接着剤用フィラーとして用いられているものを使用すればよい。

#### 【0060】

##### <実施形態3>

図3は、本発明の実施形態3を示す概要断面図である。この実施形態3の光電変換素子では、封止部10において、色素を担持した半導体層5の一部5aに封止材8を浸透させており、半導体層5の一部5aが封止部10内に存在している。このような構造とすることで、封止部10における上記透過率 $T_1$ を上記の所定値に制御したり、封止部10と光電変換部11との色調を調整して、上記  $E^*_{a,b}$  値を上記所定値に制御することができる。

#### 【0061】

また、本発明には、複数個の上記光電変換素子を、平面状または曲面状に配列してなり、かつ透光性を有する光電変換モジュール、および上記光電変換素子に係る光電変換部と同じ特性を有する光電変換部を複数個、平面状または曲面状に配列してなり、かつ透光性を有する光電変換モジュールも包含される。本発明の光電変換モジュールでは、光電変換部と封止部の色調が合っているため、大面積でも色むらの少ない太陽電池が実現される。以下、本発明の光電変換モジュールに係る実施形態について説明する。

#### 【0062】

##### <実施形態4>

図4は、本発明の実施形態4の一例を示す概要断面図である。この実施形態4は、複数の光電変換部11が、封止部10を介して直列または並列に接続されてなる光電変換モジュール13である。

#### 【0063】

##### <実施形態5>

図5は、本発明の実施形態5の一例を示す概要断面図である。この実施形態5の光電変換モジュールでは、増感色素を担持した半導体層5は、電解質層7よりも若干幅が広く、両端の電解質層7と接しない部分が、封止部10内に存在して、封止部10の一部を構成している。また、封止部10内の基板3表面にも、増感色素を担持した半導体層14が存在させることにより、封止部10と光電変換部11との色調を合わせている。図5に示す構造の光電変換モジュールでは、封止材8が存在する部位においても、増感色素を担持した半導体層5、14が、封止部10の透過率 $T_1$ および色味を決定する主因子となるため、かかる構造は、透過率の差や色差の小さなモジュールを構成するのに適している。

#### 【0064】

また、図6には、本発明の実施形態5の他の例の概要断面図を示しているが、この図6

10

20

30

40

50

の光電変換モジュールのように、封止部 10 内での半導体層 5 の占める割合をより大きくし、封止部 10 を積層方向 12 から透かして見た時に、封止部 10 内で相対する半導体層 5 と半導体層 14 の一部が重なって見えるようにしてもよく、このようにすることで、半導体層 5 を被着させた電極 4 を有する基板 2 と対電極 6 を有する基板 3 とを封止材 8 で貼り合わせるときに位置ずれが生じたとしても、封止部を垂直視した際に、半導体層の存在しない部分が生じるのを防止することができる。

#### 【0065】

##### <実施形態 6>

図 7 は、本発明の実施形態 6 の一例を示す概要断面図である。この実施形態 6 の光電変換モジュールは、図 6 に示した実施形態 5 の光電変換モジュールにおいて、色素を担持した半導体層 5、14 の厚みに変化をもたせたものである。このような構造を採用することで、半導体層 5 を被着させた電極 4 を有する基板 2 と対電極 6 を有する基板 3 とを封止材 8 で貼り合わせる際の位置ずれへの対応をとりつつ、光電変換モジュール 13 を垂直視した場合に、封止部 10 で光が透過する半導体層の厚みが、どの箇所でもできるだけ等しくなるようにその厚みを調整することにより、位置の違いによる色調および透過率の差を非常に小さくすることができる。

#### 【0066】

##### <実施形態 7>

図 8 は、本発明の実施形態 7 の一例を示す概要断面図である。この実施形態 7 の光電変換モジュールは、隣接する光電変換部 11 の半導体層 5 と対電極 6 とを交互に反転して配置したものであり、それぞれの光電変換部 11 は、電極 4 を介して直列に接続されている。なお、実施形態 5 (図 7) について上述した通り、封止部 10 内での半導体層 5 の占める割合をより大きくすれば、半導体層 5 を被着させた電極 4 を有する基板 2 と対電極 6 を有する基板 3 とを封止材 8 で貼り合わせる際の位置ずれに対応しやすくなる。

