

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5574657号  
(P5574657)

(45) 発行日 平成26年8月20日(2014.8.20)

(24) 登録日 平成26年7月11日(2014.7.11)

(51) Int. Cl.	F I
<b>HO 1 G 9/20 (2006.01)</b>	HO 1 G 9/20 3 0 3 A
	HO 1 G 9/20 3 0 3 B
	HO 1 G 9/20 3 0 3 C
	HO 1 G 9/20 1 0 5
	HO 1 G 9/20 3 1 1

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2009-222551 (P2009-222551)	(73) 特許権者	000006633
(22) 出願日	平成21年9月28日(2009.9.28)		京セラ株式会社
(65) 公開番号	特開2011-40361 (P2011-40361A)		京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地
(43) 公開日	平成23年2月24日(2011.2.24)	(72) 発明者	坂井 久
審査請求日	平成24年4月16日(2012.4.16)		滋賀県東近江市蛇溝町1166番地6 京
(31) 優先権主張番号	特願2009-167861 (P2009-167861)		セラ株式会社滋賀八日市工場内
(32) 優先日	平成21年7月16日(2009.7.16)	(72) 発明者	荒浪 順次
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		滋賀県東近江市蛇溝町1166番地6 京
			セラ株式会社滋賀八日市工場内
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成18年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電システム未来技術研究開発委託事業」、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願)		審査官	井原 純

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の主面を有する透光性基板と、  
前記第1の主面に対向する第2の主面を有する支持基板と、  
前記透光性基板の第1の主面および前記支持基板の第2の主面に形成された電極と、  
前記透光性基板と前記支持基板間で形成された間隙内に配された電解質と、  
前記電解質と空隙を介して配置された、前記透光性基板の第1の主面に形成された電極と  
前記支持基板の第2の主面に形成された電極とを接合する接合部材と、を具備しており、  
前記接合部材は、クロム、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、もしくは銅の単体、またはこれら2種以上の化合物、およびガラスを含んでいるとともに、前記透光性基板の第1  
の主面に形成された電極と前記接合部材との間、および前記支持基板の第2の主面に形成  
された電極と前記接合部材との間、の少なくとも一方に絶縁性の台部を具備しており、  
該台部は、前記接合部材の幅よりも広い幅を有していることを特徴とする光電変換装置。

【請求項2】

前記接合部材は、400~2400nmの領域のいずれかの波長に対する吸収係数が前記台部よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。

【請求項3】

前記台部は、前記透光性基板と前記支持基板のそれぞれに設けられていることを特徴とする請求項2に記載の光電変換装置。

【請求項4】

前記接合部材の軟化点は、前記台部の軟化点よりも低いことを特徴とする請求項2または3に記載の光電変換装置。

【請求項5】

前記台部の軟化点は、前記台部が設けられた前記透光性基板の軟化点または前記台部が設けられた前記支持基板の軟化点よりも低いことを特徴とする請求項2乃至4のいずれかに記載の光電変換装置。

【請求項6】

前記台部はガラスを含むことを特徴とする請求項1に記載の光電変換装置。

【請求項7】

前記電解質は、揮発性有機溶媒およびイオン液体から選ばれた少なくとも一種を含み、粘度0.1 Pa・s以上の電解質、もしくはゲル状電解質であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の光電変換装置。

10

【請求項8】

前記電解質は、固体電解質であることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の光電変換装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光電変換装置に関するものであり、特に、色素増感型太陽電池に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

太陽電池には、バルク型結晶系のシリコン太陽電池、非晶質のシリコン薄膜を用いてなる薄膜型アモルファスシリコン系太陽電池等の様々な形態がある。また、シリコン原料の削減を目的とし、このようなシリコンを利用しない次世代太陽電池として、色素増感型太陽電池が注目されている。

【0003】

このような色素増感型太陽電池としては、特許文献1のように増感色素が担持された半導体層を有する第1の電極と、該第1の電極と対向するように配置された第2の電極と、この一对の電極間に注入された電解質と、を備えている。この電解質は、外部に漏れないように、一对の電極とそれらを接合する接合部材とによって構成された電解質室に収納されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2002-313443号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1に開示された色素増感型太陽電池は、長期間の使用によって接合部材が電解質によって劣化され、電解質室の気密性が低下し、動作の信頼性が低くなる可能性があった。

40

【0006】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みて完成されたものであり、その目的は、長期間、気密性を維持することにより、動作の信頼性の高い光電変換装置を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の光電変換装置に係る一実施形態は、第1の主面を有する透光性基板と、前記第1の主面に対向する第2の主面を有する支持基板と、前記透光性基板の第1の主面および前記支持基板の第2の主面に形成された電極と、前記透光性基板と前記支持基板間で形成

50

された間隙内に配された電解質と、前記電解質と空隙を介して配置された、前記透光性基板の第1の主面に形成された電極と前記支持基板の第2の主面に形成された電極とを接合する接合部材と、を具備しており、前記接合部材は、クロム、鉄、ニッケル、コバルト、マンガン、もしくは銅の単体、またはこれら2種以上の化合物、およびガラスを含んでおり、前記透光性基板の第1の主面に形成された電極と前記接合部材との間、および前記支持基板の第2の主面に形成された電極と前記接合部材との間、の少なくとも一方に絶縁性の台部を具備しており、該台部は、前記接合部材の幅よりも広い幅を有していることを特徴とする。なお空隙とは、気体で満たされた隙間、または真空状の隙間をいう。

【0008】

このような構成により、電解質と接合部材間を空隙で離間することにより、接合部材の電解質に対する耐性を高めることができる。さらに、電解質および接合部材が離間して配置されているので、接合部材による封止の際、電解質等への熱等の影響を抑制することができ、光電変換特性および信頼性を高めることができる。そして、台部が、接合部材の幅よりも広い幅を有していることにより、接合部材が広がって電極に接触することを有効に抑制できる。以上の結果、長期間、気密性を維持し、作動信頼性の高い光電変換装置を得ることができる。

10

【0009】

また、前記接合部材は、無機材を含む。これにより、電解質成分の漏洩をより有効に抑制することができる。

【0010】

また、前記無機材は、ガラスを含む。これにより、電解質成分の漏洩あるいは外界の水分、酸素等の浸入を抑制することができ、長期信頼性を得ることができる。

20

【0011】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記接合部材は、400～2400nmの領域のいずれかの波長に対する吸収係数が前記台部よりも大きい。上記台部を設けることにより、接合部材の体積を小さくすることができ、封止時の熱歪、熱応力を低減でき、封止の信頼性を向上することができる。また、上記波長範囲の光は透光性基板を透過できるため、台部より上記波長範囲の吸収係数が大きい接合部材を選択的に加熱することができ、封止時の熱歪、熱応力を低減でき、封止の信頼性を向上することができる。

【0012】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記台部は、前記透光性基板と前記支持基板のそれぞれに設けられている。このように基板に台部を対称的に配置させ、前記接合部材により封止することにより、基板への熱歪あるいは熱応力を低減することができ、封止の信頼性を向上することができる。

