(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2009 年 12 月 30 日(30.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/157462 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061450

(22) 国際出願日: 2009 年 6 月 24 日(24.06.2009)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2008-164448 2008 年 6 月 24 日(24.06.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社(SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木 祐輔(SUZUKI Yusuke) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 諸岡 正浩(MOROOKA Masahiro) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 多田 圭志(TADA Keishi) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 長野 安則(NAGANO Yasunori) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 米屋 麗子(YONEYA Reiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 折橋 正樹(ORIHASHI Masaki) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 高田 晴美(TAKADA Harumi) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 朱 誠(ZHU Cheng) [CN/JP]; 〒1080075 東京都港区港南１丁目７番１号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 稲本 義雄(INAMOTO Yoshio); 〒1600023 東京都新宿区西新宿７丁目１１番１８号 ７１１ビルディング４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

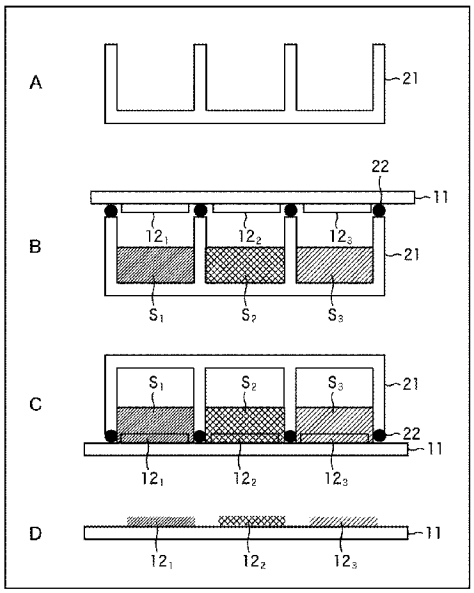
[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING A PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子の製造方法

[図1]

図１



(57) **Abstract**: Disclosed is a method for manufacturing a photoelectric conversion element capable of painting different pigments conveniently. In a process for a pigment adsorbing treatment: a tool (21) having partitions of a predetermined shape is disposed over semiconductor electrodes (12_1 to 12_3) which are titanium oxide electrodes, and are adhered with an UV-curable adhesive; in the sections divided by the partitions, respectively, there are fitted pigment solutions (S_1 to S_3) which are prepared by dissolving three kinds of pigments such as N719, Black dye and D149 into a mixed solution of CH_3CN/t-BuOH; and the tool (21) is turned upside down and left to stand for 24 hours. After lapse of 24 hours, the adhesive is peeled off to produce the semiconductor electrodes (12_1 to 12_3), in which the regions corresponding to the aforementioned sections are differently painted with the pigments of the three kinds. The photoelectric conversion element manufacturing method can be applied to a method for manufacturing a pigment-sensitized solar cell.

(57) 要約: 本発明は、簡便に色素の塗り分けをできるようにすることができる光電変換素子の製造方法に関する。色素吸着処理の工程において、酸化チタン電極である半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$上に、所定の形状からなる隔壁を有する器具２１を設置し、ＵＶ硬化接着剤により貼り合わせて、その隔壁により区切られた区画ごとに、たとえばＮ719, Black dye, Ｄ149の３種類の色素をそれぞれ、CH3CN/t-BuOH混合溶液に溶解することで得られる色素溶液Ｓ$_1$ないしＳ$_3$を入れ、その状態で上下を反転させて、24時間静置する。そして、24時間経過後、接着剤をはがすことにより、上記区画に対応する領域が３種類の色素で塗り分けられた半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$が得られる。本発明は色素増感型太陽電池の製造方法に適用できる。

WO 2009/157462 A1

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子の製造方法に関し、特に、簡便に色素の塗り分けをできるようにした光電変換素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、シリコン（Ｓｉ）系などに替わる次世代の太陽電池として、色素増感型太陽電池についての研究が広く行われている。

[0003] この色素増感型太陽電池は、その特徴として、製造プロセスが簡便であることや、デザイン性の付与が可能であることが挙げられる。デザイン性の一例としては、複数の色を有する太陽電池であれば、設置する装置、建物等の外観を損なうことなく、設置することができ、太陽電池の一層の普及につながるものと考えられる。

[0004] アプリケーションとしては、たとえば、ポータブル充電器、携帯音楽プレーヤ、パーソナルコンピュータ、電子カメラ、レコーダ、携帯電話機など、様々なエレクトロニクス機器の電源や、従来から、シリコンなどの太陽電池が用いられてきた、時計や電卓、さらには、窓ガラスや壁、その他、屋外に設置された看板、標識等への適用が考えられる。

[0005] 本出願人は、この種の色素増感型太陽電池の製造方法として、たとえば、特許文献１を先に提案している。

[0006] また、色素増感型太陽電池において、色を決定する要素は色素であり、その製造工程では、ナノポーラス半導体電極上の任意の場所に、任意の色素を吸着させる、いわゆる塗り分け技術が必要となる。

[0007] 複数色の太陽電池を作製する方法としては、インクジェットプリンタを利用する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開２００５－２５９５４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかしながら、特許文献１を含む従来の技術では、半導体電極に色素を吸着させる際に、色素の塗り分けを行うのが困難であったため、簡便に色素の塗り分けを行いたいという要求が高まっている。