#### 【0067】

また、図 9 は、本発明の実施形態 7 の他の例を示す概要断面図であるが、この図 9 のように封止部 10 内に存在する半導体層の厚みを調整することにより、上記実施形態 6 (図 7) の光電変換モジュールと同様に、位置の違いによる色調および透過率の差を非常に小さくすることができる。

#### 【0068】

なお、本発明の光電変換モジュールが、上記本発明の光電変換素子を複数個、平面状または曲面状に配列してなる態様の場合には、隣接する光電変換素子同士が、間に介在する封止部を共有している箇所を有していても構わない。

#### 【実施例】

#### 【0069】

次に実施例を挙げて本発明をより具体的に例示する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0070】

##### 実施例 1

以下のようにして、図 1 に示したものと同一構造の光電変換素子を作製した。

#### 【0071】

平均一次粒子径が 20 nm の高純度酸化チタン粉末をエチルセルロース中に分散させ、スクリーン印刷用のペーストを調製した。得られたペーストを旭硝子社製の厚さ 1 mm の導電性ガラス基板 (表面抵抗: 15  $\Omega$ ) 上に塗布して乾燥し、得られた乾燥物を 500  $^{\circ}$ C で 30 分間、空気中で焼成し、基板上の透明電極上に厚さ 8  $\mu$ m の多孔質酸化チタン層からなる半導体層を形成した。

#### 【0072】

次に、この多孔質酸化チタン層を有する基板を、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ピピリジン)<sub>2</sub>-(NSC)<sub>2</sub>] で表される増感色素の溶液中に浸漬し、20  $^{\circ}$ C で 24 時間放置した後、引き上げて乾燥した。なお、上記増感色素溶液としては、アセ

10

20

30

40

50

トニトリルとt-ブタノールとの容積比50:50の混合溶液に、上記増感色素を $3 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ の濃度で含有させた溶液を使用した。ここまでの工程を図1にあわせて説明すると、基板2上に形成された第1の電極4に増感色素を担持させた多孔質酸化チタン層からなる半導体層5が被着されたことになる。

【0073】

対電極6には、旭ガラス社製の、厚さ20nmで、Pt(白金)をスパッタリングした透明電極付きガラスに、 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ 溶液(溶媒:イソプロピルアルコール)を $5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6} \text{ dm}^3/\text{cm}^3$ の割合で塗布し、450で15分間熱処理したものを用いた。

【0074】

電極4と対電極6との貼り合わせは、波長550nmの光の透過率が25%のポリイミドフィルム(有色フィルム)の両面に、厚さ20 $\mu\text{m}$ のデュポン社製の熱可塑性合成樹脂「ハイミラン1702」(商品名)を貼り付けたものを用い、加熱することによって行った。その加熱は、450で30秒間行い、電解質層7を構成する電解質の注入は、対電極6に設けた直径1mmの注入口より減圧注入方式により行った。なお、その注入口の封止は、厚さ500 $\mu\text{m}$ のカバーガラスを、上記「ハイミラン1702」により注入口に固定することによって行った。

【0075】

上記電解質としては、3-メトキシプロピオニトリルに、ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドを $0.6 \text{ mol/dm}^3$ 、ヨウ素を $0.1 \text{ mol/dm}^3$ 、N-メチルベンゾイミダゾールを $0.5 \text{ mol/dm}^3$ 、それぞれ溶解したものを用いた。

【0076】

このようにして作製した光電変換素子の封止部と光電変換部における波長550nmの光の透過率を前記の測定方法により測定した。ポリイミドフィルムが茶色を呈していること、また、ガラス基板の表面での反射損失があることなどにより、最終的には、封止部の透過率T1は20%となり、また、光電変換部の透過率T2は20%となった。そして、封止部の透過率T1と光電変換部の透過率T2との比T1/T2は1.0であった。

