

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3966638号  
(P3966638)

(45) 発行日 平成19年8月29日(2007.8.29)

(24) 登録日 平成19年6月8日(2007.6.8)

(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 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平11-74845	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成11年3月19日(1999.3.19)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2000-268891(P2000-268891A)	(74) 代理人	100109900
(43) 公開日	平成12年9月29日(2000.9.29)		弁理士 堀口 浩
審査請求日	平成14年3月13日(2002.3.13)	(72) 発明者	櫻井 正敏
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内
		(72) 発明者	内藤 勝之
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内
		(72) 発明者	堀口 昭宏
			神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多色色素増感透明半導体電極部材とその製造方法、多色色素増感型太陽電池、及び表示素子

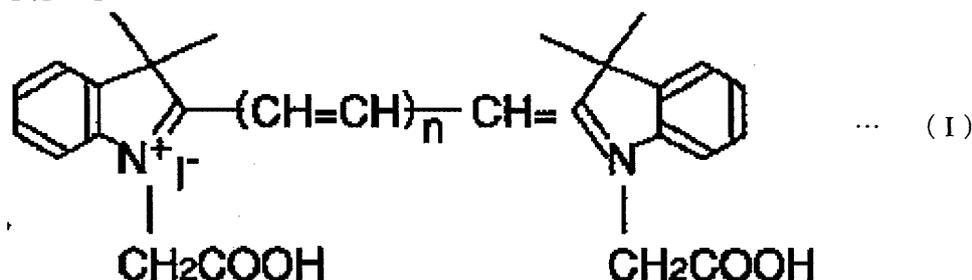
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

TiO<sub>2</sub> からなる透明半導体層と、前記透明半導体層表面の複数の部位に吸着し、シアニンイエロー増感色素、シアニンマゼンタ増感色素、シアニンシアン増感色素、これら色素の混合、及び黒増感色素から選択された複数色の色素を吸着した増感色素吸着部とから成る事を特徴とする多色色素増感透明半導体電極部材。

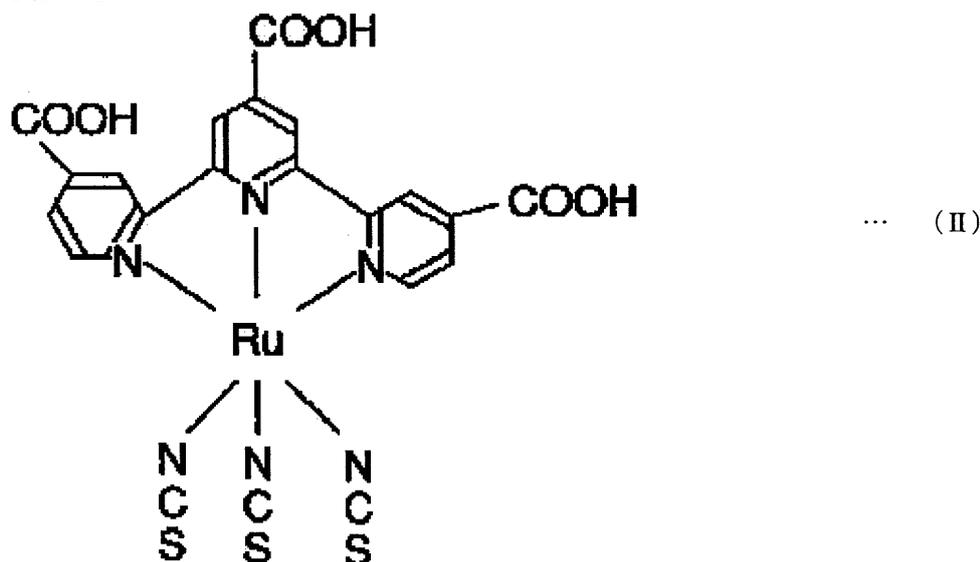
【請求項2】

TiO<sub>2</sub> からなる透明半導体層と、前記透明半導体層表面の複数の部位に吸着し、式【化1】



において n = 0 としたシアニンイエロー増感色素、(I) 式において n = 1 としたシアニンマゼンタ増感色素、(I) 式において n = 2 としたシアニンシアン増感色素、これら色素の混合、及び式

【化2】



10

で表される黒増感色素から選択された複数色の色素を吸着した増感色素吸着部とから成る事を特徴とする多色色素増感透明半導体電極部材。

【請求項3】

前記増感色素吸着部が、前記透明半導体層に規則的に複数色配置されている事を特徴とする請求項1、2のいずれかに記載の多色色素増感透明半導体電極部材。

20

【請求項4】

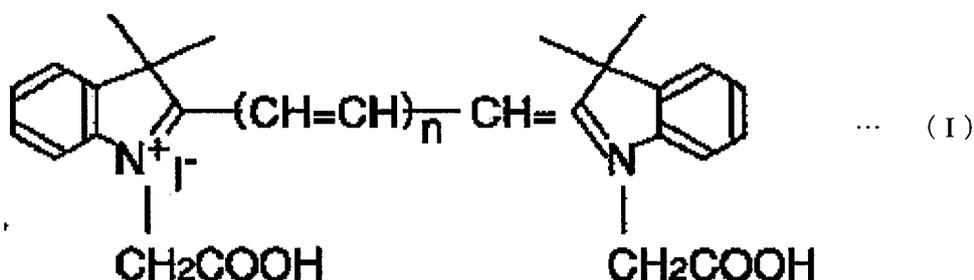
第1の透明電極と、前記第1の透明電極上に設けられた、 $TiO_2$  からなる透明半導体層と、前記透明半導体層表面の複数の部位に吸着し、シアニンイエロー増感色素、シアニンマゼンタ増感色素、シアニンシアン増感色素、これら色素の混合、及び黒増感色素から選択された複数色の色素を吸着した増感色素吸着部と、前記増感色素吸着部上に設けられたキャリア移動層と、前記キャリア移動層上に設けられた第2の透明電極とから成る事を特徴とする多色色素増感型太陽電池。

