

(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
2013 年 6 月 27 日 (27.06.2013)

W P O | P C T



(10) 国際公開番号

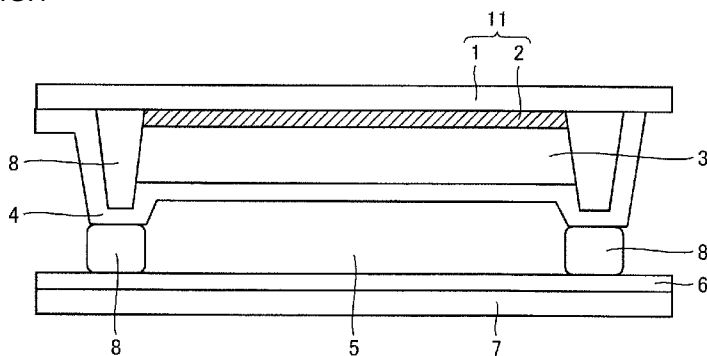
WO 2013/094448 A 1

- (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/JP20 12/08 1898
- (22) 国際出願日 : 2012 年 12 月 10 日 (10.12.2012)
- (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 2011-281697 2011 年 12 月 22 日 (22.12.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者 ; および
(71) 出願人 (米国についてのみ) : 千葉 恭男 (CHIBA, Yasuo), 山中 良一 (YAMANAKA, Ryohsuke), 福井 篤 (FUKUI, Atsushi), 古宮 良一 (KOMIYA, Ryoichi).
- (74) 代理人 : 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市
北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラル
タワー Osaka (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, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, 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))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称 : 光電変換素子および色素増感太陽電池

FIG.1



(57) Abstract: In this photoelectric conversion element, a photoelectric conversion layer (3) having a porous semiconductor layer, a current collecting electrode (4) in contact with the photoelectric conversion layer (3), a charge transport layer (5), a counter electrode (6), and a counter electrode supporting body (7) that supports the counter electrode (6) are provided in this order on a light transmitting supporting body (1) that supports the current collecting electrode (4). Furthermore, the photoelectric conversion element is provided with an insulating layer (2). The insulating layer (2) is provided between the light transmitting supporting body (1) and the photoelectric conversion layer (3), has a refractive index value larger than that of the light transmitting supporting body (1) but smaller than that of the porous semiconductor layer, and has a sheet resistance value of 100 Ω/sq or more.

(57) 要約 : 光電変換素子では、集電電極 (4) を支持する透光性支持体 (1) の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層 (3) と、光電変換層 (3) に接する集電電極 (4) と、電荷輸送層 (5) と、対極 (6) と、対極 (6) を支持する対極支持体 (7) とが順に設けられている。この光電変換素子はさらに絶縁層 (2) を備えている。絶縁層 (2) は、透光性支持体 (1) と光電変換層 (3) との間に設けられ、透光性支持体 (1) よりも大きく且つ多孔性半導体層よりも小さな屈折率値を有し、100 Ω/sq 以上のシート抵抗値を有する。

明 細 書

発明の名称 : 光電変換素子および色素増感太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子および色素増感太陽電池に関する。

背景技術

[0002] 化石燃料に代わるエネルギー源として、太陽光エネルギーを電力エネルギーに変換する太陽電池が注目されている。現在、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池および薄膜シリコン太陽電池などが実用化されている。しかし、前者の太陽電池には、シリコン基板の製造コストが高いという問題がある。後者の薄膜シリコン太陽電池には、多種の半導体製造用ガスおよび複雑な装置を用いる必要があるために製造コストが高くなるという問題がある。このため、いずれの太陽電池にも、光電変換の高効率化による発電出力当たりのコストを低減する努力が続けられているが、上記の問題を解決するには至っていない。

[0003] 新しいタイプの太陽電池として、金属錯体の光誘起電子移動を応用した光電変換素子を含む太陽電池が提案されている（たとえば、特許文献１（特開平０１—２２０３８０号公報））。この光電変換素子では、２枚のガラス基板により、光増感剤を吸着させて可視光領域に吸収スペクトルをもたせた光電変換層と電解液とが挟持されている。上記の２枚のガラス基板の表面には、それぞれ、第１電極および第２電極が形成されている。

[0004] 第１電極側から光を照射すると、光電変換層に電子が発生し、発生した電子が一方の第１電極から外部電気回路を通過して対向する第２電極に移動する。移動した電子は、電解質中のイオンに運ばれて光電変換層に戻る。このような一連の電子の移動により、電気エネルギーを取り出すことができる。しかしながら、光電変換素子では透明導電膜付きガラスを使用しているため、色素増感太陽電池全体のコストが透明導電膜のコストに影響され、更なる低コスト化が限界になりつつある。