[0010] また、上記のインクジェットプリンタを利用する提案によれば、絵画のような精細な塗り分けが可能であることが報告されているが、実用的な太陽電池の半導体電極は5μm～30μmの厚みを有することから、その内部にまで十分な量の色素を塗布するためには、繰り返し塗布を行うなどの方法が必要であると考えられ、それにより装置の占有時間が非常に長くなる恐れがある。

[0011] 本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、色素増感型太陽電池等の光学変換素子の製造において、半導体電極に色素を吸着させる際に、簡便に色素の塗り分けをすることができるようにするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の一側面の光電変換素子の製造方法は、光電変換素子用の半導体電極上に、所定の形状からなる隔壁を有する仕切部材を設置し、前記隔壁により仕切られた区画ごとに異なる色素溶液を入れて所定の色素を吸着させる工程と、所定の時間が経過した後、前記区画に対応する所定の領域に前記色素が吸着された前記半導体電極を前記仕切部材からはがす工程とを備える。

[0013] 前記仕切部材は、底部を持つ容器型の形状を有しており、前記色素を吸着させる工程において、前記仕切部材の前記区画に前記色素溶液を入れた後、前記仕切部材の開口側に前記半導体電極を設置して容器型の前記仕切部材を密閉し、その状態で密閉された前記仕切部材の上下を反転させて、前記区画に対応する前記半導体電極上の所定の領域に色素を吸着させる。

[0014] 前記仕切部材は、中空の形状を有しており、前記色素を吸着させる工程において、前記仕切部材を前記半導体電極上に設置し、前記仕切部材の底部が前記半導体電極となっている状態で、前記仕切部材の開口側から前記色素溶

液を入れて、前記区画に対応する前記半導体電極上の所定の領域に色素を吸着させる。

[0015] 前記仕切部材は、第１の区画を有する第１の仕切部材と、前記第１の区画とは異なる第２の区画を有する前記第２の仕切部材からなり、前記色素を吸着させる工程において、前記第１の仕切部材によって、前記第１の区画に対応する前記半導体電極上の第１の領域に色素を吸着させた後、前記第２の仕切部材によって、前記第２の区画に対応する前記半導体電極上の前記第１の領域とは異なる第２の領域に色素を吸着させる。

[0016] 前記半導体電極と前記仕切部材とは、接着剤により接着されるか、あるいはガスケットにより圧着される。

[0017] 前記仕切部材が密閉された状態で、その内部空間を真空ポンプにより減圧させることによって、前記仕切部材と前記半導体電極とを接着させる。

[0018] 前記光電変換素子は、色素増感型太陽電池である。

[0019] 本発明の一側面の光電変換素子の製造方法においては、光電変換素子用の半導体電極上に、所定の形状からなる隔壁を有する仕切部材が設置され、隔壁により仕切られた区画ごとに異なる色素溶液が入れられて所定の色素が吸着され、所定の時間が経過した後、区画に対応する所定の領域に色素が吸着された半導体電極が仕切部材からはがされる。

発明の効果

[0020] 以上のように、本発明の一側面によれば、簡便に色素の塗り分けをすることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明を適用した色素吸着処理の工程を説明するための断面図である。

[図2]本発明を適用した色素吸着処理の工程を説明するための図である。

[図3]本発明を適用した色素吸着処理の工程を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0022] 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。

[0023] ところで、色素増感型太陽電池の製造プロセスであるが、たとえば、下記

の（１）ないし（７）の工程に沿って行われる。

[0024] （１）レーザスクライブ加工処理

（２）スクリーン印刷処理

（３）アニール処理

（４）色素吸着処理

（５）貼り合せ処理

（６）電解液注液処理

（７）注液口の封止処理

[0025] 簡単に説明すると、かかる製造プロセスでは、まず、（１）レーザスクライブ加工処理によって、導電性ガラス等の透明基板をレーザ加工することで、パターン化された透明基板が得られる。次に、（２）スクリーン印刷処理では、スクリーン印刷法により所定のペーストを透明基板上に塗布し、続いて、（３）アニール処理によって、たとえば、電気炉において100℃～600℃での加熱焼成を約１時間行うことで、半導体電極が得られる。

[0026] そして、（４）色素吸着処理において、半導体電極に所定の色素が吸着され、（５）対極との貼り合せや反射防止フィルム等が行われた後、（６）電解液注液処理によって、所定の電解溶液が注液され、（７）注液口を封止することで、色素増感型太陽電池が得られる。

[0027] 以上のような製造プロセスを経ることで色素増感型太陽電池が製造されるが、（４）色素吸着処理の工程において、半導体電極に色素を吸着させる際に、色素の塗り分けを行うのが困難であったのは、［発明が解決しようとする課題］で上述した通りである。そこで、本発明が適用される製造プロセスにおいては、かかる問題を解決可能な色素吸着処理が行われる。以下、かかる色素吸着処理について、［実施例１］ないし［実施例５］によって具体例を挙げながら説明する。

実施例 1

[0028] （４）色素吸着処理の前段の工程（１），（２），（３）によって、市販のFTOガラス（15Ω／□）上に、市販のTiO_2 ペーストがスクリーン印刷法によ