【請求項5】

第1の透明電極と、前記第1の透明電極上に設けられた、 $TiO_2$  からなる透明半導体層と、前記透明半導体層表面の複数の部位に吸着し、式

30

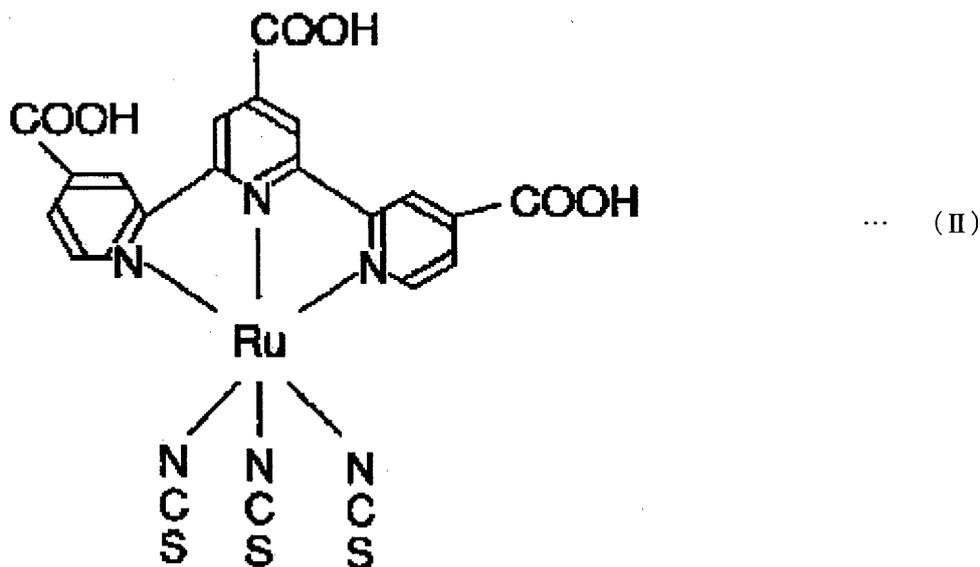
【化3】



40

において  $n = 0$  としたシアニンイエロー増感色素、(I)式において  $n = 1$  としたシアニンマゼンタ増感色素、(I)式において  $n = 2$  としたシアニンシアン増感色素、これら色素の混合、及び式

【化 4】



10

で表される黒増感色素から選択された複数色の色素を吸着した増感色素吸着部と、前記増感色素吸着部上に設けられたキャリア移動層と、前記キャリア移動層上に設けられた第2の透明電極とから成る事を特徴とする多色色素増感型太陽電池。

【請求項 6】

20

前記増感色素吸着部が、前記透明半導体層に規則的に複数色配置されている事を特徴とする請求項 4、5 のいずれかに記載の多色色素増感型太陽電池。

【請求項 7】

少なくとも前記第 1 の透明電極及び前記第 2 の透明電極の一方の表面、または少なくとも前記第 1 の透明電極及び前記第 2 の透明電極の一方の中に補助電極を設けた事を特徴とする請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載の多色色素増感型太陽電池。

【請求項 8】

請求項 6 記載の多色色素増感型太陽電池がカラーフィルターである事を特徴とする表示素子。

【請求項 9】

30

前記表示素子が反射型液晶表示素子である事を特徴とする請求項 8 記載の表示素子。

【請求項 10】

透明電極上に透明半導体を形成する工程と、前記透明半導体表面の複数の部位に、シアニンイエロー増感色素、シアニンマゼンタ増感色素、シアニンシアン増感色素、これらの色素の混合、及び黒増感色素から選択される複数色の増感色素を吸着させる工程と、前記透明半導体表面の特定の部分の前記増感色素を紫外線を照射する事によって脱離する工程とを有する事を特徴とする多色色素増感透明半導体電極部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

40

本発明は、多色色素増感透明半導体電極部材、多色色素増感型太陽電池、表示素子、及び多色色素増感透明半導体電極部材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、様々な用途に用いられている表示素子を駆動する電力は、例えば液晶表示素子では液晶表示素子の外部に設けられた電池によって供給されており、電池寿命により駆動時間が制限される事が問題となっている。駆動時間を長くする為には太陽電池の使用が効果的であるが、太陽電池を使用する場合には、表示素子の外部に太陽電池の受光部を設ける必要があり、表示素子が大きくなるという問題がある。

【0003】

50

表示素子が大きくなる事を防ぐ為に、表示素子内部に太陽電池を作成する方法もある。例えば、特許第2728041号に記載されるように、液晶表示素子の遮光部にSi等不透明な太陽電池を用いる方法があるが、遮光部は広い受光面積を確保できず、十分なエネルギーの供給は困難である。または特開平8-152620号に記載されるように、液晶表示素子の光吸収層に不透明な太陽電池を用いてこれをエネルギー源として駆動させる方法もあるが、光吸収層は液晶層の下に有る為、光が液晶層により遮られ、これも十分なエネルギー供給は困難である。

