

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5181507号  
(P5181507)

(45) 発行日 平成25年4月10日(2013.4.10)

(24) 登録日 平成25年1月25日(2013.1.25)

(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 1 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-83062 (P2007-83062)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成19年3月27日 (2007.3.27)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-243631 (P2008-243631A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年10月9日 (2008.10.9)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成21年11月24日 (2009.11.24)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(74) 代理人	100137202
			弁理士 寺内 伊久郎
		(72) 発明者	神戸 伸吾
			大阪府門真市大字門真1048番地松下電 工株式会社内
		審査官	佐武 紀子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

増感色素を担持した半導体層を有する第1の電極を備えた第1の基板と、  
 前記第1の電極の半導体層に対峙する第2の電極を備えた第2の基板と、  
 前記第1の電極と前記第2の電極との間に形成された電荷輸送層と、  
 前記電荷輸送層の周囲に形成され、前記第1の電極と前記第2の電極との間に前記電荷輸送層を保持する封止部と、  
 を備える光電変換素子の製造方法であって、  
 前記第1の電極と前記第2の電極との間に、液状の電荷輸送材料を供給して、前記電荷輸送層を作製するステップAと、  
 前記電荷輸送層を 50 以上 200 以下の温度で 0.5 時間から 200 時間加熱するステップBと、  
 前記ステップBの後に、前記電荷輸送層を密封するステップCと、  
 を含むことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池などに用いるのに適した光電変換素子の製造方法に関する。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

例えば、太陽電池などの光電変換素子はクリーンなエネルギー源として非常に期待されており、すでにシリコン半導体の p n 接合を用いた p n 接合型太陽電池などが実用化されている。しかしながら、このようなシリコン系太陽電池は、高純度材料を原料とし、あるいは 1 0 0 0 程度の高温プロセスや真空プロセスを必要とするため、製造コストの低減が大きな課題であった。

## 【 0 0 0 3 】

そのような状況にあって、近年、高純度材料、高エネルギープロセスを比較的必要とせず、固液界面に生じる電位勾配により、電荷分離を行う湿式太陽電池が注目を集めている。特に、半導体電極の表面に、光を吸収する色素を吸着させ、半導体電極のバンドギャップより長波長の可視光を、色素で吸収させることにより、照射した光エネルギーのうちどれだけ電気エネルギーに変換したかを示す光電変換効率の向上をねらった、いわゆる色素増感型の光電変換素子に関する研究が盛んに行われている。

10

## 【 0 0 0 4 】

1 9 9 1 年にグレッツェルらが提唱した色素増感太陽電池は、シリコン半導体の p n 接合とは異なる機構により作動し、高い光電変換効率を示して注目を浴びてきた。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内に注入することで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。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 R u 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。）。

20

## 【 0 0 0 5 】

酸化チタンからなる多孔質膜は、ゾル・ゲル法により作製することができる。膜のポロシティは約 5 0 % ほどであり、内部表面積が非常に大きいナノ多孔性構造が形成されている。例えば、膜厚が 8 μ m であれば、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）は約 7 2 0 にも達する。この表面を幾何学的に計算すると、増感色素の担持量は、 $1.2 \times 10^{-7} \text{ mol} / \text{cm}^3$  に達し、実に、最大吸収波長で入射光の約 9 8 % が吸収されることになる。

## 【 0 0 0 6 】

また、R u 錯体として、グレッツェルらは、ビス（ピピリジル）R u ( II ) 錯体を開発した。その R u 錯体は、一般式シス - X<sub>2</sub>ビス（2, 2' - ピピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート）R u ( II ) の構造を持つ。X は C l - 、C N - 、S C N - 等である。これらについて蛍光、可視光吸収、電気化学的及び光酸化還元的挙動の系統的な研究が行なわれたところ、これらのうち、シス - （ジイソシアネート） - ビス（2, 2' - ピピリジル - 4, 4' - ジカルボキシレート）R u ( II ) は、太陽光吸収剤および色素増感剤として格段に優れた性能を持つことが示された。