30

【0013】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記接合部材の軟化点は、前記台部の軟化点よりも低い。これにより、選択的に接合部材を軟化させ、封着することにより、基板への熱歪あるいは熱応力を低減することができ、封止の信頼性を向上することができる。また、前記台部により前記透光性基板と前記支持基板間の距離を調整することができる。

【0014】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記台部の軟化点は、前記台部が設けられた前記透光性基板の軟化点または前記台部が設けられた前記支持基板の軟化点よりも低い。これにより、前記透光性基板と前記支持基板上で台部を軟化させ、気密性の高い台部を形成することができる。

40

【0017】

また、前記接合部材は、光吸収体を含む。これにより、光吸収体の濃度により光加熱封止時の加熱状態を調整することができ、封止の信頼性を向上することができる。

【0018】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記無機材は金属を含む。これにより、電気加熱、超音波と電気加熱との併用、レーザー加熱等により、透光性基板や支持基板の歪

50

点よりも低い温度にて、透光性基板と支持基板とを接合することができるので、透光性基板や支持基板に熱歪あるいは熱応力が生じるのを低減することができ、封止の信頼性を向上することができる。

【0019】

また、前記透光性基板の第1の主面に形成された電極と前記接合部材との間、および前記支持基板の第2の主面に形成された電極との間、の少なくとも一方に絶縁性の台部を具備している。これにより、電極の引き出しを良好に行うことができる。上記構成において、前記台部はガラスを含むことが好ましい。これにより、緻密で、封止性が高く、長期信頼性を向上させることができる。

【0020】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記電解質は、揮発性有機溶媒およびイオン液体から選ばれた少なくとも一種を含み、粘度 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上の電解質、もしくはゲル状電解質である。これにより、電解質と接合部材間に空隙を維持し、形成することができ、長期信頼性を向上することができる。

【0021】

本発明の光電変換装置において好ましくは、前記電解質は、固体電解質であることを特徴とする。これにより、電解質と接合部材間に空隙をさらに維持し、形成することができ、長期信頼性を向上することができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明の光電変換装置によれば、腐食性の高い電解質に対して接合部材を離間させているため、接合部材の劣化を抑制できる。その結果、作動の信頼性の高い光電変換装置とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】参考例としての光電変換装置の実施の形態を示す断面図である。

【図2】参考例としての光電変換装置の実施の形態を示す断面図である。

【図3】参考例としての光電変換装置の実施の形態を示す断面図である。

【図4】本発明に係る光電変換装置の第1の実施の形態を示す断面図である。

【図5】参考例としての光電変換装置の実施の形態を示す断面図である。

【図6】本発明に係る光電変換装置の第2の実施の形態を示す断面図である。

【図7】本発明に係る光電変換装置の第3の実施の形態を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下に、本発明の光電変換装置に係る実施の形態について模式的に示した図面を参照しながら詳細に説明する。

【0025】

図1は、参考例としての光電変換装置に係る実施形態を示した断面図である。光電変換装置X1は、一主面同士が対向するように配置された一対の基板（以下、第1の基板1、第2の基板8とする）と、第1の基板1および第2の基板8の一主面にそれぞれ第1の電極2および第2の電極7が形成されている。また、光電変換装置X1は、第1の基板1と第2の基板8の一主面間における間隙内に電解質4が配されている。言い換えれば、電解質4は、第1の電極2と第2の電極7との間に挟まれるように配されている。また、第1の電極2上には、図示しない色素が担持された半導体層3が形成されている。また、図示していないが第2の基板8および第2の電極7には、外部から電解質4を注入するために注入孔が形成されていてもよい。また、第2の電極7上には、図示しないプラチナ、パラジウム等の貴金属やPEDOT:TSO（ポリエチレンジオキシチオフェン-トルエンシルフォネート）、カーボン等の有機材料からなる触媒が形成されていてもよい。

【0026】

この電解質4は、ヨウ素等からなり、腐食性が高いため、接合部材6と離間させて形成

10

20

30

40

50

する。この離間により空隙 5 を形成する。この空隙 5 とは、気体で満たされた隙間、または真空状の隙間をいう。この空隙 5 は熱伝導性が低いため、有機成分を含む電解質 4 を形成させた後、接合部材 6 を局所的に加熱し、この接合部材 6 により第 1 の基板 1 および第 2 の基板 8 を接合しても、電解質 4 への熱伝導を有効に抑制することができる。その結果、電解質 4 が熱で劣化したり気化したりするのを抑制することができる。そのため、接合部材 6 として、有機材料から成る接着材よりも比較的融点の高い、ガラスフリットやハンダなどの無機材による接合も可能となる。この接合部材 6 の局所加熱には、超音波、光、レーザー、マイクロ波、熱プローブ等が使用できる。

【 0 0 2 7 】

また、電解質 4 と接合部材 6 の間に空隙 5 が存在するため、空隙 5 により電解質 4 の熱膨張の応力を吸収、緩和し、封止を長期間維持することができる。

10

【 0 0 2 8 】

さらに、接合部材 6 が電解質 4 と空隙 5 を介して設けられているため、腐食性の高い電解質 4 に接合部材 6 が接触せず、電解質 4 による接合部材 6 の劣化、溶出等を抑制できる。逆に、電解質 4 中への接合部材 6 の溶出が抑制できるため、電解質 4 の劣化も抑制でき、光電変換特性を長期間維持することができる。また、接合部材 6 に電解質 4 が接触しないため、電解質 4 により接合部材 6 の表面が汚れず、電解質 4 と接合部材 6 を同時に封じることができる。工程を簡略することができる。

【 0 0 2 9 】

この空隙 5 は、接合部材 6 で封止した際の熱が電解質 4 へ伝達するのをより効果的に抑制するという観点からは、接合部材 6 よりも熱伝導率の低い物質が充填されているか、または、真空となっている。なお、この接合部材 6 よりも熱伝導率の低い物質としては、特に、空気、窒素、酸素、および、電解質に含まれる溶媒の蒸気および電解質に含まれる溶質の蒸気からなる群から選択された少なくとも 1 種類で充たされていることが好ましい。

20

【 0 0 3 0 】

以下に、上述した参考例としての実施の形態に係る光電変換装置を構成する部材の詳細を示す。

【 0 0 3 1 】

< 第 1 および第 2 の基板 >

第 1 の基板 1 は、一主面上で第 1 の電極 2、および該第 1 の電極 2 上に配置された半導体層 3 を支持するものである。また、第 1 の基板 1 は、主として光が入射される側に設けられるため、透光性を有している透光性基板である。

30

【 0 0 3 2 】

この第 1 の基板 1 の材質としては、例えば、可視光に対して透光性を有する青板ガラス、白板ガラス、無アルカリガラス等のガラス材料、または P E T (ポリエチレンテレフタレート)、P E N (ポリエチレンナフタレート) 等の樹脂材料が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