って塗布され、500℃で１時間焼成されることにより、短冊状のパターンを有する酸化チタン電極（平均膜厚20μm）が得られる。

[0029] 次に、工程は、（４）色素吸着処理に進み、図１の（４）色素吸着処理の工程の断面図に示す処理が行われる。なお、図１においては、（１）ないし（３）の工程により得られる短冊状の酸化チタン電極を、半導体電極12_1ないし12_3として記述している。

[0030] 図１のＡに示すように、器具２１は、底部を持つ容器状（トレイ状）の形状からなる。また、器具２１は、所定の形状の隔壁を有しており、その隔壁で仕切られた区画ごとにそれぞれ異なる色素溶液を入れることできる。たとえば、図１のＡにおいては、器具２１は３つの区画に分けられており、それらの区画には、異なる３種の色素溶液が入れられる。すなわち、たとえば、N719, Black dye, D149の３種類の色素をそれぞれ、CH3CN/t-BuOH混合溶液に溶解させることで、0.3mMの色素溶液（色素溶液S_1, S_2, S_3）が得られるので、この色素溶液を、図１の器具２１の３つの区画にそれぞれ注ぐことができる。

[0031] そして、図１のＢに示すように、異なる３種の色素溶液S_1ないしS_3がそれぞれ入れられた器具２１の隔壁による上縁部（開口上縁部側）に透明基板１１を、半導体電極12_1ないし12_3（酸化チタン電極）の形成された面が下側（器具２１側）となるように設置することで、器具２１を密閉する。このとき、図中の黒色の丸印で示す接着剤２２によって、透明基板１１と器具２１とを接着することで貼り合せて固定する。

[0032] なお、かかる貼り合せの手法としては、ＵＶ硬化接着剤等の接着剤２２を用いる手法の他、たとえば、シリコンゴムのようなガスケットとして機能するような材料を用いて圧着する手法を用いることもできる。この場合、シリコンゴムは器具２１と接着されていても構わないし、シート状のものを用いても構わない。また、透明基板１１としては、たとえば、導電性ガラス等のガラス基板、透明プラスチック基板、金属板などが用いられる。

[0033] そして、透明基板１１と器具２１とが接着されている状態で、その密閉さ

れた器具２１の上下を反転させると、図１のＣに示すような状態となる。すなわち、器具２１の上下が反転されることで、器具２１の底部側にあった色素溶液S_1ないしS_3が、透明基板１１側に流れ込むと同時に、半導体電極12_1ないし12_3が色素溶液S_1ないしS_3でそれぞれ満たされることになる。これにより、半導体電極12_1ないし12_3には、それぞれ色素が吸着される。このとき、半導体電極12_1は色素溶液S_1により色素が吸着され、半導体電極12_2は色素溶液S_2により色素が吸着され、半導体電極12_3は色素溶液S_3により色素が吸着される。このことは、言い換えれば、半導体電極上の任意の位置に、任意の色素を吸着させていると言え、さらに、器具２１を用意するだけで色素の塗り分けが可能となるため、簡便であるとも言える。

[0034] その後、図１のＣの状態のまま24時間静置した後、器具２１を透明基板１１からはがすことによって、図１のＤに示すように、透明基板１１上には、色素溶液S_1ないしS_3による色素で塗り分けられた半導体電極12_1ないし12_3が得られる。

[0035] なお、（４）色素吸着処理の工程で用いられる、器具２１の形状であるが、隔壁の高さとしては少なくとも3㎜以上必要である。これは、それ以下であると、半導体電極１２に注がれる色素溶液に含まれる色素の量が不十分となるためである。隔壁の高さの上限は3㎜以上であれば特にない。また、隔壁の幅についても特に制限はないが、実用上は10㎜以下であることが望ましい。それ以上である場合には、太陽電池面積のうち、発電に寄与する面積が減少するため、実用に耐えうるレベルではないからである。

[0036] また、図１のＣの状態で静置しておく時間であるが、これは半導体電極12_1ないし12_3の膜厚で変わるものであって、膜厚が薄ければたとえば、10分，15分，30分などの短時間での吸着が可能となるし、逆に、膜厚が厚いと、たとえば、48時間やそれ以上の時間を吸着に要すこととなる。また、静置しておく時間は温度にも影響を受けるため、膜厚と作業を行う場所の温度の両方を考慮して、かかる時間を決めると好適である。また、加熱、攪拌といった操作を必要に応じて用いても構わない。

[0037] そして、（４）色素吸着処理が終了すると、その後段の工程（５），（６），（７）が行われることで、（４）の工程により得られた色素付半導体電極が、白金スパッタ対極とＵＶ硬化接着剤を用いて貼り合せられ、そこに電解溶液が注入されることで、色素増感型太陽電池が得られる。したがって、これにより、所定の位置に、所定の色素が吸着された色素増感型太陽電池が得られたことになる。

[0038] なお、この［実施例１］の手法を用いて、異なる色を塗り分けるだけでなく、１色（１種類）の色素の濃淡を塗り分けることも可能である。この場合、吸着時間、色素溶液の濃度、溶媒の種類などを各ユニットごとに変更することで、濃淡を制御することが可能となる。また、器具２１によって異なる色を塗り分けることで、たとえば、文字、数字、記号、若しくは図形又はこれらの任意の組み合わせを表す色素を半導体電極上に吸着させることが可能となる。これらについては、後述する他の実施例においても同様である。