30

## 【 0 0 0 7 】

この R u 錯体の可視光吸収は、金属原子である R u から配位子であるカルボキシル基への電荷移動遷移である。また、カルボキシル基は、R u 錯体が担持された酸化チタンの T i 原子に直接配位して、色素増感剤と酸化チタンの間に密接な電子的接触を形成している。この電子的な接触により、R u 錯体から酸化チタンの伝導帯への電子注入が 1 ピコ秒以下の極めて速い速度で起こり、その逆方向の酸化された R u 錯体による酸化チタンの伝導帯へ注入された電子の再捕獲は、マイクロ秒のオーダーで起こるとされている。この速度差が光励起電子の方向性を生み出し、電荷分離を極めて高い効率で行う。そして、これが p n 接合面の電位勾配により電荷分離を行う p n 接合型太陽電池との違いであり、グレッツェル・セルの本質的な特徴である。

40

## 【 0 0 0 8 】

ところで、色素増感型の光電変換素子の構造は、二枚の電極間に電解質溶液などの物質が挟まれた、いわゆるサンドイッチ構造であり、そういう意味では液晶素子の構造に似て

50

いる。色素増感型の光電変換素子の製造方法として、一般的には、透明導電層が形成されたガラスなどの基板上に酸化チタンなどの半導体微粒子を塗布焼成し、微粒子の表面に増感色素を担持して第1の電極を形成し、この第1の電極と、同じく透明導電層が形成されたガラスなどの基板上に白金や炭素などを固着させた第2の電極と、を、熱可塑性樹脂やUV硬化性樹脂などで貼り合わせ、電極間に電解質溶液を注液し、最後に注液口をふさぐ方法があげられる。したがって、色素増感型の光電変換素子は、簡便な装置で製造することができる。

【0009】

しかし、光電変換効率は飛躍的に向上したものの、素子の性能、例えば、電池特性や耐久性にばらつきが生じるという問題点があった。

10

【0010】

そこで、例えば、特許文献1では、色素増感型の光電変換素子を組み立てた後に加熱を伴うエージング処理を施すことにより、素子の性能の向上と素子間における性能のばらつきの改善を図っている。

【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

【特許文献1】特開2001-93588号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

20

しかし、上記特許文献1に記載の方法では、素子の劣化を防ぐために、樹脂系の封止材料が熱劣化する温度以下でエージング処理を施す必要がある。また、エージング処理の条件によっては、封止構造が破壊され、素子が劣化してしまう可能性があった。

【0012】

本発明は、上記の問題に鑑みてなされたものであり、高温での加熱を伴うエージング処理を行っても、封止構造が破壊されず、素子の劣化を防止することができる光電変換素子の製造方法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】

【0013】

上記課題を解決するために、請求項1に記載の光電変換素子の製造方法は、増感色素を担持した半導体層を有する第1の電極を備えた第1の基板と、第1の電極の半導体層に対峙する第2の電極を備えた第2の基板と、第1の電極と第2の電極との間に形成された電荷輸送層と、電荷輸送層の周囲に形成され、第1の電極と第2の電極との間に電荷輸送層を保持する封止部と、を備える光電変換素子の製造方法であって、第1の電極と第2の電極との間に、液状の電荷輸送材料を供給して、電荷輸送層を作製するステップAと、電荷輸送層を50以上200以下の温度で0.5時間から200時間加熱するステップBと、ステップBの後に、電荷輸送層を密封するステップCと、を含むことを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、高温での加熱を伴うエージング処理を行っても、封止構造が破壊されず、素子の劣化を防止することができる光電変換素子の製造方法を提供することができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態について説明する。以下の説明では具体例を挙げて本発明を説明する場合があるが、本発明は以下の具体例に限定されない。

【0017】

図1は、光電変換素子の一例を示す概要断面図である。図1に示されているように、光電変換素子1は、基板3(第1の基板とする)と、基板3の一方の面に成膜された電極5と、基板3に成膜された電極5上に形成され、増感色素が担持された半導体層7(電極5

50

と半導体層 7 とで構成される電極 6 を第 1 の電極とする) と、半導体層 7 に対峙する基板 9 (第 2 の基板とする) と、基板 9 の一方の表面に成膜された対電極 11 (第 2 の電極とする) と、電極 6 と対電極 11 との間に形成された電荷輸送層 13 と、電極 6 と対電極 11 との間であって、電荷輸送層 13 の周囲に形成された封止部 15 と、を基本構成とする。