第 2 の基板 8 は、一主面上で第 2 の電極 7 を支持するための支持基板である。この第 2 の基板 8 は、第 1 の基板 1 と同様に透光性を有する材質である青板ガラス、白板ガラス、無アルカリガラス等のガラス材料、または P E T (ポリエチレンテレフタレート)、P E N (ポリエチレンナフタレート) 等の樹脂材料で構成されていれば、光の入射面 (受光面) をより拡大し、光電変換効率を高めることができる。また、この第 2 の基板 8 は、光の入射側に位置していなくとも良いため、透光性が小さいものであってもよい。このような透光性が小さい材質としては、例えば、チタン、タンタル、ニオブ、ニッケル、タングステン、ステンレスまたはアルミニウム合金等の金属材料が挙げられる。このような導電性を有する金属材料であれば、第 1 の基板 1 自体が電極として作用するため、第 2 の電極 7 は不要となり、部品点数を低減できる。また、第 2 の基板 8 が金属の場合は、電解質 4 に対する耐食性を向上させるという観点から、チタン、ニッケル、タングステン、アルミで構成すると好適である。

40

【 0 0 3 4 】

50

## &lt; 第 1 および第 2 の電極 &gt;

第 1 の電極 2 は、半導体層 3 で発電された電流を取りだす機能を有し、第 1 の基板 1 の一主面に設けられている。この第 1 の電極 2 は、第 1 の基板 1 の他主面側から光が入射されるため、可視光に対して透光性を有するほうが好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

第 1 の電極 2 の材質としては、例えば、ITO (錫ドーピングジウム酸化物：酸化インジウム錫) 層、FTO (フッ素ドーピング錫酸化物) 層、ドーピング酸化錫層、酸化錫層からなる群から選択された少なくとも 1 種類から形成される。また、第 1 の電極 2 の厚みは、製造の簡易さ、および適度なシート抵抗とするという観点から、 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$  程度がよい。このような第 1 の電極 2 は、例えば、CVD 法、スパッタリング法、スプレー法等によっ

10

## 【 0 0 3 6 】

第 2 の電極 7 は、電解質 4 に電荷を渡すためのものであり、第 2 の基板 8 の一主面に設けられている。この第 2 の電極 7 の材質としては、第 2 の基板 8 も受光部として利用するのであれば、第 1 の電極 2 と同じ材料、即ち、上述した透光性を有する材料を用いればよい。一方、第 2 の基板 8 から光を受光しないのであれば、第 2 の電極 7 は、透光性材料で構成しなくてもよく、例えば、チタン、ニッケル、ステンレス、アルミ、アルミニウム合金またはタングステン等の金属材料で構成してもよい。

## 【 0 0 3 7 】

また、第 2 の電極 7 は、電解質 4 との接触面にプラチナ、パラジウム、ルテニウム、オスミニウム、ロジウム、イリジウム等や、カーボン、PEDOT:TSO (ポリエチレンジオキシチオフェン-トルエン sulfonate) 等から成る図示していない触媒層を形成すれば、電解質 4 への電荷移動を効率良く行うことができる。

20

## 【 0 0 3 8 】

## &lt; 電解質 &gt;

電解質 4 は、第 2 の電極 7 から受けとった電荷を、半導体層 3 に担持された色素に渡す機能を有している。

## 【 0 0 3 9 】

電解質 4 は、例えば、有機溶媒にレドックス材料を添加したものである。このような有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、バレロニトリル等のニトリル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等の非プロトン極性溶媒類が挙げられ、これらの溶媒は単独でも 2 種以上の混合物を用いてもよい。好ましくは、電解質 4 に用いられる有機溶媒は、揮発性有機溶媒およびイオン液体から選ばれた少なくとも一種を含むのがよい。これにより、レドックスのイオンの拡散定数が大きくなり、発電効率を高くすることができる。なお、本実施形態における揮発性有機溶媒とは、 $260$  以下の沸点を有する溶媒を言う。一般に揮発性のある有機溶媒は分子が小さく、分極によるモーメントが大きくなり易いため、イオンの拡散定数が大きくなりやすい。

30

## 【 0 0 4 0 】

また、上記有機溶媒に添加されるレドックス材料としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化マグネシウム、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ブチルメチルイミドゾリウムアイオダイド、N - メチルベンズイミドゾール、4 - tert - ブチルピリジン、グアニジウムチオシアネート等が挙げられる。

40

## 【 0 0 4 1 】

電解質 4 は、好ましくは、粘度  $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $25$ 、ずり速度  $26 \text{ sec}^{-1}$ 、B 型粘度計  $10 \text{ rpm}$ ) 以上である電解質 4 であるか、もしくはゲル状電解質 4 であるか、または固体電解質 4 であるのがよい。また、チキソトロピー指数  $TI$  ( $TI = \eta_1 / \eta_2$ ) ( $\eta_1$  はずり速度が  $1 \text{ sec}^{-1}$  の時の粘度、 $\eta_2$  はずり速度が  $10 \text{ sec}^{-1}$  の時の粘度) は 1 以上 5 未満がよい。電解質 4 の流動を抑え良好に空隙 5 を形成するという

50

観点からは、T I が 1 以上であるのがよい。また、電解質 4 を良好に塗布形成するという観点からは T I が 5 以下であるのがよい。これにより、第 1 の基板 1 もしくは第 2 の基板 8 のいずれかに電解質 4 を形成した後、電解質 4 が流れ出る前に第 1 の基板 1 並びに第 2 の基板 8 で電解質 4 を挟み込むことができる。そのため、電解液注入孔等が不要となり、部材簡略化、工程簡略化が出来る。

#### 【 0 0 4 2 】

なお、ゲル状電解質又は固体電解質というのは、静置した場合に、流動性を有しない状態をいう。ゲル状電解質 4 又は固体電解質 4 は、例えば、ヨウ素 / ヨウ化物塩、臭素 / 臭化物塩、コバルト錯体、フェロシアン化カリウム等の電解液にゲル化剤を添加することにより得られる。なお、「ヨウ素 / ヨウ化物塩」という表記は、電解質の化学反応によってヨウ素とヨウ化物塩の含有率が変化するものであることを意味する。

10

#### 【 0 0 4 3 】

このゲル状電解質 4 のゲル化剤は、例えば、層状粘土鉱物、有機化液状層状粘土鉱物、クレイ、タルク、酸化チタン等のナノ粒子などの無機ゲル化剤やゼラン等の多糖類（電解液）、ポリビニリデンフルオライド-コ-ヘキサフルオロプロピレン、ポリビニルピリジン、ポリアクリル酸などの有機ゲル化等を用いることができ、注入後に固体になるようなものであってもよい。層状粘土鉱物、有機化液状層状粘土鉱物、クレイ、タルクとしては、ケイ酸四面体が 2 次元シート状に結合したフィロケイ酸塩の使用が好ましく、具体的には、例えばスメクタイト系粘土鉱物やパーミキュライト系粘土鉱物、マイカなどの、天然又は合成の粘土鉱物を挙げることができる。