[0005] そのような中、従来の色素増感太陽電池に対する新しいセル形状の太陽電池として、特許文献2（特開2001-283941号公報）に記載の光電変換素子を含む太陽電池が提案されている。この光電変換素子は、光入射側の透明導電膜を使用していない構造をとっている。色素が担持された多孔性半導体層の上に集電電極が形成されており、この集電電極から電子が取り出される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平01—220380号公報

特許文献2：特開2001_283941号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献2に記載の光電変換素子では、透明導電膜を使用していないため、低コスト化が期待される。また、透明導電膜による光の吸収ロスがなくなるため、光入射側からの光の透過率が高くなり、よって、電流が増加すると期待されていた。しかし、透明導電膜を使用していない光電変換素子では、透明導電膜を使用している光電変換素子に比べて短絡電流密度（ J_{sc} ）が低いことが課題となっている。

[0008] 本発明は、かかる点に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、低コスト化が期待でき、且つ短絡電流密度が増加した光電変換素子に関する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、透明導電膜を使用しない高効率な光電変換素子の実現のために鋭意検討したところ、所定の屈折率およびシート抵抗値を有する層を透光性支持体と光電変換層との間に設ければ、優れた光電変換効率を有する光電変換素子が得られることを見出し、本発明に至った。

[0010] 具体的には、本発明に係る光電変換素子では、集電電極を支持する透光性

支持体の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層と、光電変換層に接する集電電極と、電荷輸送層と、対極と、対極を支持する対極支持体とが順に設けられている。本発明に係る光電変換素子はさらに絶縁層を備えている。この絶縁層は、透光性支持体と光電変換層との間に設けられ、透光性支持体よりも大きく且つ多孔性半導体層よりも小さな屈折率値を有し、 $100\Omega/\text{sq}$ 以上のシート抵抗値を有する。

[001 1] 絶縁層のシート抵抗値は、 $1000\Omega/\text{sq}$ 以上であることが好ましい。絶縁層の屈折率値は、 1.5 よりも大きく 2.5 よりも小さいことが好ましい。

[001 2] 絶縁層は、酸化物材料、およびフッ化物材料のうちの少なくとも一つを含むことが好ましく、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ハフニウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、五酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化すず、フッ化ランタン、フッ化セリウム、およびフッ化ネオジムのうちの少なくとも一つを含むことがより好ましい。

[001 3] 絶縁層は、 1nm 以上 $0.5\mu\text{m}$ 以下の膜厚を有することが好ましい。

透光性支持体と絶縁層とで支持基材を構成していれば良く、支持基材のヘイズ率が 20% 以下であれば良い。ここで、ヘイズ率は、支持基材の透明性の指標であり、曇り度とも呼ばれる。支持基材の透明性は、支持基材の表面における凹凸に起因する。詳しくは後述する。

[0014] 光電変換層は、多孔性半導体層と、多孔性半導体層に吸着された光増感剤と、多孔性半導体層に充填されたキャリア輸送材料とを含むことが好ましい。

[001 5] 本発明に係る色素増感太陽電池は、本発明に係る光電変換素子を備えている。

発明の効果

[001 6] 本発明に係る光電変換素子によれば、低コスト化が期待でき、短絡電流密度の増加が期待できる。

図面の簡単な説明

[001 7] [図1] 本発明の一実施形態に係る光電変換素子の概略断面図である。

[図2] 本発明の別の実施形態に係る光電変換素子の概略断面図である。

[図3] 実施例の結果の一部を示すグラフである。

[図4] 比較例に係る光電変換素子の概略断面図である。

発明を実施するための形態

[001 8] 以下、本発明の光電変換素子について図面を用いて説明する。なお、本発明の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものである。また、長さ、幅、厚さ、深さなどの寸法関係は図面の明瞭化と簡略化のために適宜に変更されており、実際の寸法関係を表わすものではない。

[001 9] < 光電変換素子 >

図1は、本発明に係る光電変換素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。図2は、本発明に係る別の光電変換素子の構造の一例を模式的に示す断面図である。本発明に係る光電変換素子では、透光性支持体1と対極支持体7との間に、絶縁層2と光電変換層3と集電電極4と電荷輸送層5と対極6とが順に設けられている。このように本発明に係る光電変換素子は透明導電膜を備えていないので、本発明では光電変換素子を低コストで提供できる。なお、光電変換層3および電荷輸送層5はそれぞれ封止部8により封止されていることが好ましい。