【0018】

以下、各構成要件について詳述する。

【0019】

基板 3 は、ガラスやフィルムにより作製される。基板 3 の耐久性の観点からは、ガラスを使用することが好ましいが、これに限定はされない。

10

【0020】

電極 5 は、光電変換素子 1 の負極として機能する。

【0021】

電極 5 は、金属そのもので形成されるか、またはフィルム上に導電材層を積層して形成される。好ましい導電材としては金属、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等、または炭素、もしくは導電性の金属酸化物、例えば、インジウム - 錫複合酸化物、アンチモンをドーブした酸化錫、フッ素をドーブした酸化錫等、あるいは上記化合物の複合物または上記化合物上に酸化シリコン、酸化スズ、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどをコートした材料が挙げられる。

【0022】

電極 5 は、表面抵抗が低い程よい。表面抵抗は、 $200 \Omega$  / 以下であることが好ましく、 $50 \Omega$  / 以下であることがより好ましい。下限は、特に制限はないが、通常  $0.1 \Omega$  / である。

20

【0023】

電極 5 は、光透過率が高い程よい。好ましい光透過率の範囲としては、50% 以上であり、より好ましくは 80% 以上である。

【0024】

電極 5 の膜厚は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であることが好ましい。この範囲内であれば、均一な膜厚の電極膜を形成することができ、また、光透過性が低下せず、十分な光を半導体層 7 に入射させることができるからである。透明な電極 5 を使用する場合、光は増感色素が担持された半導体層 7 が被着される側の電極 5 から入射させることが好ましい。

30

【0025】

半導体層 7 は、半導体粒子とバインダーの混合溶液を、公知慣用の方法、例えば、ドクターブレードやバーコータなどを使う塗布方法、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、電極 5 の表面に塗布し、その後、ガラス基板であれば、 $500^\circ\text{C}$  前後で加熱焼成し、フィルム基板であればプレス機で圧力を加えて形成することができる。

【0026】

半導体材料としては、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Cr などの金属元素の酸化物、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$  などのペロブスカイト、CdS、ZnS、 $\text{In}_2\text{S}_3$ 、PbS、 $\text{Mo}_2\text{S}$ 、 $\text{WS}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{S}_3$ 、 $\text{ZnCdS}_2$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$  などの硫化物、CdSe、 $\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\text{WSe}_2$ 、HgS、PbSe、CdTe などの金属カルコゲナイド、GaAs、Si、Se、 $\text{Cd}_2\text{P}_3$ 、 $\text{Zn}_2\text{P}_3$ 、InP、AgBr、 $\text{PbI}_2$ 、 $\text{HgI}_2$ 、 $\text{BiI}_3$  などの半導体材料、当該半導体材料から選ばれる少なくとも一種を含む複合体、例えば、 $\text{CdS}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{CdS}/\text{AgI}$ 、 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$ 、 $\text{CdS}/\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}/\text{HgS}$ 、 $\text{CdS}/\text{PbS}$ 、 $\text{ZnO}/\text{ZnS}$ 、 $\text{ZnO}/\text{ZnSe}$ 、 $\text{CdS}/\text{HgS}$ 、 $\text{CdS}_x/\text{CdSe}_{1-x}$ 、 $\text{CdS}_x/\text{Te}_{1-x}$ 、 $\text{CdSe}_x/\text{Te}_{1-x}$ 、 $\text{ZnS}/\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnSe}/\text{CdSe}$ 、 $\text{CdS}/\text{ZnS}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{Cd}_3\text{P}_2$ 、 $\text{CdS}/\text{CdSeCd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$ 、 $\text{CdS}/\text{HgS}/\text{CdS}$  などが挙げられる。なかでも、グレッツェル・セルでは、酸

40

50

化チタンが電荷輸送層 1 3 中への光溶解を回避する点と高い光電変換特性を示す点で好ましい。

【0027】

半導体層 7 における半導体粒子の粒径は、一般的に 5 ~ 1000 nm であることが好ましい。この範囲内であれば、半導体層 7 の細孔径が適切な孔径になり、電荷輸送層 1 3 を構成する電解質が半導体層 7 の中に十分浸透して、優れた光電変換特性を得ることができるからである。半導体粒子の粒径は、特に好ましくは、10 ~ 100 nm である。

【0028】

半導体層 7 の膜厚は、0.1 ~ 100 μm であることが好ましい。この範囲内であれば、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が悪化する  
10