【0004】

その他に、表示素子内部に太陽電池を作製する方法としては、表示素子表面に光透過性の太陽電池を設ける方法もある。光を透過する機能を有する太陽電池としては、ガラス基板上にアモルファスシリコン太陽電池を設けた裏面透明電極太陽電池や、シリコンに微細孔を開ける事によって光の透過を可能とするシースルー太陽電池、色素増感型太陽電池などがある。しかし、裏面電極太陽電池は色がシリコンのバンドギャップに制限される為、表示素子は赤色以外、例えば青色や緑色などは表現出来なくなってしまう。また、シースルー太陽電池は、光透過性を微細孔で可能にする為、光の透過率とエネルギーの供給を共に高く取る事は出来ない。

10

【0005】

色素増感型太陽電池は、例えば特許第2664194号に記載されているように、第1の透明電極と、その上に設けられた透明半導体と、透明半導体表面に吸着した増感色素、その上のキャリア層と、キャリア層の上の第2の透明電極からなる。この色素増感型太陽電池は、以下の過程を経て動作する。

20

【0006】

入射した光が、第1の透明電極、透明半導体を通して増感色素に、または第2の透明電極、キャリア層を通して増感色素に到達すると、光はこの増感色素を励起し、LUMOレベルに電子を、HOMOレベルにホールを生じる。励起によって生じた増感色素のLUMOレベルの電子は、速やかに透明半導体の伝導帯へ移動し、第1の透明電極に渡る。増感色素のHOMOレベルに残ったホールはキャリア移動層から電子を受け取り、増感色素は中和される。電子を渡した事によりキャリア移動層中に生じたイオンもしくはホールはキャリア移動層中を拡散し、第2の透明電極に到達し、第2の透明電極から電子を受け取る。電子を受け取った第1の透明電極を負極、電子を渡した第2の透明電極を正極とする事により、色素増感型太陽電池として動作する。

30

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来色素増感型太陽電池では、1つの透明半導体に対して色素は1種類であった為、裏面透明電極太陽電池と同様、外観は1枚の色ガラス状であった。従って、複数の色を表現する事が出来ない為、表示装置の内部に設ける事は出来ず、光を吸収し発電する太陽電池のみとしての用途以外は考えられていない。

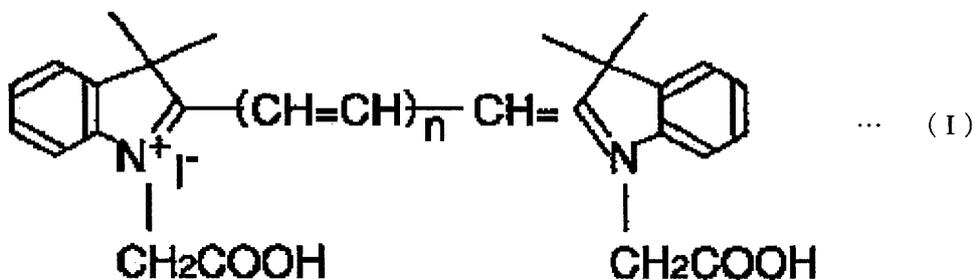
【0008】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明は、 $TiO_2$  からなる透明半導体層と、透明半導体層表面の複数の部位に吸着し、シアニンイエロー増感色素、シアニンマゼンタ増感色素、シアニンシアン増感色素、これら色素の混合、及び黒増感色素から選択された複数色の色素を吸着した増感色素吸着部とから成る事を特徴とする多色色素増感透明半導体電極部材を提供する。ここで、シアニンイエロー増感色素とは、式

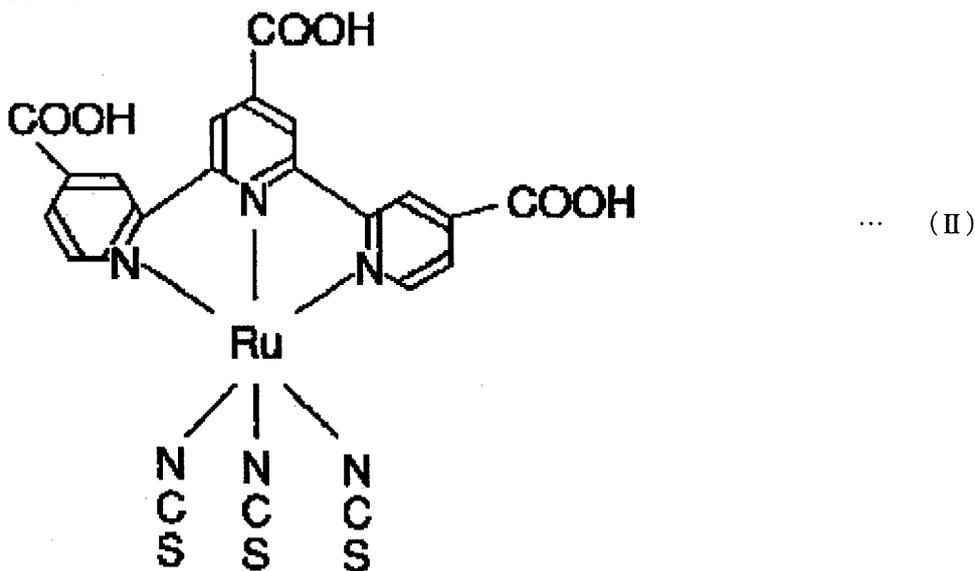
40

【化5】



において  $n = 0$  としたものであり、シアニンマゼンタ増感色素とは、(I)式において  $n = 1$  としたものであり、シアニンシアン増感色素とは、(I)式において  $n = 1$  としたものである。また黒増感色素とは、式