【0077】

また、光電変換部と封止部との色差 $E^*_{a,b}$ を、日本電色工業(株)製「MMP-1001(color and color difference meter)」により測定した。測定は、光電変換部および封止部について、それぞれ任意に10箇所の測定点を選んで行い、得られた測定値を平均した。その結果を後記の表1に示す。

【0078】

実施例2

電極4と対電極6との貼り合わせに、あらかじめ赤褐色顔料により着色を施した厚さ20 $\mu\text{m}$ のデュポン社製の熱可塑性合成樹脂「ハイミラン1702」(商品名)を用い、封止部に有色フィルムを用いなかった以外は、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0079】

この実施例2の光電変換素子について、実施例1と同様に、封止部と光電変換部における波長550nmの光の透過率を測定した。ポリイミドフィルムが茶色を呈していること、また、熱可塑性合成樹脂「ハイミラン1702」(商品名)による光の吸収があることなどにより、最終的には、封止部の透過率T1は18%となり、また、光電変換部の透過率T2は20%であり、封止部の透過率T1と光電変換部の透過率T2との比T1/T2は0.9であった。

【0080】

また、光電変換部と封止部との色差 $E^*_{a,b}$ を、実施例1と同様にして測定した。その結果を後記の表1に示す。

【0081】

実施例3

10

20

30

40

50

実施例 1 の光電変換素子で用いたのと同じ原材料を用いて、図 4 に示す構造であって、実施例 1 の光電変換素子に係る光電変換部と同じ構成の光電変換部が、実施例 1 の光電変換素子に係る封止部と同じ構成の封止部を介して 5 個平面状に配列してなる光電変換モジュールを作製した。

【 0 0 8 2 】

この実施例 3 の光電変換モジュールについて、実施例 1 と同様に、封止部と光電変換部における波長 5 5 0 n m の光の透過率  $T_1$ 、 $T_2$  を測定したところ、実施例 1 と同一の結果となった。

【 0 0 8 3 】

また、光電変換部と封止部との色差  $E^*_{a,b}$  を、実施例 1 と同様に測定したところ、実施例 1 と同一の結果となった。

10

【 0 0 8 4 】

比較例 1

封止材としてガラスフリットペーストを用いて電極 4 と対電極 6 を貼り合わせ、その状態で、4 0 0 で 2 0 分間加熱して封止を行い、封止材の部分には有色フィルムを用いなかった以外は、実施例 1 と同様に光電変換素子を作製した。

【 0 0 8 5 】

この光電変換素子について、実施例 1 と同様に、封止部と光電変換部における波長 5 5 0 n m の光の透過率を測定したところ、封止部の透過率  $T_1$  は 0 % であり、光電変換部の透過率  $T_2$  は 2 0 % であった。従って、封止部の透過率  $T_1$  と光電変換部の透過率  $T_2$  との比  $T_1 / T_2$  は 0 であった。また、光電変換部と封止部との色差  $E^*_{a,b}$  を、実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 8 6 】

比較例 2

封止材としてシリコン樹脂 [セメダイン株式会社製「バスコーク (商品名) 」] を用いた以外は、比較例 1 と同様に光電変換素子を作製した。

【 0 0 8 7 】

この光電変換素子について、実施例 1 と同様に、封止部と光電変換部における波長 5 5 0 n m の光の透過率を測定したところ、封止部の透過率  $T_1$  は 5 0 % であり、光電変換部の透過率  $T_2$  は 2 0 % であった。従って、封止部の透過率  $T_1$  と光電変換部の透過率  $T_2$  との比  $T_1 / T_2$  は 2 . 5 であった。また、光電変換部と封止部との色差  $E^*_{a,b}$  を、実施例 1 と同様に測定した結果を表 1 に示した。