20

#### 【 0 0 4 4 】

粘度  $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  以上である電解質 4、又はゲル状電解質 4、又は固体電解質 4 は、色素を担持した半導体層 3 を形成した第 1 の電極 2 あるいは第 2 の電極 7 にゲル状電解質 4 又は固体電解質 4 をスクリーン印刷、メタルマスク印刷、ドクターブレード塗布、ディスペンサ塗布、スプレー塗布、ローラ塗布、カレンダー塗布、インクジェット塗布、ダイコーター等で塗布してもよい。また、電解質 4 の厚み、即ち、第 1 の基板 1 の一主面と第 2 の基板 8 の一主面との間の距離は、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$  程度がよい。

#### 【 0 0 4 5 】

< 空隙および接合部材 >

電解質 4 の外周に沿って形成された空隙 5 は、気体で満たされているか、または真空である。好ましくは、空隙 5 は、空気、窒素、酸素、溶媒蒸気、電解質揮発成分からなる群から選択された少なくとも 1 種類から形成されているのがよい。これにより、電解質 4 の特性を長期にわたり良好に維持することができる。

30

#### 【 0 0 4 6 】

接合部材 6 は第 1 の基板 1 と第 2 の基板 8 との間に電解質 4 を気密に閉じ込めるべく、空隙 5 の周囲に配され、電解質 4 成分の外部への漏れを抑制するための部材である。接合部材 6 は、ガラス、金属等の無機材を含む。これにより、気密性を高めることができ、電解質成分の漏洩、および外界の水分や酸素等の浸入を抑制することができる。その結果、太陽電池の特性劣化を抑制することができる。特に接合部材 6 がガラスを含む場合、ガラス等からなる基板との熱膨張を合わせることができ、封止の長期信頼性を高めることができる。接合部材 6 として、燐酸系、ビスマス系あるいはバナジウム系のガラスフリットを用いると、例えばソーダライムガラスの歪点以下である  $500$  以下で封着が可能であるため、熱歪みを小さくでき、封止の長期信頼性を高めることができ好ましい。また、ガラスを含む接合部材 6 は仮焼成後の膜厚により、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 8 との間のギャップを制御することもできる。また、アルミナ等の高融点のフィラーを添加した接合部材 6 でもギャップを制御することもできる。

40

#### 【 0 0 4 7 】

接合部材 6 による第 1 の基板 1 と第 2 の基板 8 との接着は圧着、湿気硬化封着、熱封着、UV 封着、レーザー封着、光封着、超音波封着、マイクロ波封着でもよい。接合部材 6 は軟化点が第 1 の基板 1 および第 2 の基板 8 の軟化点あるいは歪点よりも低い方がよい。

50

これにより、例えば、接合部材6をマイクロ波加熱やレーザー加熱により選択的に熔融でき、第1の基板1と第2の基板8とを良好に接着、封止することができる。接合部材6をマイクロ波加熱する場合、接合部材6にはマイクロ波を選択的に吸収するマイクロ波吸収体を含めた方がよい。また、接合部材6をレーザー加熱する場合、接合部材6にはレーザー光を吸収する光吸収体を含めた方がよい。

【0048】

また、接合部材6は、400～2400nmの領域のいずれかの波長に対する吸収係数が透光性基板である第1の基板1よりも大きいことが好ましい。太陽電池の場合、400～2400nmの太陽光を利用する必要があり、透光性基板は400～2400nmの光を透過することができる。このような構成により、400～2400nmの光を照射して接合部材6を選択的に加熱することができ、電解質4への熱伝導を抑制しながら接合部材6による封止を良好に行うことができる。

10

【0049】

このような接合部材6は、ガラス等のマトリックス材料にレーザー吸収成分等の光吸収体含有させることによって構成する。光吸収体の種類や含有量を調整することにより、接合部材6の光吸収係数を容易に制御することができる。よって、接合部材6の熔融、封着に必要な膜厚に対する熱量、光エネルギーを容易に制御でき、信頼性の高い封着を可能とすることができる。

【0050】

また、接合部材6の材質としては、レーザー吸収成分とガラス成分を含むガラスフリットであることが好ましい。このレーザー吸収成分は、レーザー光を選択的に吸収し、そのエネルギーを熱に変換することでガラスフリットを効率よく熔融し、焼結させる役割を担う。このレーザー吸収成分は、ガラスフリットを成すマトリックスの一部として熔融されていることが好ましいが、マトリックス中に偏析していてもよい。また、接合部材6のガラスフリットの熱膨張係数は、第2の基板8の熱膨張係数と近くなるようにすれば、クラック等の不具合の発生を低減することができる。ガラスフリットを成すガラス成分としては、例えば、燐酸系、ビスマス系、バナジウム系、 $\text{SiO}_2 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MO}_x$ 系、 $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MO}_x$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}(\text{K})_2\text{O} - \text{MO}_x$ 系、 $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{MgO} - \text{MO}_x$ 系(Mは一種以上の金属元素で、Xは整数である。)などが挙げられる。また、レーザー吸収成分としては、例えば、クロム、鉄、ニッケル、コバルト、マンガ

20

30

【0051】

接合部材6は金属を含むことが好ましい。金属としては、低融点金属、低融点合金、易融合金、ハンダ、錫合金、ビスマス合金、鉛合金、ガリウム合金、カドミウム合金、セラソルザ(黒田テクノ(株)製)からなる群から選択された少なくとも1種類から形成されているのがよい。また、接合部材6には、熱膨張率調整にアルミナ、珪酸ジルコニウム等、着色に顔料等、第1の電極2と第2の電極7間のギャップ制御にアルミナ、石英等のフィラーを含んでもよい。これにより、封止の信頼性を高めることができる。また、電気加熱、超音波加熱、マイクロ波加熱、超音波と電気加熱との併用、レーザー加熱、光加熱等により、第1の基板1や第2の基板8の歪点よりも低い温度にて、第1の基板1と第2の基板8とを接合することができるので、第1の基板1や第2の基板8に熱歪あるいは熱応力が生じるのを低減することができ、封止の信頼性をより向上することができる。例えば、封止部材7がセラソルザの場合、超音波はんだ付け装置を用いることにより、短時間のうちに界面の空気層を除去する超音波振動エネルギーと熱により、接合部材6をFTO(フッ素ドーパ酸化錫)の第1の電極2あるいは第2の電極7およびソーダーガラスの第1の基板1あるいは第2の基板8およびガラスフリット等の台部9(後述する図2等で用いる台部9をいう)に容易に接着することができ、信頼性の高い封着を可能とすることができる。

40

【0052】

<半導体層>

50

半導体層 3 は、色素を担持する機能を有する多孔質体で構成されている。このように多孔質の半導体層 3 は、表面積が大きく、色素をより多く担持（吸着）させることができるため、効率良く光を吸収して光電変換効率向上に寄与する。半導体層 3 は図 1 の光電変換装置 X 1 では透光性基板 1 側に設けられているが、支持基板 8 側に設けられていてもよい。