【化6】



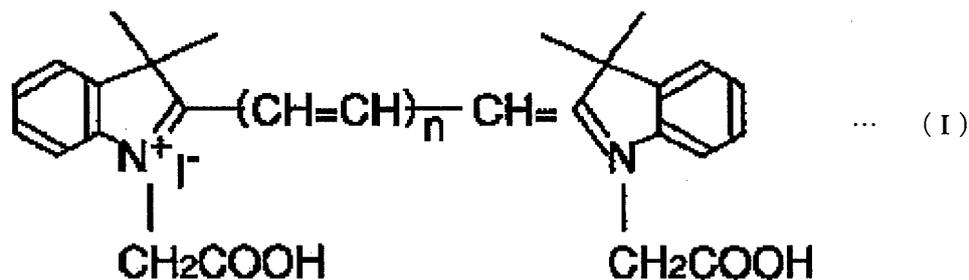
で表されるものである。

【0009】

この多色色素増感透明半導体電極部材の増感色素吸着部は、透明半導体層に規則的に複数色配置されていても良い。

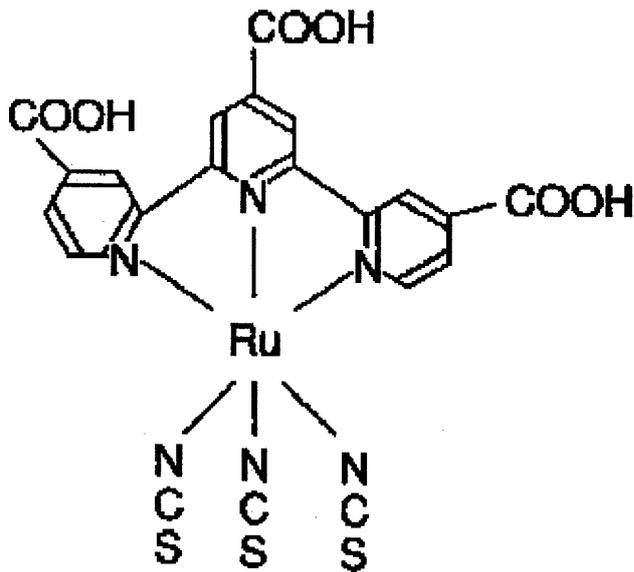
また本発明は、第1の透明電極と、第1の透明電極上に設けられた、 $TiO_2$  からなる透明半導体層と、透明半導体層表面の複数の部位に吸着し、シアニンイエロー増感色素、シアニンマゼンタ増感色素、シアニンシアン増感色素、これら色素の混合、及び黒増感色素から選択された複数色の色素を吸着した増感色素吸着部と、増感色素吸着部上に設けられたキャリア移動層と、キャリア移動層上に設けられた第2の透明電極とから成る事を特徴とする多色色素増感型太陽電池を提供する。ここで、シアニンイエロー増感色素とは、式

【化7】



において  $n = 0$  としたものであり、シアニンマゼンタ増感色素とは、(I)式において  $n = 1$  としたものであり、シアニンシアン増感色素とは、(I)式において  $n = 1$  としたものである。また黒増感色素とは、式

【化 8】



10

で表されるものである。

【0010】

この多色素増感型太陽電池の増感色素吸着部は、透明半導体層に規則的に複数色配置されていても良い。

20

また、この多色素増感型太陽電池には、少なくとも第1の透明電極及び第2の透明電極の一方の表面、または少なくとも第1の透明電極及び第2の透明電極の一方の中に補助電極を設けても良い。

【0011】

さらに本発明は、これらの多色素増感型太陽電池がカラーフィルターである表示素子を提供する。

この表示素子は反射型液晶表示素子であっても良い。

【0012】

また本発明は、透明電極上に透明半導体を形成する工程と、透明半導体表面の複数の部位に複数色の増感色素を吸着させる工程と、透明半導体表面の特定の部分の増感色素を紫外線を照射する事によって脱離する工程とを有する事を特徴とする多色素増感透明半導体電極部材の製造方法を提供する。

30

【0013】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の実施例を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明の第1の実施例について説明する。本実施例は図1の構成図に示すような4色の多色素増感型太陽電池を用いて、図2の断面図に示すようにカラーフィルターを作製し、これを液晶表示素子としたものである。

【0014】

本実施例の多色素増感型太陽電池部分は図1のように第1の透明電極101と、第1の透明電極101の上の透明半導体102、透明半導体102に吸着された4色の増感色素吸着部103、104、105、106と、その上のキャリア移動層107、これらに対向する第2の透明電極108からなる。第1の透明電極101と第2の透明電極108上には補助電極109が形成されている。

40

【0015】

図2がこの多色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとして用いた反射型液晶表示素子である。基板201の上に、各画素毎に存在するTFT回路202、散乱反射画素電極203、液晶層204を積層した後、共通電極205を形成し、最上層に図1の様な多色素増感型太陽電池部分が形成されている。なお、第1の透明電極101、または第2