【0029】

増感色素としては、従来色素増感型の光電変換素子で常用される色素であれば全て使用できる。このような色素は、例えば、RuL<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>タイプのルテニウム - シス - ジアクア - ビピリジル錯体、またはルテニウム - トリス (RuL<sub>3</sub>)、ルテニウム - ビス (RuL<sub>2</sub>)、オスニウム - トリス (OsL<sub>3</sub>)、オスニウム - ビス (OsL<sub>2</sub>) タイプの遷移金属錯体、もしくは亜鉛 - テトラ (4 - カルボキシフェニル) ポルフィリン、鉄 - ヘキサシアニド錯体、フタロシアニンなどが挙げられる。また、9 - フェニルキサントン系色素、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  
20

【0030】

半導体層 7 へ増感色素を担持させる方法は、例えば、増感色素を溶かした溶液に、半導体層 7 を被着させた電極 5 を備えた基板 3 を浸漬させ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全て使用できる。また、増感色素溶液に半導体層 7 を被着させた電極 5 を備えた基板 3 を一定時間浸漬させているときに、加熱還流をしたり、超音波を印加したり  
30

【0031】

半導体粒子への増感色素の担持量は、 $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-6} \text{ mol / cm}^2$  であればよく、特に  $0.1 \times 10^{-7} \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol / cm}^2$  であることが好ましい。この範囲内であれば、経済的かつ十分に光電変換効率向上の効果を得ることができる。

【0032】

基板 9 は、基板 3 と同じ材料で作製することができる。基板 9 の透光性は透明、不透明のいずれでもよいが、両側の基板から光を入射させることができる点で、透明であることが好ましい。基板 3 のフィルムとして、金属箔を使用した場合は、基板 9 は透光性のある材料を使用することが好ましい。  
40

【0033】

対電極 11 は光電変換素子 1 の正極として機能し、増感色素が担持された半導体層 7 が被着される側の電極 5 と同様に形成できる。

【0034】

対電極 11 としては、光電変換素子 1 の正極として効率よく作用するために、電解質の還元体に電子を与える触媒作用を有する素材を使用することが好ましい。このような素材は、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等の金属、またはグラファイト、カーボンナノチューブ、白金を担持したカーボンなど炭素材料、もしくは  
50

インジウム - 錫複合酸化物、アンチモンをドーブした酸化錫、フッ素をドーブした酸化錫等の導電性の金属酸化物、あるいはポリエチレンジオキシチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなど導電性高分子である。これらのうち、白金、グラファイト、ポリエチレンジオキシチオフェンなどが特に好ましい。対電極 11 が配置される側の基板 9 は、対電極 11 の被着面側に透明導電膜（図示せず）を有することもできる。この透明導電膜は、例えば、電極 5 と同じ材料から成膜することができる。この場合、対電極 11 も透明であることが好ましく、対電極 11 も透明であれば、対電極 11 側から、あるいは両側から光を照射してもよい。このような構成は、反射光などの影響により、光電変換素子 1 の表裏面両側からの光照射が期待される場合に有効となる。

【 0 0 3 5 】

電荷輸送層 13 は、電荷輸送材料を供給することにより形成され、電荷輸送材料は、電解質を必要に応じて溶媒により溶解することにより得られる。

【 0 0 3 6 】

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であれば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であることが好ましい。本明細書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意味する。この場合、ヨウ素（ $I^- / I_3^-$ ）が用いられることが多いが、特に限定はされない。

【 0 0 3 7 】

電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解することができるイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては、水性溶媒または有機溶媒のいずれも使用することができるが、酸化還元系構成物質をより安定化させるため、有機溶媒を使用することが好ましい。有機溶媒として、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等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。なかでも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、 $\gamma$ -ブチロラクトン、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、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-メトキシプロピオニトリル、吉草酸ニトリル等のニトリル化合物が好ましい。本発明による方法で、耐熱容器で加熱処理を行えば、蒸気圧の高い溶媒でも加熱処理が可能となり、溶媒の選択肢が広がる。