実施例 2

[0039] 上記の［実施例１］では、器具２１の貼り合せの手法として、接着剤２２を用いる例の他、ガスケットにより圧着させる例について説明したが、圧着手法としては、機械的に圧着させる手法の他、真空中で貼り合わせた上で大気中に戻すなどの、大気圧を利用して圧着させる手法を採用することも可能である。

[0040] 具体的には、［実施例１］と同様の３種類の色素溶液S_1ないしS_3が注液された隔壁を有し、その外周にシリコンゴム層を設けた器具２１を、［実施例１］と同様の手法（工程（１）ないし（３））で作製された半導体電極12_1ないし12_3に対し機械的に貼り合わせる。その後、貼り合わされたることで密閉状態となった器具２１の内部空間を、真空ポンプを用いて減圧することにより十分に接着させ、これを［実施例１］と同様にして、その状態で上下を反転させた後、24時間静置した。

[0041] その後、反転されて器具２１の下側に位置している半導体電極12_1ないし12_3を再度上側に戻し、さらに、その内部を大気圧に戻して透明基板１１を

はがすことにより、３種類の色素で塗り分けられた半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$が得られる。その後、［実施例１］と同様の手法（工程（５），（６），（７））にて、この色素付半導体電極を白金スパッタ対極とＵＶ硬化接着剤を用いて貼り合せ、電解溶液を注入することで、色素増感型太陽電池が得られる。

実施例 3

[0042] 上記の［実施例１］では、図１の器具２１の上下を反転させることで、半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$に色素を吸着させる構成について説明したが、図２の治具３１を用いることで、部材を反転させなくとも、色素を吸着させることが可能となる。なお、図２において、下側の図は治具３１の斜視図を表し、上側の図はシリコンゴム３２の上面図を表している。

[0043] 具体的には、［実施例１］と同様の手法（工程（１）ないし（３））で作製した半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$に対して、中空の形状を有する治具３１を、その中空部Ｈ$_1$ないしＨ$_3$に対応する形状の穴部ｈ$_1$ないしｈ$_3$を有するシリコンゴム３２を介して機械的に圧着させる。すなわち、このとき、半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$は、中空の形状を有する治具３１の底部に位置することになる。その後、［実施例１］と同様の３種類の色素溶液Ｓ$_1$ないしＳ$_3$を、それぞれ治具３１に設けられた３つの中空部Ｈ$_1$ないしＨ$_3$のそれぞれに注液すると、治具３１の底部としてシリコンゴム３２を介して圧着されている半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$に色素が吸着される。

[0044] そして、そのままの状態で24時間静置することにより、治具３１の中空の形状に対応する３種類の色素で塗り分けられた半導体電極１２$_1$ないし１２$_3$が得られる。そして、［実施例１］と同様の手法（工程（５），（６），（７））にて、この色素付半導体電極を白金スパッタ対極とＵＶ硬化接着剤を用いて貼り合せ、電解溶液を注入することで、色素増感型太陽電池が得られる。

実施例 4

[0045] 上記の［実施例１］では色素の吸着のすべてを一度に行っていたが、それ

らを複数回に分けて行うことも可能である。ここでは、図３を参照して、たとえば、［実施例１］と同様の手法により、5cm×5cmの一面に、酸化チタン電極が得られた場合を例に挙げて説明する。

[0046] なお、図３においては、［実施例１］と同様の工程（１）ないし（３）により得られた酸化チタン電極を、その大きさである5cm×5cmに対応させた5×5個の格子状のマス目（１つのマス目が1cm四方）からなる半導体電極１２として記述している。また、図３には、治具４１及び治具４２、並びに半導体電極１２の上面図が示されており、図中の矢印で示すように、半導体電極１２は、図中左上から図中右下に向かう方向に時系列で並んでいる。そこで、図３では、図中左上から図中右下に向かって時系列で並んでいる３つの半導体電極１２の状態を、それぞれ、図中左上から順に、状態１，状態２，状態３と称して説明する。

[0047] ここでは、図３に示すように、パターン１（図３では穴部H_4及び穴部H_5）の形状を有する治具４１と、パターン１とは異なるパターン２（図３では穴部H_6）の形状を有する治具４２のうち、はじめに、治具４１を、状態１の半導体電極１２上に設置する。

[0048] そして、工程（１）ないし（３）によって得られた状態１の半導体電極１２上の5×5のマス目のうち、治具４１に設けられた穴部H_4及び穴部H_5に対応する位置にある図中左から１，２列目のマス目と、図中左から４，５列目のマス目に、それぞれ色素溶液S_1，S_2を注液する。より具体的には、治具４１を半導体電極１２に貼り合わせた後、N719とBlack dyeの色素溶液S_1，S_2をそれぞれ穴部H_4及び穴部H_5に注液し、そのまま24時間静置することにより、半導体電極１２には治具４１の穴部H_4及び穴部H_5に対応する形状の色素が吸着される。

[0049] そして、治具４１をはがすことで、図３の状態２の半導体電極１２に示すように、１，２列目のマス目には色素溶液S_1により色素が吸着され（図中右下がり斜線で表すマス目上の領域）、４，５列目のマス目には色素溶液S_2により色素が吸着される（図中左下がり斜線で表すマス目上の領域）。このと