50

の透明電極 108 を共通電極 205 とする事も可能であり、本実施例においては図 1 の第 1 の透明電極 101 を共通電極 205 とした。

#### 【0016】

増感色素としては、図 3 に示される色素において、 $n = 0$  としたシアニンイエロー増感色素と、図 3 において  $n = 1$  としたシアニンマゼンタ増感色素と、図 3 において  $n = 2$  としたシアニンシアン増感色素を用いる。そして、シアニンイエロー増感色素とシアニンマゼンタ増感色素を 2 : 1 のモル比で混合したものを赤増感色素とし、シアニンイエロー増感色素とシアニンシアン増感色素を 3 : 1 のモル比で混合したものを緑増感色素とし、シアニンマゼンタ増感色素とシアニンシアン増感色素を 3 : 2 のモル比で混合したものを青増感色素とする。また、図 4 で示される色素を黒増感色素とする。

10

#### 【0017】

まず、図 1 に示す多色色素増感型太陽電池部分の製造方法を述べる。エタノール中に  $TiCl_4$  を約  $2\text{ mol/l}$  溶解し、メタノールを加える事で、約  $50\text{ mg/ml}$  チタンを含有するチタンアルコキシドを得る。これを加水分解した後、補助電極 109 として白金を蒸着した第 1 の透明電極 101 上に塗布し、約 400 で約 30 分間焼成して透明半導体 102 として  $TiO_2$  膜を得る。この時、 $TiO_2$  膜は、表面が平面だった場合に対する凹凸を設けた場合の比表面積が約 600、膜厚は約  $5\text{ }\mu\text{m}$  が好ましい。

#### 【0018】

次に、得られた  $TiO_2$  膜を赤増感色素吸着部 103 のみ開口したマスクで覆い、赤増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約 3 時間浸漬した後、 $TiO_2$  膜を取り出し、エタノールで洗浄し、マスクを剥離する。次に、緑増感色素吸着部 104 を開口したマスクを用いて緑増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約 3 時間浸漬した後、 $TiO_2$  膜を取り出しエタノールで洗浄し、マスクを外す。次に、青増感色素吸着部 105 を開口したマスクを用いて青増感色素のエタノール溶液に浸漬する。約 3 時間浸漬した後、 $TiO_2$  膜を取り出しエタノールで洗浄し、マスクを外す。その後、黒増感色素のエタノール溶液中に約 3 時間浸漬し、エタノールで洗浄する。

20

#### 【0019】

この上層に、エチレンカーボネートと、 $(C_3H_7)_4NI$  と  $I_2$  を等モルずつ含むアセトニトリルを、体積比でそれぞれ約 80%、約 20% となる様混合した電解液と、スパーサーとして用いる直径約  $10\text{ }\mu\text{m}$  のポリマービーズとを、上記の増感色素を吸着した第 1 の透明電極 101 と、第 2 の透明電極 108 で挟み込み、側面を樹脂で封止して多色色素増感型太陽電池部分を得る。

30

#### 【0020】

一方、図 2 に示すように、基板 201 上に TFT 回路 202、散乱反射画素電極 203 を積層する。この基板 201 と多色色素増感型太陽電池部分の第 1 の透明電極 101 を共通電極 205 とし、液晶層 204 を挟持し、多色色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとする反射型液晶表示素子を完成する。

#### 【0021】

この多色色素増感型太陽電池付き反射型液晶表示素子に疑似太陽光を約  $750\text{ mW/cm}^2$  の強度で照射したところ、反射型液晶表示素子として用いる事が出来るだけでなく、太陽電池として用いる事が出来、光電変換効率を求めたところ、エネルギー変換効率約 6.5% が得られた。

40

#### 【0022】

次に本発明の第 2 の実施例について説明する。本実施例は第 1 の実施例と同様に、図 1 の構成図に示すような 4 色の多色色素増感型太陽電池を用いて、図 5 の断面図に示すようにカラーフィルターを作製し、これをエレクトロクロミック表示素子としたものである。

#### 【0023】

本実施例の多色色素増感型太陽電池部分は実施例 1 と同様、図 1 のように構成されている。図 5 においては、図 1 と共通する部分には同じ符号を付け、その説明を省略する。

#### 【0024】

50

図5がこの多色色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとして用いたエレクトロクロミック表示素子である。

第1の透明基板502上には対向電極501があり、エレクトロクロミック溶液層503、各画素毎に存在する表示電極504、第2の透明基板505を積層し、エレクトロクロミック表示素子部を構成する。

【0025】

また、第1の透明電極101は、このエレクトロクロミック表示素子部の第2の透明基板505に接続され、最上層に図1と同様な多色色素増感型太陽電池部分を形成している。本実施例においては第1の透明電極101を第2の透明基板505に接続したが、第2の透明電極108を接続する事も可能である。

10

【0026】

次に、このエレクトロクロミック表示素子の製造方法を述べる。本実施例の多色色素増感型太陽電池部分の増感色素と第1の透明電極101上の透明半導体102としてのTiO<sub>2</sub>膜の作製方法は、実施例1と同様である。

【0027】

この後、得られたTiO<sub>2</sub>膜を、赤増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約1時間浸漬させた後TiO<sub>2</sub>膜を取り出し、エタノールで洗浄後、赤増感色素吸着部103にマスクをかぶせ、波長約200nmの紫外線を約30分照射する。その後、エタノールで洗浄する。次に、緑増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約1時間浸漬させた後TiO<sub>2</sub>膜を取り出し、エタノールで洗浄後、緑増感色素吸着部104にマスクをかぶせ、波長約200nmの紫外線を約30分照射する。その後、エタノールで洗浄する。次に、青増感色素のエタノール溶液中に浸漬する。約1時間浸漬させた後TiO<sub>2</sub>膜を取り出し、エタノールで洗浄後、青増感色素吸着部105にマスクをかぶせ、波長約200nmの紫外線を約30分照射する。その後マスクをはずし、エタノールで洗浄する。次に黒増感色素のエタノール溶液中に約3時間浸漬し、エタノールで洗浄する。さらに、実施例1と同様に作製して多色色素増感型太陽電池部分を得る。