#### 【 0 0 5 3 】

このような多孔質の半導体層 3 の材料としては、例えば、チタン (Ti)、亜鉛 (Zn)、スズ (Sn)、ニオブ (Nb)、インジウム (In)、イットリウム (Y)、ランタン (La)、ジルコニウム (Zr)、タンタル (Ta)、ハフニウム (Hf)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、カルシウム (Ca)、バナジウム (V)、タングステン (W) 等の金属の少なくとも 1 種の金属酸化物半導体がよく、また窒素 (N)、炭素 (C)、弗素 (F)、硫黄 (S)、塩素 (Cl)、リン (P) 等の非金属元素の 1 種以上を含有していてもよい。特に、酸化チタンは、電子エネルギーバンドギャップが可視光のエネルギーより大きい 2 ~ 5 eV の範囲にあり、好ましい。また、多孔質の半導体層は、電子エネルギー準位においてその伝導帯が色素の伝導帯よりも低い n 型半導体が良い。

#### 【 0 0 5 4 】

また、半導体層 3 は、多孔質体であるため、内部に微細な空孔（空孔径が好ましくは 10 ~ 40 nm 程度のもの）を多数有している。また、半導体層 3 の厚みは、光電変換作用を最適化するという観点から、1 ~ 50 μm がよく、より好適には 10 ~ 30 μm がよい。また、半導体層 3 と第 1 の電極 2 との間に、酸化チタンや酸化ニオブ等の n 型酸化物半導体の極薄（厚み 200 nm 程度）の緻密層を挿入するとよく、逆電流を抑制する効果があり、変換効率を向上することができる。

#### 【 0 0 5 5 】

色素は、例えば、ルテニウム - トリス、ルテニウム - ビス、オスミウム - トリス、オスミウム - ビス型の遷移金属錯体、多核錯体、またはルテニウム - シス - ジアクア - ビピリジル錯体、またはフタロシアニンやポルフィリン、多環芳香族化合物、ローダミン B 等のキサンテン系のものを用いること色素が好ましい。

#### 【 0 0 5 6 】

多孔質の半導体層 3 に色素を吸着させるためには、色素に少なくとも 1 個以上のカルボキシル基、スルホニル基、ヒドロキサム酸基、アルコキシ基、アリール基、ホスホリル基等を置換基として有することが有効である。ここで、置換基は色素自体を多孔質の半導体層 3 に強固に化学吸着させることができ、励起状態の増感色素から多孔質の半導体層 3 へ容易に電荷移動できるものであればよい。

#### 【 0 0 5 7 】

半導体層 3 に色素を吸着させる方法としては、例えば、第 1 の基板 1 上に形成された半導体層 3 を、色素を溶解した溶液に浸漬する方法が挙げられる。半導体層 3 に色素を吸着させる際、色素を溶解させる溶液の溶媒としては、例えば、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジエチルエーテル等のエーテル類、アセトニトリル等の窒素化合物等を 1 種または 2 種以上混合したものが挙げられる。溶液中の色素の濃度は  $5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  (1 (リットル) : 1000  $\text{cm}^3$ ) 程度が好ましい。

#### 【 0 0 5 8 】

次に、参考例としての他の実施の形態について説明する。

#### 【 0 0 5 9 】

図 2 は、参考例としての光電変換装置に係る実施形態を示した断面図である。光電変換装置 X 2 は、接合部材 6 が台部 9 の上に形成されている点で光電変換装置 X 1 と相違する。台部 9 は第 1 の基板 1 の主面または第 2 の基板 8 の主面から突出した台状の部位のことである。台部 9 は数 μm 程度の薄膜状のものも含む。

#### 【 0 0 6 0 】

光電変換装置 X 2 では、台部 9 を設けることにより、接合部材 6 の膜厚を薄くすることができる。これにより、例えば、接合部材 6 の場合、マイクロ波あるいはレーザー光によ

10

20

30

40

50

り接合部材 6 を熔融する熱量が少なくでき、熱歪が小さい状態で接合部材 6 による第 1 の基板 1 と台部 9 との封着ができ、気密封止の信頼性を高めることができる。

【 0 0 6 1 】

台部 9 は、第 1 の基板 1 および第 2 の基板 8 の少なくとも一方に形成することができる。台部 9 はガラス、ガラスフリット、金属からなる群から選択された少なくとも 1 種類から形成されていることが、気密封止の信頼性を高める上で好ましい。

【 0 0 6 2 】

台部 9 の軟化点は、この台部 9 が設けられている第 1 の基板 1 の軟化点またはこの台部 9 が設けられている第 2 の基板 8 の軟化点よりも低い方がよい。すなわち、台部 9 が第 1 の基板 1 に設けられている場合、台部 9 の軟化点は第 1 の基板 1 の軟化点よりも低い方がよい。また、台部 9 が第 2 の基板 8 に設けられている場合、台部 9 の軟化点は第 2 の基板 8 の軟化点よりも低い方がよい。これにより、台部 9 を加熱して熔融させ、台部 9 を第 1 の基板 1 または第 2 の基板 8 に接合する際、第 1 の基板 1 または第 2 の基板 8 に歪が生じるのを抑制でき、気密封止の信頼性を高めることができる。台部 9 は第 1 の電極 2 あるいは第 2 の電極 7 と接合部材 6 とを絶縁するために配置する。台部 9 は第 1 の基板 1 あるいは第 2 の基板 8 の歪点よりも低い融点の材料が良い。さらに、台部 9 は第 1 の電極 2 と第 2 の電極 7 が不可逆的に高抵抗化する温度よりも低い融点の材料が良い。また、台部 9 は絶縁性だけでなく、封止性を兼ね備える材料が良い。台部 9 として、金属酸化物薄膜、金属酸化物ナノ粒子、低融点ガラス、低融点ガラスフリットが良い。台部 9 は特に低融点ガラスフリットの鉛系ガラスフリット ( $PbO - B_2O_3$  系等)、ビスマス系ガラスフリット ( $SiO_2 - Bi_2O_3 - MO_x$  系、 $B_2O_3 - Bi_2O_3 - MO_x$  系 (M は一種以上の金属元素で、X は整数である。))、 $Bi_2O_3 - SnO$  系、 $Bi_2O_3 - B_2O_3$  系、 $Bi_2O_3 - B_2O_3 - BaO$  系、 $Bi_2O_3 - ZnO - SiO_2 - B_2O_3$  系等)、バナジウム系ガラスフリット ( $V_2O_5 - ZnO - BaO$  系等)、燐酸系ガラスフリット ( $P_2O_5 - SnO$  系、 $P_2O_5 - CuO$  系、 $P_2O_5 - MgO - MO_x$  系 (M は一種以上の金属元素で、X は整数である。)) 等)、ホウ珪酸系ガラスフリット ( $B_2O_3 - SiO_2$  系等)、亜鉛系ガラスフリット ( $ZnO - SiO_2 - B_2O_3 - RO$  系等) 等が良い。また、台部 9 は熱膨張調整のためのアルミナ、珪酸ジルコニウム等、着色のための顔料等、第 1 の電極 2 と第 2 の電極 7 間のギャップ制御のためのアルミナ、石英等のフィラーを含んでも良い。