【 0 0 3 8 】

また、電荷輸送材料にイオン性液体を用いることも、不揮発性、難燃性などの観点から有効といえる。その場合、公知のイオン性液体全般を用いることができるが、例えば、イミダゾリウム系、ピリジン系、脂環式アミン系、脂肪族アミン系、アゾニウムアミン系イオン性液体または EP-718288 号、WO95/18456 号、電気化学第 65 巻 11 号 923 頁（1997 年）、J. Electrochem. Soc. 143 巻, 10 号, 3099 頁（1996 年）、Inorg. Chem. 35 巻, 1168 頁（1996 年）に記載されたイオン性液体が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

さらに、電荷輸送材料に電解質を用いる場合、ゲル化電解質または高分子電解質を用いることもできる。ゲル化剤としては、ポリマー、ポリマー架橋反応等により得られたゲル化剤、重合することができる多官能モノマーによるゲル化剤、オイルゲル化剤などが挙げられる。ゲル化電解質、高分子電解質には、一般に用いられるものを適用することができ

10

20

30

40

50

るが、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ化ビニリデン系重合体、ポリアクリル酸などのアクリル酸系重合体、ポリアクリロニトリルなどのアクリロニトリル系重合体、ポリエチレンオキシドなどのポリエーテル系重合体、構造中にアミド構造を有する化合物が好ましい。

【0040】

封止部15は、電極6と対電極11との間に電荷輸送層13を保持する。

【0041】

封止部15の材料は、公知の材料であれば特に限定されるものではない。封止部15の材料として、例えば、シリコーン樹脂、ポリオレフィン、ブチルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-オレフィン共重合体、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-アクリル酸共重合体、エチレン-メタアクリル酸共重合体、低密度ポリエチレン、アクリル系樹脂、シリコーン系樹脂、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から選ばれる少なくとも1種を用いることができるが、それらのなかでも、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ブチルゴム、フッ素を含む樹脂などを用いることが好ましい。また、電解質溶媒としてニトリル系溶媒、カーボネート系溶媒を使用する場合には、それらの溶媒と相溶性が低いシリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、オレフィン樹脂、熱硬化性オレフィン樹脂を用いることが好ましい。

【0042】

次に、光電変換素子1の製造方法について、説明する。

【0043】

光電変換素子1の製造方法は、増感色素を担持した半導体層7を有する第1の電極6を備えた第1の基板3と、第1の電極6の半導体層7に対峙する第2の電極11を備えた第2の基板9と、第1の電極6と第2の電極11との間に形成された電荷輸送層13と、電荷輸送層13の周囲に形成され、第1の電極6と第2の電極11との間に電荷輸送層13を保持する封止部15と、を備える光電変換素子の製造方法であって、第1の電極6と第2の電極11との間に、液状の電荷輸送材料を供給して、電荷輸送層13を作製するステップAと、電荷輸送層13を加熱するステップBと、ステップBの後に、電荷輸送層13を密封するステップCと、を含む。

【0044】

ステップBにおいて、ステップCの前に、電荷輸送層13を加熱することは、ステップAで製造された製造物をテフロン(登録商標)容器等の密閉容器に入れて加熱することで簡単に行うことができる。加熱温度は、50以上としており、80以上であることが最も好ましい。電荷輸送材料の熱劣化温度以下であれば上限は特に問わないが、通常200度以下としている。加熱時間は、温度との兼ね合いから決められるべきであるが、通常0.5時間から200時間であることが好ましい。ステップBはエージング処理を目的としているため、加熱のみならず、通常のエージング処理に用いられるような光照射や外部回路との接続、振動などの物理的な衝撃などと組み合わせても良い。この場合も光電変換素子1の封止構造に対して、エージング処理の条件は、悪影響を及ぼさないため、エージング処理により、封止構造が劣化することなく、電極6および対電極11と電荷輸送材料とのなじみをよくすることができる。

【0045】

さらに、必要であれば、電荷輸送材料をステップBの後で置換してもよい。この場合、置換工程でエージング処理の効果が失われないことが前提となるが、例えば、ステップBの工程で電荷輸送材料が変性するときなどは有効である。

【実施例】

【0046】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。本発明は以下に示す実施例に限定されない。

10

20

30

40

50

## (実施例1)

まず、平均1次粒子径が20nm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作製した。これを第1のペーストとした。また、平均1次粒子径が20nmと平均1次粒子径が400nm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作製した。これを第2のペーストとした。