20

【0028】

この多色色素増感型太陽電池部分をカラーフィルターとし、対向電極501を設けた第1の透明基板502の上に、エレクトロクロミック溶液層503、表示電極504、第2の透明基板505を積層した後、その上に、多色色素増感型太陽電池部分の第1の透明電極101を接続して、エレクトロクロミック表示素子を完成する。

30

【0029】

この多色色素増感型太陽電池付きエレクトロクロミック表示素子に疑似太陽光を約750mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したところ、エレクトロクロミック表示素子として用いる事が出来るだけでなく、太陽電池として用いる事が出来、光電変換効率を求めたところ、エネルギー変換効率約6.5%が得られた。

【0030】

次に、本発明の第3の実施例について説明する。本実施例は、2色の多色色素増感型太陽電池を用いて、図6に示すような絵入りガラスを作製するものである。

【0031】

本実施例の多色色素増感型太陽電池部分は実施例1と同様の方法で作製し、構成されている。しかし、増感色素のパターンは実施例1と違い、マスクを用いて図柄601と、背景602にそれぞれの増感色素を吸着させている。本実施例では、図柄601に実施例1の赤増感色素を、背景602に実施例1の青増感色素を用いた。また、光を通さない部分を持たない為、補助電極109は用いていない。

40

【0032】

この多色色素増感型太陽電池付き絵入りガラスに疑似太陽光を約750mW/cm<sup>2</sup>の強度で照射したところ、太陽電池として用いることが出来、光電変換効率を求めたところ、エネルギー変換効率約6.5%が得られた。

【0033】

50

これまでの表示装置では、光エネルギーの一部はカラーフィルターに吸収され、熱に変えられていた。しかし、本発明の多色色素増感型太陽電池をカラーフィルターとして用いることにより、熱に変えられていた光エネルギーを光電変換し、電力を供給することが出来る。表示装置としては、液晶表示素子に限らず、特開平6-250233に示されるようなエレクトロクロミック表示素子や、ELディスプレイ、プラズマディスプレイ、ブラウン管を用いたディスプレイなどの表示素子を用いることも出来る。

【0034】

また、本発明の多色色素増感型太陽電池によって、ガラスなどに絵や文字等の図柄を配し、電力を供給する事の出来る窓や看板、容器などとして用いる事も出来る。

【0035】

本発明で用いられる透明電極とは、透明基板表面に透明導電層の設けられた、2層から構成されているものであっても良い。

その場合は、透明基板としては、ガラスやポリマーフィルム等があり、透明導電層としては、フッ素やインジウム、アルミニウム等をドーブした酸化錫、酸化亜鉛等が好ましい。さらに、透明導電層には、光透過をあまり遮らない程度の微量な、白金、金、銀、銅、アルミニウムなどの不透明な金属層が含まれていても良い。

【0036】

本発明の実施例では、多色色素増感型太陽電池の、正極、負極共に、透明電極を用いており、透明電極を透明基板と透明導電層の2層で構成している。しかし、透明電極に用いられる透明導電層の導電性はあまり良くなく、変換効率が下がってしまう。従って、補助電極を設ける事によって変換効率を上げる事も出来る。

【0037】

例えば、透明半導体表面に、赤、青、緑、黒の4色を配置する場合等は、黒色の部分は光をほとんど透過しない為、その黒色の部分に不透明な金属等から成る補助電極を設けても外観にはほとんど影響がなく、変換効率を上げる為に有効である。

【0038】

補助電極の位置は、負極は透明半導体と透明電極の間、もしくは透明電極を透明基板と透明導電層の2層から構成した場合は、透明電極中の透明導電層と透明基板との間が好ましく、正極では、電極表面、もしくは透明電極を透明基板と透明導電層の2層から構成した場合は、透明電極中で透明導電層と透明基板との間が好ましい。

【0039】

また、補助電極の材料としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム等の金属や、グラファイト等の導電性の高い材料が望ましい。

光によって励起された増感色素は、LUMOレベルに電子を、HOMOレベルにホールを生じる。励起によって生じた増感色素のLUMOレベルの電子は、速やかに透明半導体の伝導帯へ移動し、第1の透明電極に渡る。この時、増感色素のHOMOレベルにはホールが残っている為、キャリア移動層は、このホールを中和する働きを持つキャリアを含む材料であれば良く、キャリアの種類は電子でもホールでもイオンでも良い。

【0040】

キャリア移動層としては液体材料でも固体材料でも良い。

液体材料としては、例えばヨウ化テトラプロピルアンモニウム約0.5mol/lと、ヨウ化カリウム約0.02mol/lと、ヨウ素約0.03mol/lから成る、アセトニトリル/炭酸エチレン混合溶媒電解質溶液等でも良い。

【0041】

固体材料としては、固体イオン移動材料か、固体ホール、もしくは電子移動材料が好ましい。

固体イオン移動材料としては、例えば、アセトニトリルや、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、またはこれらの混合物に、ポリエチレンオキサイドや、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド等のホストポリマーを混入して重合させたゲル電解質や、ポリエチレンオキサ

10

20

30

40

50

イド、またはポリエチレン等の高分子側鎖に、スルホンイミド塩や、アルキルイミダゾリウム塩、テトラシアノキノジメタン塩、ジシアノキノジイミン塩等の塩を持つ、固体電解質等を用いる事も出来る。