【 0 0 6 3 】

また、接合部材 6 の軟化点は、台部 9 よりも低い方がよい。これにより、接合部材 6 を選択的に熔融させることができ、台部 9 に熱歪が生じるのを抑制し、接合部に応力が生じるのを抑制できる。

【 0 0 6 4 】

また、接合部材 6 は、 $400 \sim 2400 \text{ nm}$  の領域のいずれかの波長に対する吸収係数が台部 9 よりも大きいことが好ましい。これにより、 $400 \sim 2400 \text{ nm}$  のレーザー光を照射して接合部材 6 を選択的に加熱することができ、電解質 4 の熱伝導を抑制しながら接合部材 6 による封止を行うことができる。

【 0 0 6 5 】

台部 9 が第 1 の基板 1 に設けられている場合、第 1 の基板 1 の主面に形成されている第 1 の電極 2 は、台部 9 と第 1 の基板 1 との界面に延出している。これにより、容易に光電変換の出力を取り出すことができる。なお、同様の観点から、台部 9 が第 2 の基板 8 に設けられている場合、第 2 の基板 8 の主面に形成されている第 2 の電極 7 は、台部 9 と第 2 の基板 8 との界面に延出している。

【 0 0 6 6 】

接合部材 6 が金属を含む場合、接合部材 6 の材質としてはインジウム、鉛、ビスマス、銀、スズ系合金、インジウム系合金、ビスマス系合金、銀系合金、スズ - ビスマス系合金、スズ - 鉛系合金、スズ - 銀系合金、スズ - 銅系合金、スズ - 銀 - 銅系合金、インジウム - 銀系合金、金 - スズ系合金、セラソルザ (黒田テクノ (株) 製) などが挙げられる。さ

10

20

30

40

50

らに接合部材 6 の外部からの腐蝕等を抑制するために、外側に保護材を被覆させてもよい。

【 0 0 6 7 】

接合部材 6 が金属を含む場合、台部 9 は絶縁性である。これにより、第 1 の電極 2 または第 2 の電極 7 の光電変換装置の外表面への引き出しを良好に行うことができる。すなわち、第 1 の電極 2 または第 2 の電極 7 が接合部材 6 と接触してショート等の不良が生じるのを抑制できる。このような絶縁性の台部 9 は、絶縁性と封止性をともに高めるという観点から、ガラスを含むことが好ましい。

【 0 0 6 8 】

次に、参考例としての他の実施の形態について説明する。

10

【 0 0 6 9 】

図 3 は、参考例としての光電変換装置に係る実施形態を示した断面図である。光電変換装置 X 3 は、台部 9 が第 1 の基板 1 および第 2 の基板 8 のそれぞれに設けられており、接合部材 6 を台部 9 の間に形成している点で光電変換装置 X 2 と相違する。

【 0 0 7 0 】

光電変換装置 X 3 では、接合部材 6 を台部 9 の間に形成していることにより、接合部材 6 の膜厚を薄くすることができる。また、例えば、接合部材 6 の場合、マイクロ波あるいはレーザー光により接合部材 6 を熔融する熱量を少なくでき、熱歪が小さい状態で接合部材 6 による第 1 の基板 1 と台部 9 との封着ができ、気密封止の信頼性を高めることができる。さらに、接合部材 6 を中心に対称な部材構成で組めるため、接合歩留りを向上し、接合強度を高めることができる。

20

【 0 0 7 1 】

次に、本発明の実施の形態について説明する。

【 0 0 7 2 】

図 4 は、本発明の光電変換装置に係る第 1 の実施形態を示した断面図である。光電変換装置 X 4 は、台部 9 が、接合部材 6 の幅（図 4 における電解質 4 側の側面とその反対側の側面との間の厚み）よりも広い幅を有している点で光電変換装置 X 3 と相違する。これにより、接合部材 6 が金属を含む場合、接合部材 6 が広がって第 1 の電極 2 または第 2 の電極 7 に接触することを有効に抑制できる。

【 0 0 7 3 】

次に、参考例としての他の実施の形態について説明する。

30

【 0 0 7 4 】

図 5 は、参考例としての光電変換装置に係る実施形態を示した断面図である。光電変換装置 X 5 は、接合部材 6 の外側に保護材 10 を設けている点で光電変換装置 X 1 と相違する。光電変換装置 X 5 では、接合部材 6 の外側に保護材 10 を設けていることにより、外界の水、酸素、酸、衝撃、振動等の化学的、機械的刺激に対し、保護材 10 によって接合部材 6 を保護し、長期信頼性を向上することができる。このような保護材 10 は、ポリエチレン、変性ポリエチレン、マレイン酸変性ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、アイオノマー樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン樹脂、シリコーン樹脂またはアクリレート樹脂等の樹脂材料あるいは熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂、光硬化樹脂、光熱硬化樹脂、湿気硬化樹脂、二液混合硬化樹脂が好ましい。また、この保護材 10 は、接合部材 6 の機械的強度を高めるという観点から、必要に応じてフィラー等を含ませてもよい。

40

【 0 0 7 5 】

次に、本発明の他の実施の形態について説明する。

【 0 0 7 6 】

図 6 は、本発明の光電変換装置に係る第 2 の実施形態を示した断面図である。光電変換装置 X 6 は、光電変換装置 X 4 の接合部材 6 の外側に保護材 10 を設けている。これにより、接合部材 6 の広がりを抑制できるとともに接合部材 6 を保護して長期信頼性を高めることができる。

50

## 【 0 0 7 7 】

次に、本発明の他の実施の形態について説明する。

## 【 0 0 7 8 】

図7は、本発明の光電変換装置に係る第3の実施形態を示した断面図である。光電変換装置X7は、接合部材6が第1の基板1と第2の基板8の少なくとも一方からはみ出し（図7では両方からはみ出している）、第1の基板1の側面または第2の基板8の側面と接合している点で光電変換装置X1と相違する。

## 【 0 0 7 9 】

これより、第1の基板1の側面または第2の基板8の側面から直接、接合部材6を超音波・熱加熱併用等により熔融することができるため、接合部材6周辺の部材の加熱を低減することができ、接合部への熱歪を低減できるため、第1の基板1や第2の基板8のクラック、接合部材6のクラックや剥離等の封止歩留りを向上することができ、長期信頼性も向上することができる。さらに、例えば、第1の基板1上の第1の電極2あるいは第2の基板8上の第2の電極7の一部を除去し、絶縁部11を設けることにより、接合部材6が金属を含む場合、接合部材6による第1の電極2と第2の電極7との短絡を抑制することができる。

## 【 0 0 8 0 】

なお、本発明は上述の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内で種々の変更を施すことは何等差し支えない。例えば、光電変換装置X1～X7において、半導体層3は透光性基板である第1の基板1側でなく、支持基板である第2の基板8側に設けてもよく、第1の基板1側と第2の基板8側の両方に設けてもよい。また、光電変換装置X2～X4、X6、X7における台部10は、接合部材6の全周に沿って棒状に形成してもよく、例えば、第1の電極2や第2の電極8と重なる部位のみに部分的に形成してもよい。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 8 1 】