30

【 0 0 8 8 】

比較例 3

封止材として、厚さ 2 0  $\mu$  m のデュポン社製の熱可塑性合成樹脂「ハイミラン 1 7 0 2 」 (商品名) を用いて電極 4 と対電極 6 とを貼り合わせて封止した以外は、実施例 1 と同様に光電変換素子を作製した。

【 0 0 8 9 】

この光電変換素子について、実施例 1 と同様に、封止部と光電変換部における波長 5 5 0 n m の光の透過率を測定したところ、封止部の透過率  $T_1$  は 5 0 % であり、光電変換部の透過率  $T_2$  は 2 0 % であった。従って、封止部の透過率  $T_1$  と光電変換部の透過率  $T_2$  との比  $T_1 / T_2$  は 2 . 5 であった。また、光電変換部と封止部との色差  $E^*_{a,b}$  を、実施例 1 と同様に測定した結果を、表 1 に示した。

40

【 0 0 9 0 】

なお、上記実施例および比較例で使用した薬剤はすべて乾燥したのを用い、また、組立作業はドライルームで行い、組立時にセル内に水分が混入することを極力避けるよう配慮した。

【 0 0 9 1 】

【表 1】

	光電変換部			封止部			色差 $\Delta E^*_{ab}$
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	
実施例1	15.6	19.6	7.9	19.4	25.1	11.2	7.5
実施例2	15.6	19.6	7.9	17.6	19.0	5.7	3.0
実施例3	15.6	19.6	7.9	19.4	25.1	11.2	7.5
比較例1	15.6	19.6	7.9	44.1	2.5	-3.3	35.1
比較例2	15.6	19.6	7.9	42.7	1	5.5	33.0
比較例3	15.6	19.6	7.9	52.0	2.1	3.2	40.7

## 【0092】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 2 の光電変換素子および実施例 3 の光電変換モジュールは、比較例 1 ~ 3 の光電変換素子に比べて、 $E^*_{ab}$  が小さく、光電変換部と封止部との色調の違いが小さいことを示していた。もとより、肉眼での観察でも、実施例 1 ~ 2 の光電変換素子および実施例 3 の光電変換モジュールでは、光電変換部と封止部との色の違いがほとんどなく、色むらがほとんどなかった。

## 【0093】

これに対して、比較例 1 ~ 3 の光電変換素子では、色差 ( $E^*_{ab}$ ) が 35.1、33.0 および 40.7 と大きく、光電変換部と封止部との色調の違いが大きいことを示していた。もとより、肉眼での観察でも、外観上、光電変換部と封止部との色の違いが大きかった。

## 【0094】

また、封止部の透過率  $T_1$  が 0% と低い比較例 1 の光電変換素子では、封止部を光が全く通らず、この部分を介して外部を見ることができず、光電変換素子全体の視認性が低下した。また、封止部の透過率  $T_1$  が 50% と高い比較例 2 および比較例 3 の光電変換素子では、封止部の減光作用が著しく低くなり、実用上の問題が生じた。

## 【0095】

これに対し、透過率が 20% である封止部を備え、かつ封止部の透過率  $T_1$  と光電変換部の透過率  $T_2$  との比  $T_1 / T_2$  が 1.0 である実施例 1 の光電変換素子および実施例 3 の光電変換モジュール、上記  $T_1 / T_2$  が 0.9 である実施例 2 の光電変換素子では、封止部および光電変換部ともに減光作用と視認性とを兼ね備えており、封止部および光電変換部の全体において発電するフィルターとしての活用に適していた。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0096】