【0042】

固体ホール、もしくは電子移動材料としては、結晶性、もしくはアモルファス性の有機分子を用いる事が出来る。

結晶性を持つものとしては、ペリレン、コロネン等の多環芳香族や、各種金属フタロシアニン、ペリレンテトラカルボン酸、また、テトラチアフルバレン、テトラシアノキノジメタン等の電荷移動錯体等を用いても良い。

【0043】

アモルファス材料としては、図7で示されるアルミニウムキノジメタンや、図8で示されるジアミン、図9で示される各種オキサジアゾール、その他にも、ポリピロール、ポリアニリン、ポリN-ビニルカルバゾール、ポリフェニレンピニレン等を用いても良い。

【0044】

増感色素は、入射光を吸収して励起状態になり、電子を透明半導体に渡し、その後キャリア移動層でホールが中和される。従って、増感色素のLUMO準位は透明半導体の伝導帯準位と同じかそれより上にある必要があり、増感色素のHOMO準位はキャリア移動層の価電子帯準位、もしくはイオンの酸化還元電位と同じかそれより下にある必要がある。

【0045】

また、増感色素は透明半導体に強く吸着する為の、吸着サイトを持っていれば良く、カルボキシル基や、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシル基、スルホン基、カルボキシアリル基等の官能基を分子中に持つ事が望ましい。

【0046】

そして、ルテニウムートリス、ルテニウムービス、オスミウムートリス、オスミウムービス型の遷移金属錯体や、多核錯体、ルテニウムーシスージアクアービピリジル錯体、フタロシアニン色素、ポルフィリン色素、ペリレン色素、アントラキノン色素、アゾ色素、キノフタロン色素、ナフトキノン色素、シアニン色素、メロシアニン色素等に、前段落中の官能基を持った構造である事が好ましい。

【0047】

透明半導体の各部位に1つの色として吸着する色素は、1種類で構成されていても良いし、所望する色を得る為に、複数の色素の混合物が透明半導体表面に吸着されていても良い。

【0048】

また、色は何色用いても良く、そのうちの数色は、増感色素として光電変換に寄与していても良い。ただし、用いられる色のうち少なくとも2色以上は、増感色素として光電変換機能に寄与している必要がある。

【0049】

色素の透明半導体への吸着は、色素が溶解している溶媒中に透明半導体を浸漬する事により行う事が出来、その際、溶媒を加熱する事も出来る。所望する色を得る為に、二種類以上の色素を同一の場所に吸着させる場合には、それらの色素の混合物の溶液を用いても良い。

【0050】

本発明の透明半導体表面への色素吸着の場所の制御方法において用いるマスクは、フォトリソグラフィ法等により形成すれば良い。また、実施例2において、紫外線照射によって、色素を分解除去する場合、紫外線照射は、レンズ等を用いて焦点を絞った光や、レーザー光で基板上を走査する方法でも良い。

【0051】

透明半導体として用いられる材料は、可視光領域の光吸収が少ない半導体で、金属酸化物半導体では遷移金属の酸化物、例えばチタン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、亜鉛、インジウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロ

10

20

30

40

50

ム、モリブデン、タングステン等の酸化物、及びこれらの複合酸化物、または酸化物混合物が好ましい。SrTiO<sub>3</sub>、CaTiO<sub>3</sub>、BaTiO<sub>3</sub>、MgTiO<sub>3</sub>、SrNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の様なペロブスカイト、あるいはこれらの複合酸化物、または酸化物混合物、またGaN等でも良い。

【0052】

増感色素の透明半導体表面への吸着は数分子層程度の厚み以上は起こらない。従って、色の濃さを調整する為に、透明半導体表面に微細な凹凸を設け実効的な表面積を調節し、増感色素の単位面積当たりの吸着量を制御する事も出来る。凹凸構造としては、微粒子構造を用いる事が出来る。例えば粒径約10nmのTiO<sub>2</sub>微粒子の焼結体を用いて微細構造を作製する場合には、微粒子層の厚みを調節する事により、実効的な表面積を制御できる

10

【0053】

また、透明半導体に増感色素を吸着させる際に、マスクの下の透明半導体中を色素が移動し、マスクパターンの外側に色素がしみだすのを防ぐ為に、透明半導体中には、ランダム、または所定のパターンにセパレータ材料を含ませても良い。

【0054】

【発明の効果】

以上のように、本発明の多色色素増感型太陽電池によれば、光電変換機能を持ったカラーフィルターが得られ、これを表示装置の駆動電源として表示装置中で用いる事により、表示装置の外部に太陽電池等の補助電源を設けずに、電源から供給される電力を低減し、装置の省エネルギー化を図る事が出来る。この光電変換機能付きカラーフィルターは従来のカラーフィルターに置き換わる構成となる為、従来のカラーフィルターが吸収して熱に変えていた光エネルギーを光電変換するので、従来のカラー表示パネルに比べて画面の明るさや、色再現性を損なう事なく電力を供給する事が出来る。また、本発明の多色色素増感型太陽電池により、光電変換という付加価値を持った、多色パターンの色ガラスや、絵や文字等の情報が入った窓、看板、容器等として用いる事が出来る。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の多色色素増感型太陽電池の構成図。