X1、X2、X3、X4、X5、X6、X7：光電変換装置

1：第1の基板（透光性基板）

2：第1の電極

3：半導体層

4：電解質

5：空隙

6：接合部材

7：第2の電極

8：第2の基板（支持基板）

9：台部

10：保護材

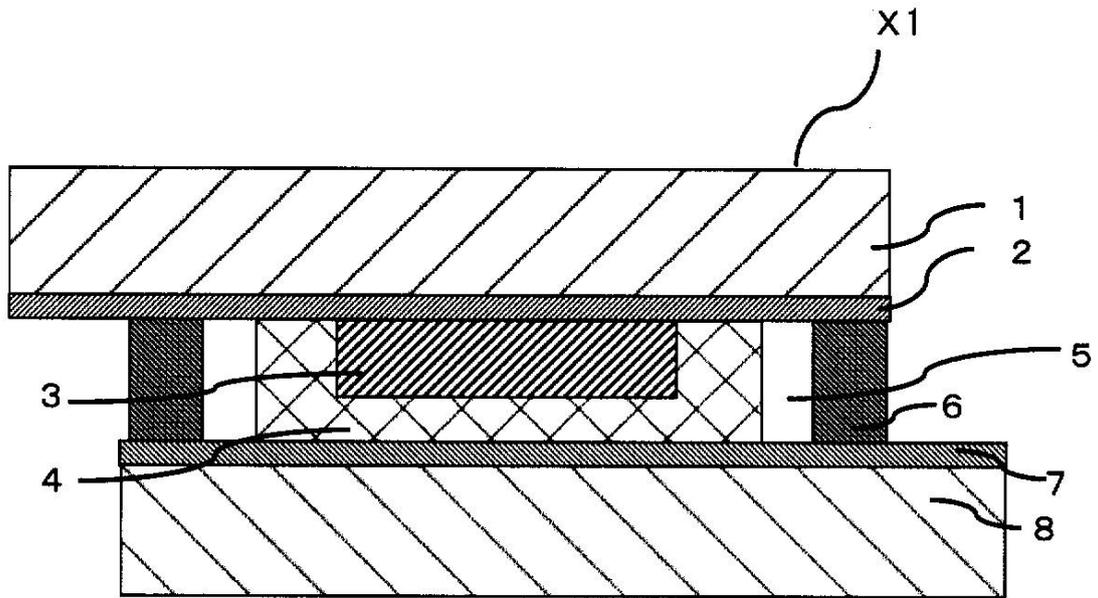
11：絶縁部

10

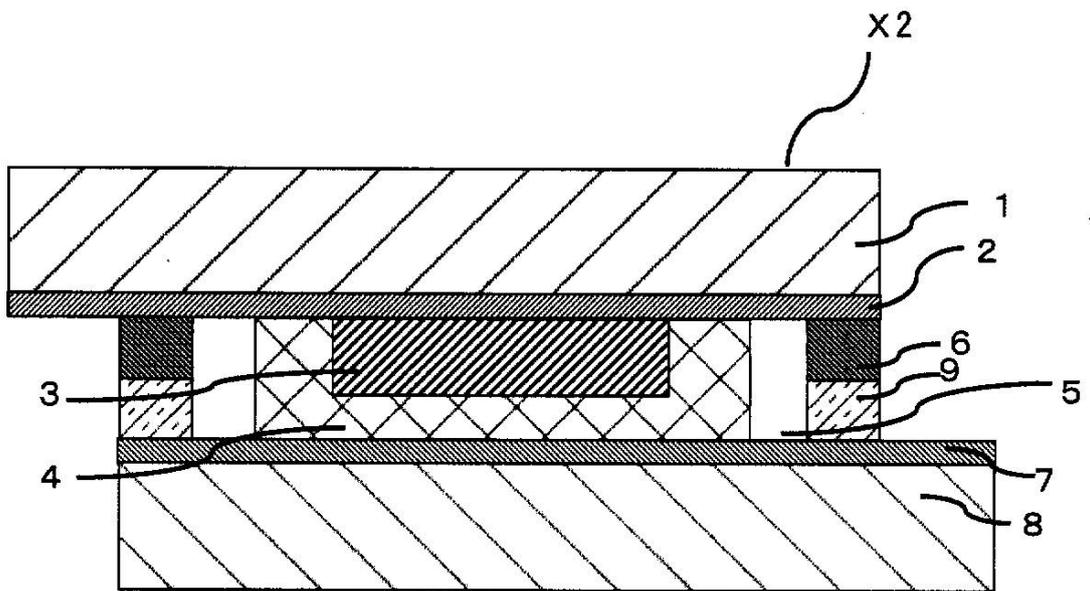
20

30

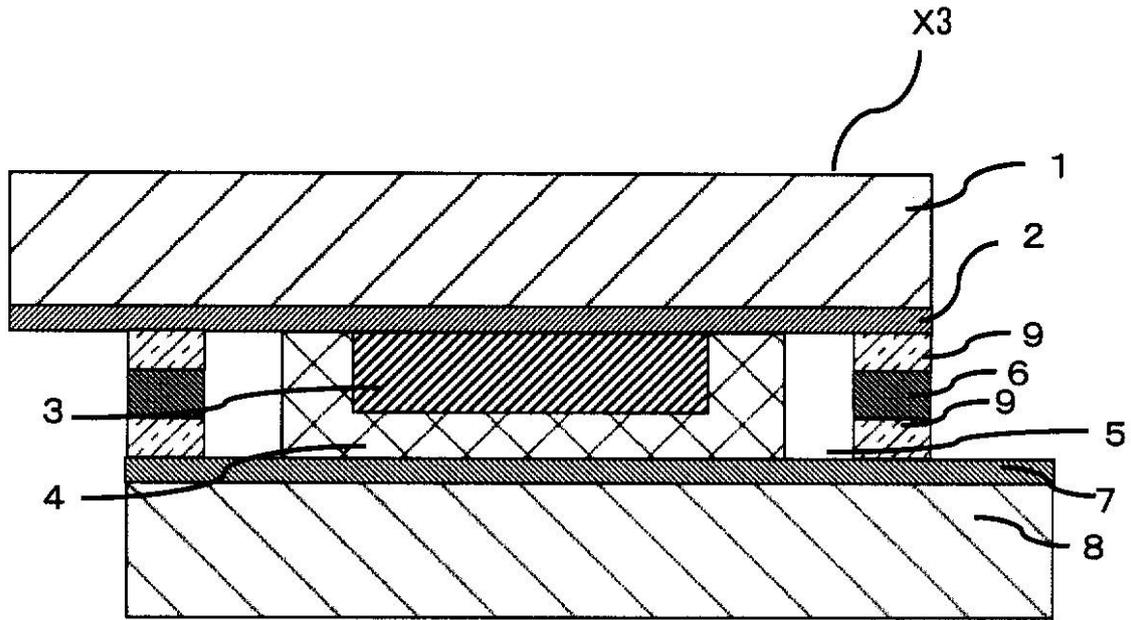
【図1】



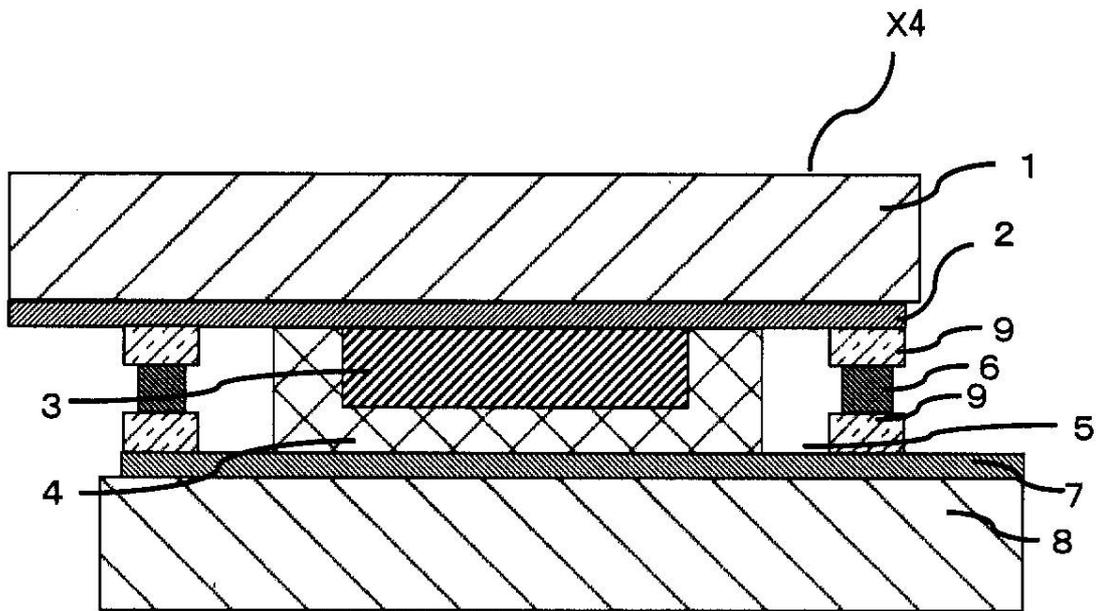
【図2】



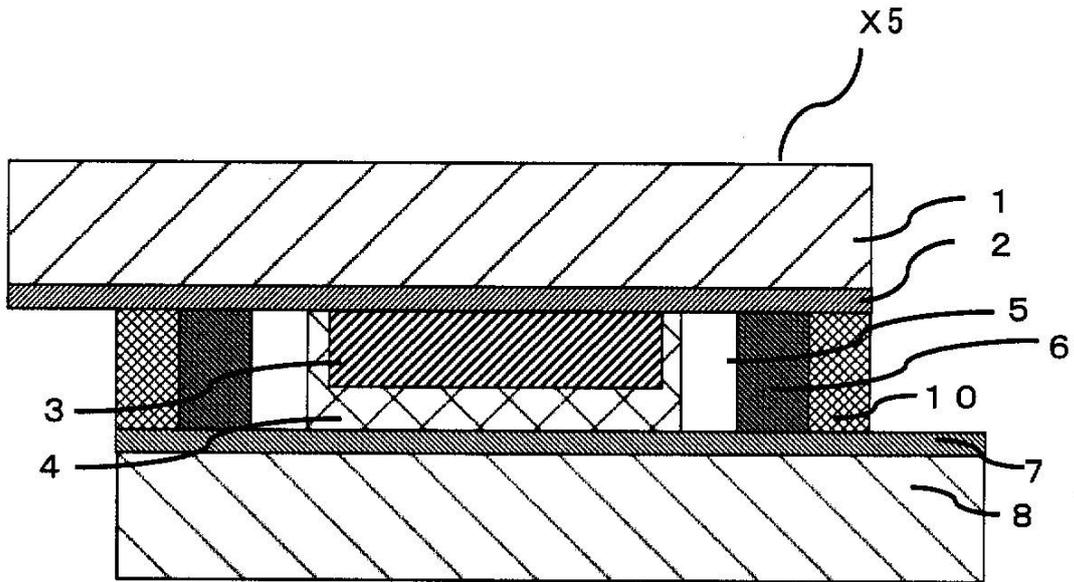
【図3】



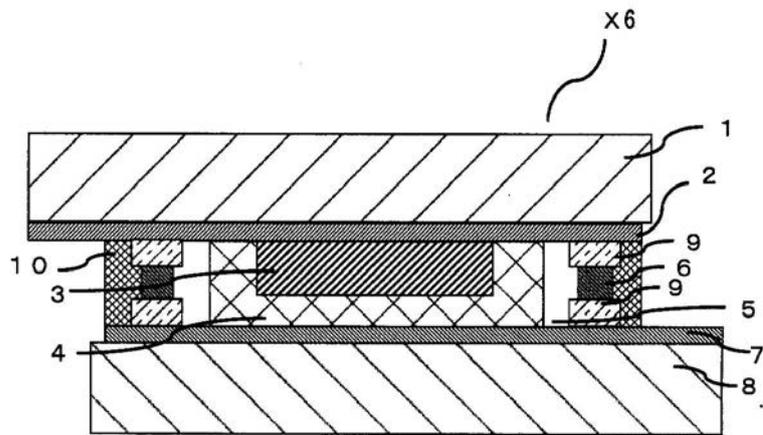