【図 1】本発明の実施形態 1 (光電変換素子) の一例を概的に示す断面図である。

【図 2】本発明の実施形態 2 (光電変換素子) の一例を概的に示す断面図である。

【図 3】本発明の実施形態 3 (光電変換素子) の一例を概的に示す断面図である。

【図 4】本発明の実施形態 4 (光電変換モジュール) の一例を概的に示す断面図である。

【図 5】本発明の実施形態 5 (光電変換モジュール) の一例を概的に示す断面図である。

【図 6】本発明の実施形態 5 (光電変換モジュール) の他の例を概的に示す断面図である。

【図 7】本発明の実施形態 6 (光電変換モジュール) の一例を概的に示す断面図である。

【図 8】本発明の実施形態 7 (光電変換モジュール) の一例を概的に示す断面図である。

10

20

30

40

50

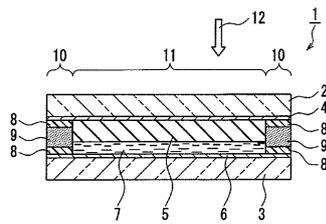
【図9】本発明の実施形態7（光電変換モジュール）の他の例を概略的に示す断面図である。

【符号の説明】

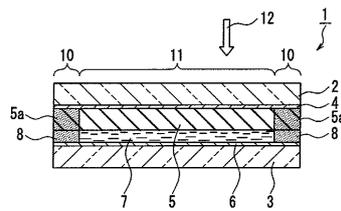
【0097】

- 1 光電変換素子
- 2、3 基板
- 4 電極
- 5、5 a、1 4 半導体層
- 6 対電極
- 7 電解質層
- 8 封止材
- 9 有色フィルム
- 10 封止部
- 11 光電変換部
- 12 積層方向
- 13 光電変換モジュール

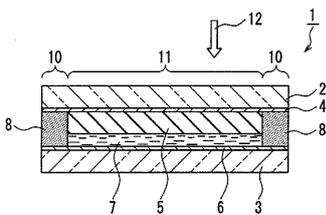
【図1】



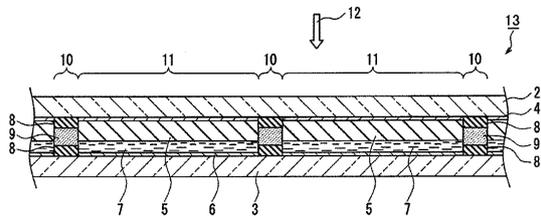
【図3】



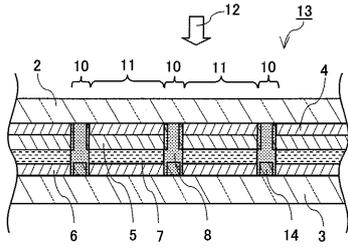
【図2】



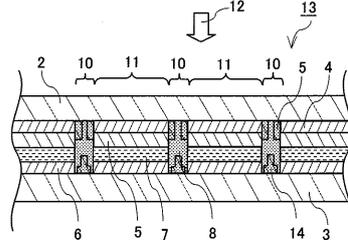
【図4】



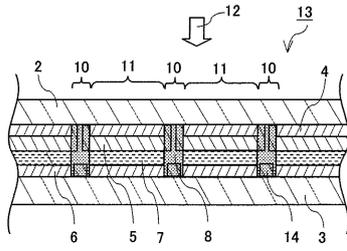
【図5】



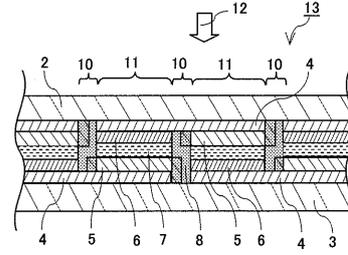
【図7】



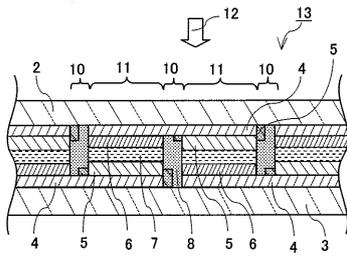
【図6】



【図8】



【図9】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 石田 修  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
- (72)発明者 滝 哲也  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
- (72)発明者 児島 克典  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内
- (72)発明者 宮田 照久  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開2003-217690(JP,A)  
特開2003-187883(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |
|------|-------|
| H01M | 14/00 |
| H01L | 31/04 |