【図2】 本発明の多色色素増感型太陽電池を用いた反射型液晶表示素子の断面図。

【図3】 本発明の実施例に係る増感色素の化学式。

30

【図4】 黒増感色素の化学式。

【図5】 本発明の多色色素増感型太陽電池を用いたエレクトロクロミック表示素子の断面図。

【図6】 本発明の多色色素増感型太陽電池を用いた絵入りガラスを説明する図。

【図7】 アルミニウムキノジメタンの化学式。

【図8】 ジアミンの化学式。

【図9】 各種オキサジアゾールの化学式。

【符号の説明】

101 ... 第1の透明電極

102 ... 透明半導体層

40

103 ... 赤増感色素吸着部

104 ... 緑増感色素吸着部

105 ... 青増感色素吸着部

106 ... 黒増感色素吸着部

107 ... キャリア移動層

108 ... 第2の透明電極

109 ... 補助電極

201 ... 基板

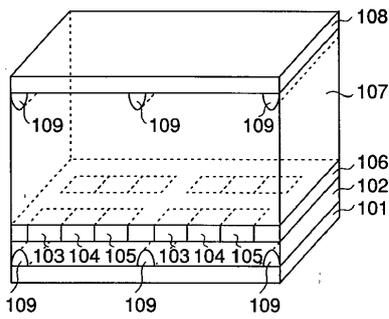
202 ... TFT回路

203 ... 散乱反射画素電極

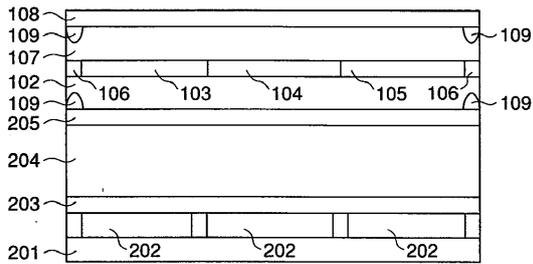
50

- 204 ... 液晶層
- 205 ... 共通電極
- 501 ... 対向電極
- 502 ... 第1の透明基板
- 503 ... エレクトロクロミック溶液層
- 504 ... 表示電極
- 505 ... 第2の透明基板
- 601 ... 図柄
- 602 ... 背景

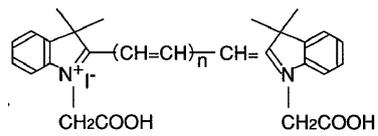
【図1】



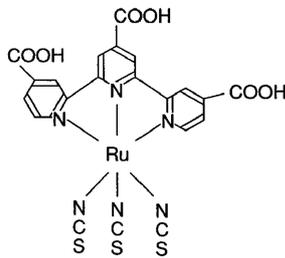
【図2】



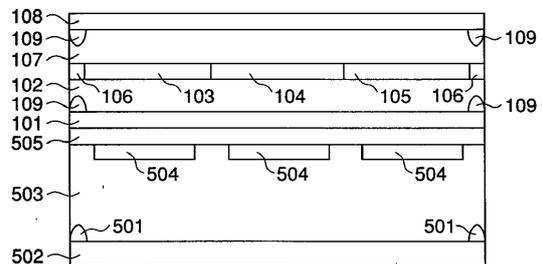
【図3】



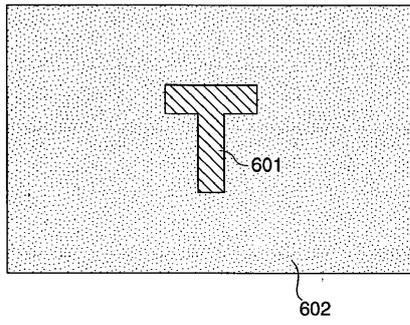
【図4】



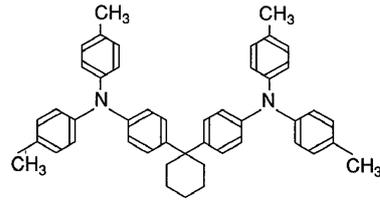
【図5】



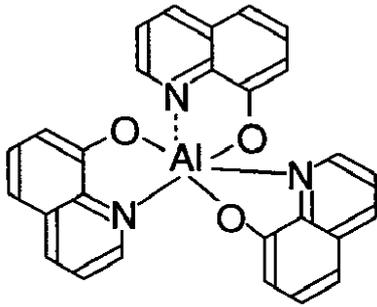
【 図 6 】



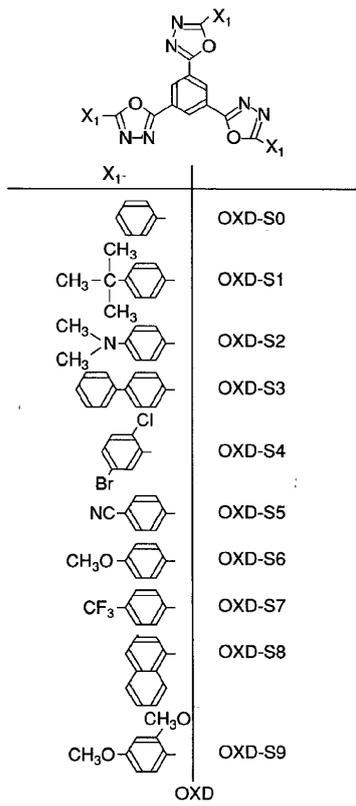
【 図 8 】



【 図 7 】



【 図 9 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 角野 裕康

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内

(72)発明者 米津 麻紀

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝 研究開発センター内

審査官 植前 充司

(56)参考文献 特開平11-074003(JP,A)

特開平09-083000(JP,A)

実開平06-086357(JP,U)

実開平05-093057(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04