き、状態２の半導体電極１２からも分かるように、真ん中の３列目のマス目は、色素が吸着されていない状態となる。

[0050] 続いて、治具４２を用いて、半導体電極１２のうち、残った真ん中の３列目に所定の色素を吸着させる。具体的には、アセトニトリルを用いてリンスした後、治具４２を半導体電極１２に貼り合わせて、D149の色素溶液S_3を穴部H_6に注液し、そのまま24時間静置することで、半導体電極１２には治具４２の穴部H_6に対応する形状の色素が吸着される。

[0051] そして、治具４２をはがすことで、図３の状態３の半導体電極１２に示すように、３列目のマス目には、色素溶液S_3により色素が吸着される（図中幅広の右下がり斜線で表すマス目上の領域）。すなわち、治具４１と、治具４２を用いた２段階での色素の塗り分けによって、３種類の色素で塗り分けられた半導体電極１２が得られたことになる。

[0052] その後、［実施例１］と同様の手法（工程（５），（６），（７））にて、この色素付半導体電極を白金スパッタ対極とＵＶ硬化接着剤を用いて貼り合せ、電解溶液を注入することで、色素増感型太陽電池が得られる。

[0053] このように、色素の吸着を行う際、全体を一度に吸着させる他に、部分ごとに何段階かに分けて吸着させることができるので、たとえば、塗り分けの区間同士が隣接している、あるいは隔壁を設けるのに十分なだけ離れていないといった場合にも、［実施例４］のようにして数段階に分けて吸着させることにより、簡便に色素の塗り分けを行うことが可能となる。

実施例 5

[0054] 上記の［実施例１］ないし［実施例４］においては、［実施例１］で説明した工程（１）ないし（３）によって作製された酸化チタン電極に対し、（４）色素吸着処理の工程を行う例について説明したが、酸化チタン電極は他の手法により作製してもよい。

[0055] すなわち、（４）色素吸着処理の前段の工程である工程（１）ないし（３）において、市販の酸化チタンP25を、ガンマブチロラクトンに対して20wt%分散させ、さらに酸化チタンに対して30wt%のPVDF-HFP（ポリフッカビニリ

デンーヘキサフルオロプロピレン）共重合体を加え、約60℃に加熱しながら、攪拌することにより、均一な溶液が得られる。これをITOつきのPEN基板上にブレードコーティング法により塗布し、120℃で１時間乾燥させ、さらに、この基板を、ロールプレス機を用いてプレスすることにより、PEN基板上に、5cm×5cmの酸化チタン電極が得られる。

[0056] そして、これを、たとえば、上記の［実施例４］と同様の手法により処理することで、３種類の色素で塗り分けられた酸化チタン電極が得られ、その後、［実施例１］と同様の手法（工程（５），（６），（７））により処理することで、色素増感型太陽電池が得られる。すなわち、この［実施例５］では、たとえばPEN基板等のフレキシブルな基板上に酸化チタン電極が形成されるので、より柔軟性の高い色素増感型太陽電池を作製できる。

[0057] 以上のようにして、色素増感型太陽電池の製造プロセスの工程（１）ないし（７）のうち、（４）色素吸着処理において、上記の［実施例１］ないし［実施例５］で説明した処理のいずれかが行われ、それらの工程を経ることで、色素増感型太陽電池が製造される。

[0058] このように、本発明によれば、色素増感型太陽電池等の光学変換素子の製造において、半導体電極に色素を吸着させる際に、簡便に色素の塗り分けをすることができる。

[0059] なお、本発明の実施の形態は、上述した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において種々の変更が可能である。たとえば、本実施の形態において挙げた、数値、構造、形状、材料、原料、プロセス等は、あくまでも一例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスを用いてもよい。

[0060] また、本実施の形態においては、光電変換素子として、色素増感型太陽電池を例に挙げて説明したが、本発明は、色素増感型以外の太陽電池や、太陽電池以外の光電変換素子についても適用可能である。

符号の説明

[0061] １１ 透明基板, １２$_1$ないし１２$_3$及び１２ 半導体電極, ２１ 器具

，　２２　接着剤，　３１　治具，　３２　シリコンゴム，　４１　治具，　４２　治具，　S_1ないしS_3　色素溶液，　H_1ないしH_3　中空部，　h_1ないしh_3　穴部，　H_4ないしH_6　穴部

請求の範囲

[請求項1] 光電変換素子用の半導体電極上に、所定の形状からなる隔壁を有する仕切部材を設置し、前記隔壁により仕切られた区画ごとに異なる色素溶液を入れて所定の色素を吸着させる工程と、

所定の時間が経過した後、前記区画に対応する所定の領域に前記色素が吸着された前記半導体電極を前記仕切部材からはがす工程と

を備える光電変換素子の製造方法。

[請求項2] 前記仕切部材は、底部を持つ容器型の形状を有しており、

前記色素を吸着させる工程において、前記仕切部材の前記区画に前記色素溶液を入れた後、前記仕切部材の開口側に前記半導体電極を設置して容器型の前記仕切部材を密閉し、その状態で密閉された前記仕切部材の上下を反転させて、前記区画に対応する前記半導体電極上の所定の領域に色素を吸着させる

請求項１に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項3] 前記仕切部材は、中空の形状を有しており、