## 【0047】

次に、第1のペーストを透明電極付き導電性ガラス基板（旭硝子社製、フッ素ドーブSnO<sub>2</sub>、厚さ1mm、表面抵抗10<sup>4</sup>Ω/□）上に塗布し、乾燥させ、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、透明電極の上に厚さ10μmの多孔質酸化チタン膜を形成した。そして、形成した多孔質酸化チタン膜上に第2のペーストを塗布し、乾燥させ、得られた乾燥物を500℃で30分間、空气中で焼成し、厚さ10μmの多孔質酸化チタン膜上にさらに4μmの多孔質酸化チタン膜を形成した。その後、多孔質酸化チタン膜が形成された基板を、[Ru(4,4'-ジカルボキシル-2,2'-ビピリジン)<sub>2</sub>-(NCS)<sub>2</sub>]で表される増感色素溶液中に浸漬して、室温、暗所下で24時間静置し、色素吸着処理を行って、ガラス基板付き透明電極を作製した。

10

## 【0048】

また、透明電極付き導電性ガラス基板（旭硝子社製、フッ素ドーブSnO<sub>2</sub>、表面抵抗10<sup>4</sup>Ω/□）上表面に白金を塩化白金酸の熱分解により形成し、ガラス基板付き対電極を作製した。

20

## 【0049】

そして、透明電極と対電極との間に、多孔質酸化チタン膜の周囲を囲むように、注入口を残して封止部を形成した後、電荷輸送材料を注入し、テフロン（登録商標）容器に入れて、80℃で72時間加熱した。ここで、電荷輸送材料は、0.5mol/dm<sup>3</sup>のメチルトリプロピルアンモニウムヨードと0.01mol/dm<sup>3</sup>のヨウ化リチウムと0.005mol/dm<sup>3</sup>のヨウ素と0.5mol/dm<sup>3</sup>のN-メチル-ベンズイミダゾールとをブチロラクトンで溶解して作製した。

## 【0050】

加熱後、注入口を封止して光電変換素子を作製した。

## 【0051】

作製した光電変換素子に安定化光源を照射して、電流-電圧特性を測定し、光電変換素子の電池特性（光電変換効率）の評価を行った。また、光電変換素子を50個作製したときの電池特性の標準偏差の評価を行った。加熱条件と評価結果を表1に示す。

30

## 【0052】

## 【表1】

	加熱条件	電池特性	標準偏差
実施例1	80℃72時間	7.5%	0.28
実施例2	120℃1時間	7.4%	0.30
比較例	0	7.2%	0.61

40

## 【0053】

## (実施例2)

加熱条件を120℃で1時間としたこと以外は実施例1と同様の方法で光電変換素子を作製し、評価を行った。

## 【0054】

50

加熱条件と評価結果を表 1 に示す。

(比較例)

加熱条件しなかったこと以外は実施例 1 と同様の方法で素子を作製し、評価を行った。

【0055】

加熱条件と評価結果を表 1 に示す。

【0056】

表 1 から、加熱処理を行うことで電池特性が向上し、電池特性の標準偏差も小さくなることがわかった。

【0057】

したがって、加熱を伴うエージング処理を行った後に、電荷輸送材料を密封するので、加熱温度が高温であっても、封止構造が破壊されず、素子の劣化を防止し、また、素子間における性能のばらつきを抑えることができる。本発明によれば、最適な加熱温度が封止材料の耐熱温度の上限を超えている場合でも、効果的に加熱を伴うエージング処理を行うことができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】光電変換素子の一例を示す概要断面図である。

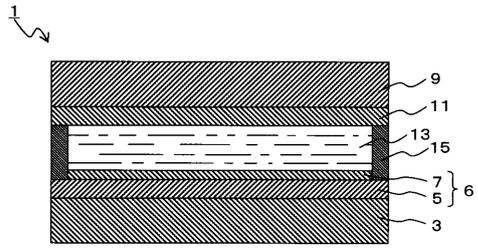
【符号の説明】

【0059】

- 1 光電変換素子
- 3 基板（第 1 の基板）
- 5 電極
- 6 電極（第 1 の電極）
- 7 半導体層
- 9 基板（第 2 の基板）
- 11 対電極（第 2 の電極）
- 13 電荷輸送層
- 15 封止部

20

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-093588(JP,A)  
特開2002-368233(JP,A)

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