【図4】



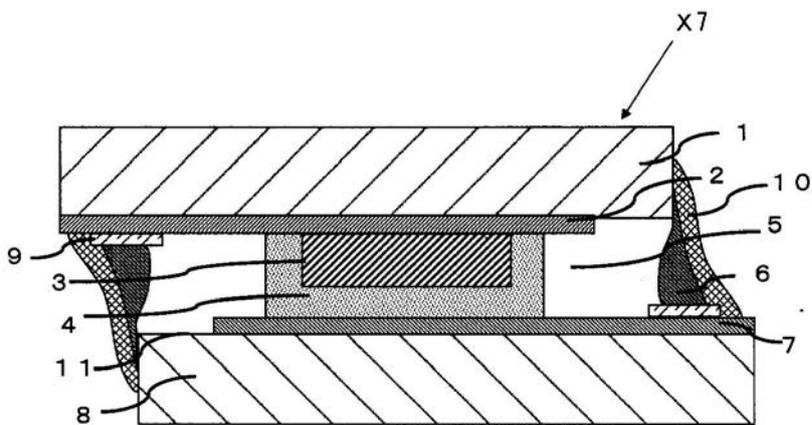
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2008-192856(JP,A)  
特開2007-033545(JP,A)  
特開2006-100069(JP,A)  
再公表特許第2007/046499(JP,A1)  
特開2004-119149(JP,A)  
特開2007-042460(JP,A)  
特表2006-524419(JP,A)  
特開2007-194075(JP,A)  
特開2008-192469(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 9/20  
H01M 14/00  
H01L 31/04