前記色素を吸着させる工程において、前記仕切部材を前記半導体電極上に設置し、前記仕切部材の底部が前記半導体電極となっている状態で、前記仕切部材の開口側から前記色素溶液を入れて、前記区画に対応する前記半導体電極上の所定の領域に色素を吸着させる　請求項１に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項4] 前記仕切部材は、第１の区画を有する第１の仕切部材と、前記第１の区画とは異なる第２の区画を有する前記第２の仕切部材からなり、

前記色素を吸着させる工程において、前記第１の仕切部材によって、前記第１の区画に対応する前記半導体電極上の第１の領域に色素を吸着させた後、前記第２の仕切部材によって、前記第２の区画に対応する前記半導体電極上の前記第１の領域とは異なる第２の領域に色素を吸着させる

請求項１に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項5] 前記半導体電極と前記仕切部材とは、接着剤により接着されるか、あるいはガスケットにより圧着される

請求項１に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項6] 前記仕切部材が密閉された状態で、その内部空間を真空ポンプにより減圧させることによって、前記仕切部材と前記半導体電極とを接着させる

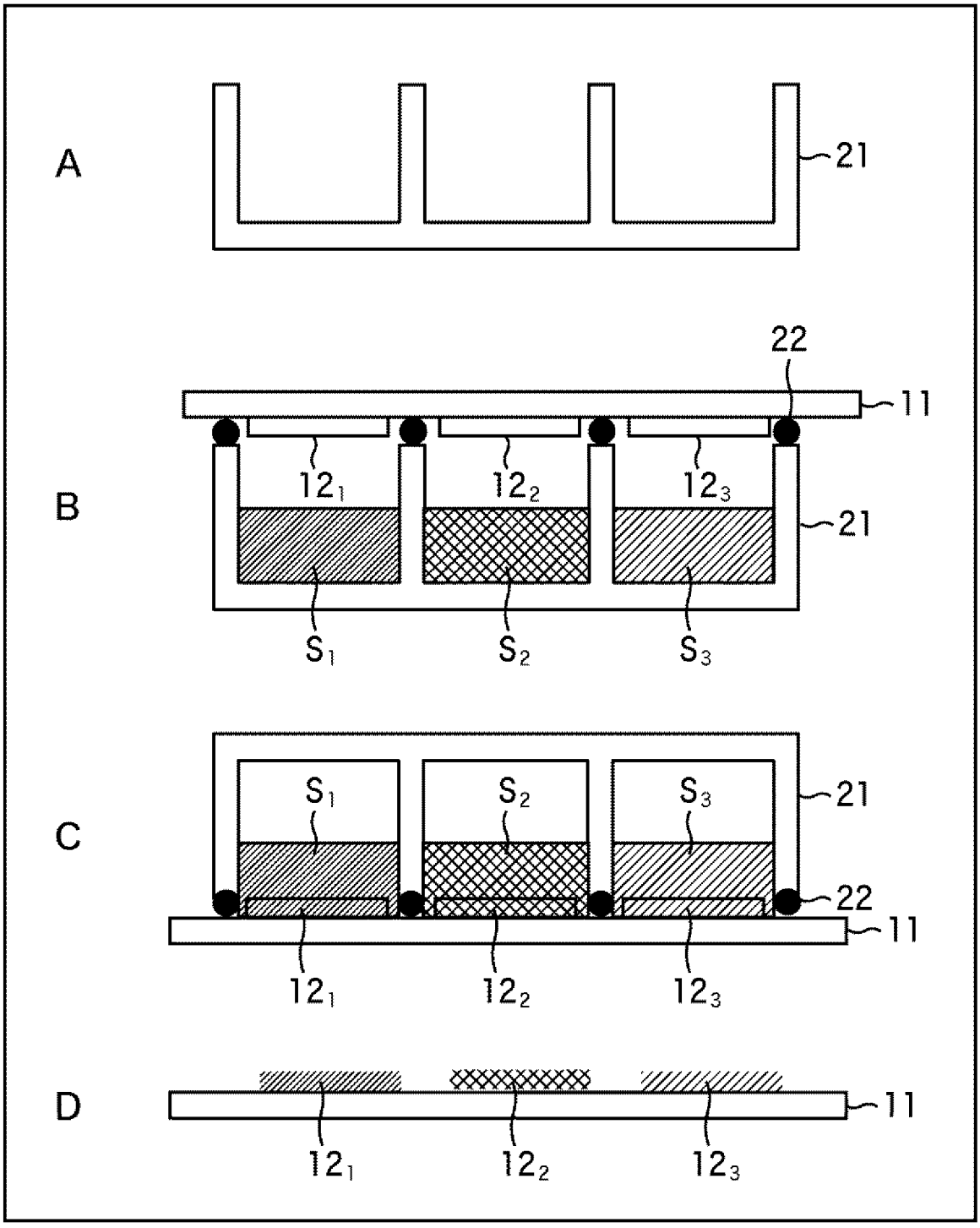
請求項２に記載の光電変換素子の製造方法。

[請求項7] 前記光電変換素子は、色素増感型太陽電池である

請求項１に記載の光電変換素子の製造方法。

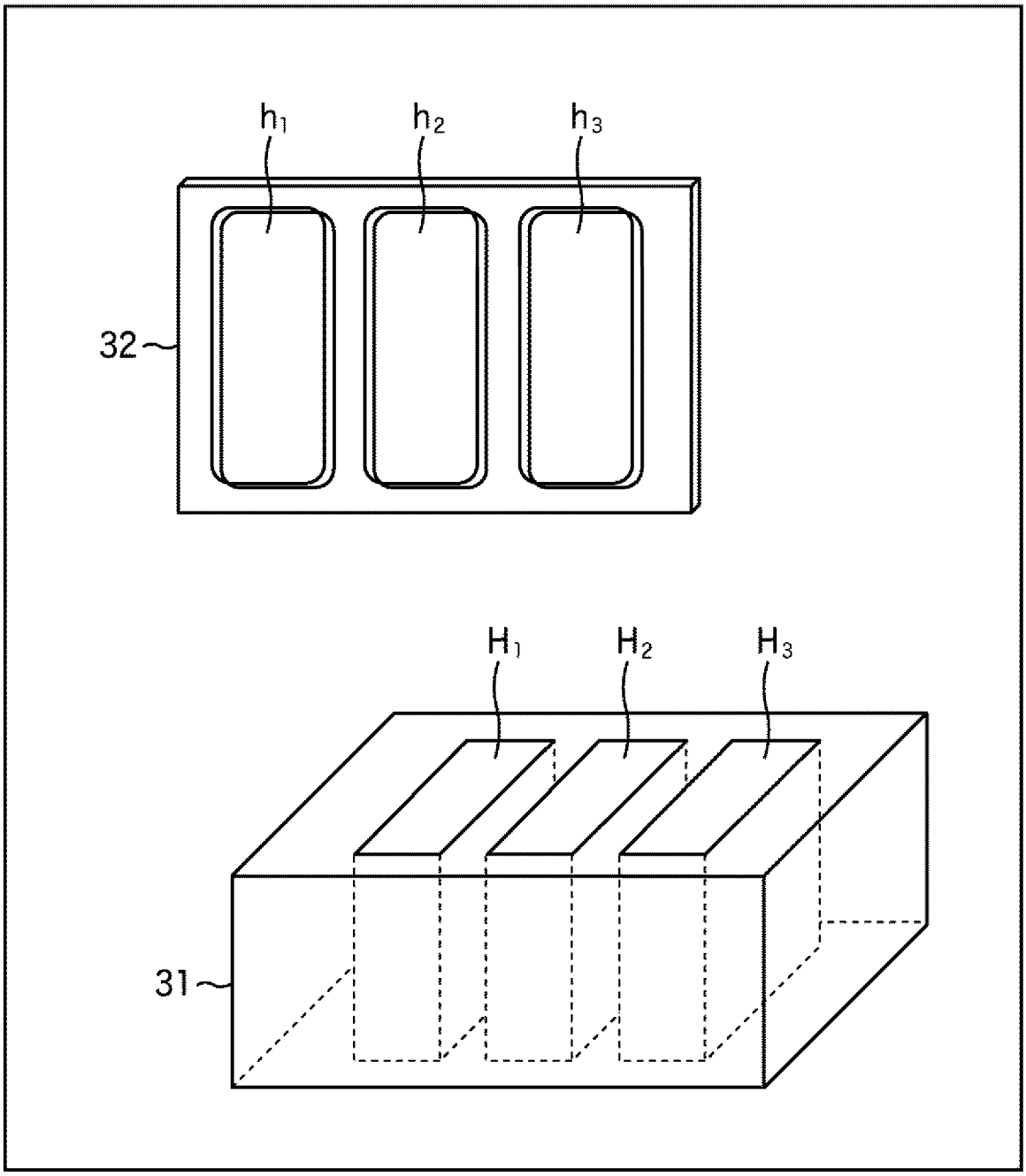
[図1]

図 1

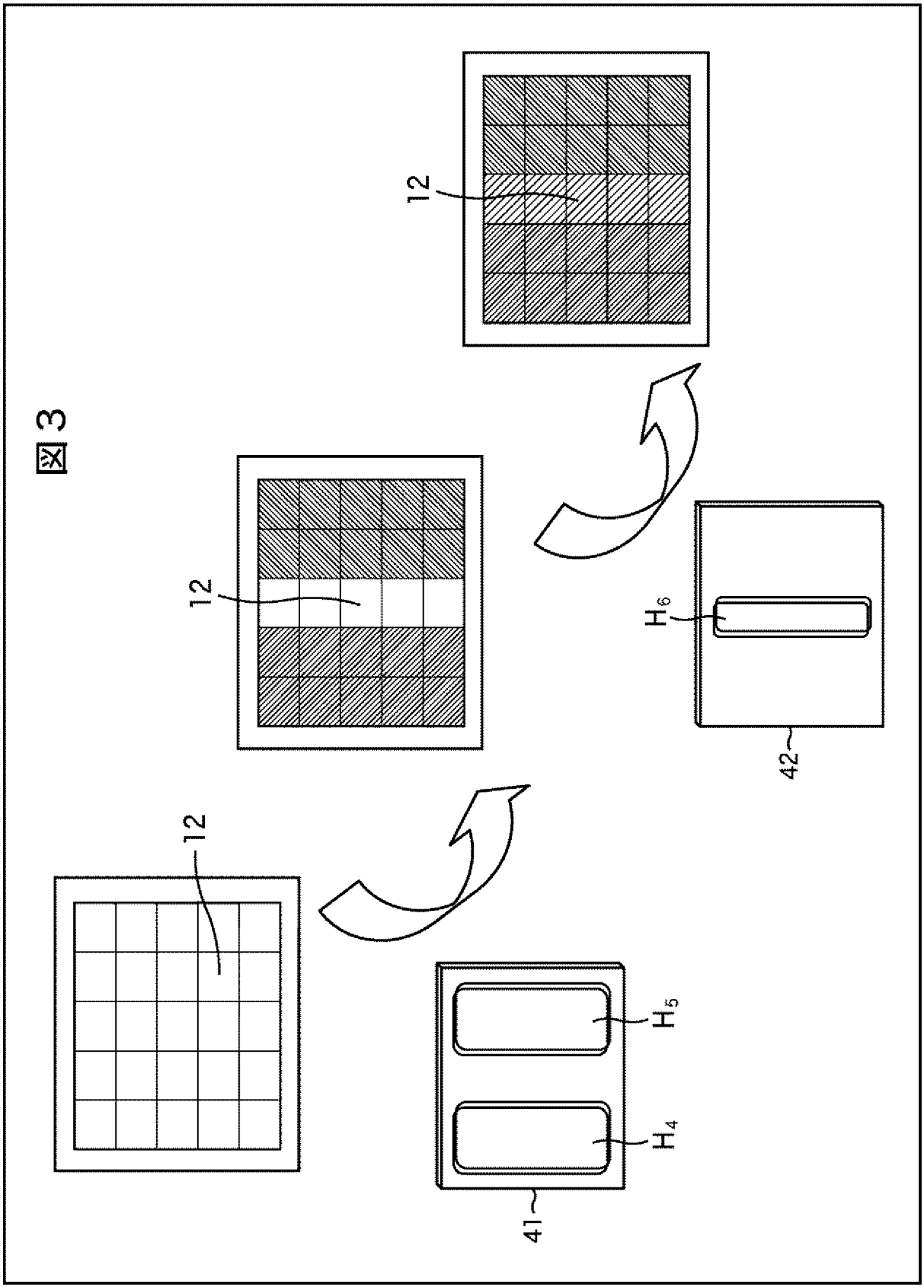

A
21
B
22
11
12₁
12₂
12₃
21
S₁
S₂
S₃
C
S₁
S₂
S₃
21
22
11
12₁
12₂
12₃
D
11
12₁
12₂
12₃

[図2]

図２



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/061450

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-268891 A (Toshiba Corp.), 29 September, 2000 (29.09.00), Par. Nos. [0013] to [0018]; Figs. 1, 2 & US 6310282 B1	1,7 2-6
A	JP 2002-299678 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 11 October, 2002 (11.10.02), Full text (Family: none)	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 September, 2009 (16.09.09)	06 October, 2009 (06.10.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/061450

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The matter common to the inventions of claims 1 - 7 is "a method for manufacturing a photoelectric conversion element, comprising: a step of disposing a partition member having partitions of a predetermined shape over semiconductor electrodes for the photoelectric conversion elements, and fitting different pigment solutions in the sections divided by said partitions, respectively, so that predetermined pigments are adsorbed, and a step of peeling, after lapse of a predetermined time period, said semiconductor electrodes, in which said pigments were adsorbed in the predetermined regions corresponding to said sections, from said partition members. However, the search has revealed that the matter is not novel, (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

since it is described in JP 2000-268891 A.

Therefore, all the inventions of one group described in claims 1 - 7 do not have any special technical feature that links the inventions as to form a single general inventive concept, and it is apparent that the inventions of claims 1 - 7 do not comply with the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６１４５０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2000-268891 A（株式会社東芝）2000.09.29,　【００１３】－【００１８】、図１、２ & US 6310282 B1	1,7 2-6
A	JP 2002-299678 A（富士写真フィルム株式会社）2002.10.11,　全文（ファミリーなし）	1-7

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 １６．０９．２００９	国際調査報告の発送日 ０６．１０．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　３５５８ 須田　裕一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６１４５０

第Ⅱ欄　請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第１ページの２の続き）

法第8条第3項（ＰＣＴ17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

１．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

２．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

３．☐ 請求項 ＿＿＿＿＿＿＿＿ は、従属請求の範囲であってＰＣＴ規則6.4(a)の第２文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄　発明の単一性が欠如しているときの意見（第１ページの３の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項１－７に係る発明の共通の事項は、「光電変換素子用の半導体電極上に、所定の形状からなる隔壁を有する仕切部材を設置し、前記隔壁により仕切られた区画ごとに異なる色素溶液を入れて所定の色素を吸着させる工程と、所定の時間が経過した後、前記区画に対応する所定の領域に前記色素が吸着された前記半導体電極を前記仕切部材からはがす工程とを備える光電変換素子の製造方法。」であるが、調査の結果、この事項は、JP 2000-268891 A に記載されているから、新規でないことは明らかとなった。

したがって、請求項１－７に記載されている一群のすべての発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなり、請求項１－７に係る発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

１．☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。

２．☑ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。

３．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。

４．☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。

☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。