[0020] このような光電変換素子では、透光性支持体1を受光面としたときには、光は透光性支持体1および絶縁層2を透過して光電変換層3に入射され、光電変換層3で電子が生成される。生成された電子は、集電電極4を介して光電変換素子の外部へ取り出され、外部電気回路を通過して対極6へ移動する。対極6へ移動した電子は、電荷輸送層5内および集電電極4内を移動して、光電変換層3へ戻る。

[0021] 一方、対極支持体7を受光面としたときには、光は対極支持体7、対極6、電荷輸送層5および集電電極4を透過して光電変換層3に入射され、光電変換層3で電子が生成される。生成された電子は、集電電極4を介して光電

変換素子の外部へ取り出され、外部電気回路を通して対極 6 へ移動する。対極 6 へ移動した電子は、電荷輸送層 5 内および集電電極 4 内を移動して、光電変換層 3 へ戻る。以下では、本発明に係る光電変換素子の構成部材をそれぞれ説明する。

[0022] < 透光性支持体 >

透光性支持体 1 を構成する材料は、一般に光電変換素子の支持体に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。透光性支持体 1 は、光電変換素子の受光面となる部分では光透過性が必要となるため、光透過性を有する材料からなることが好ましい。たとえば、透光性支持体 1 は、ソーダガラス、熔融石英ガラス、または結晶石英ガラスなどのガラス基板であっても良いし、耐熱性樹脂材料からなる可撓性フィルムであっても良い。ただし、透光性支持体 1 は、受光面として使用される場合であっても、少なくとも後述の光増感剤に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過する（当該光の透過率がたとえば 80 % 以上、好ましくは 90 % 以上）ものであれば良く、必ずしも全ての波長の光に対して透過性を有する必要はない。

[0023] 可撓性フィルム（以下、「フィルム」という）を構成する材料としては、たとえばテトラアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフエニレンスルファイド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PA）、ポリエーテルイミド（PEI）、フエノキシ樹脂、またはテフロン（登録商標）などが挙げられる。

[0024] 加熱を伴って透光性支持体 1 上に他の層を形成する場合、たとえば 250℃程度の加熱を伴って透光性支持体 1 上に多孔性半導体層を形成する場合には、上記のフィルムを構成する材料の中でも 250℃以上の耐熱性を有するテフロン（登録商標）を用いることが特に好ましい。

[0025] 完成した光電変換素子を他の構造体に取り付けるときに、透光性支持体 1 を利用できる。すなわち、金属加工部品とねじとを用いて、ガラス基板などの透光性支持体 1 の周辺部を他の支持体に容易に取り付けることができる。

[0026] 透光性支持体 1 は、その厚みに特に限定されないが、厚みが 0.2 ~ 5 mm 程度のものが好ましい。

[0027] < 絶縁層 >

本発明に係る絶縁層 2 は、透光性支持体 1 よりも大きく多孔性半導体層よりも小さな屈折率を有する。

[0028] 一般に、光の表面反射を抑制する方法として、空気と対象物との間に所定の屈折率を有する膜を形成することにより、光の干渉効果を利用して対象物の表面での反射率を抑えることが知られている。透明導電膜を有する光電変換素子では、透光性支持体上に透明導電膜および光電変換層が順に設けられているが、透光性支持体、透明導電膜、および光電変換層の順に屈折率値が高い。これにより、透明導電膜および光電変換層の各表面での反射率が低く抑えられるため、光の強度の低下をそれほど招くことなく光電変換層へ光を入射させることができる。一方、透明導電膜が設けられていない光電変換素子では、透明導電膜による反射抑制効果を得にくいため、透明導電膜および光電変換層の各表面での反射率が高くなる。

[0029] そこで、透光性支持体よりも大きく且つ多孔性半導体層よりも小さな屈折率値を有する介在層を透光性支持体と光電変換層との間に設けることを検討した。しかし、介在層の屈折率値を調整しただけでは J_{sc} が増加しないことが分かり、鋭意検討した結果、介在層のシート抵抗値を $100 \Omega / sq$ 以上とすることにより J_{sc} が増加することを見出した。なお、介在層のシート抵抗値が低いと J_{sc} が増加しない理由としては、次に示すことが考えられる。介在層のシート抵抗値が低いと、光電変換層で発生した電荷がシート抵抗値の低い材料（介在層）に取り込まれ易くなるので、電荷が介在層にたまり易くなるからである。

[0030] 以上を踏まえ、本発明では、透光性支持体 1 よりも大きく光電変換層 3 よりも小さな屈折率を有する絶縁層 2 を透光性支持体 1 と光電変換層 3 との間に設け、その絶縁層 2 のシート抵抗値を $100 \Omega / sq$ 以上とした。これにより、光電変換層 3 で発生した電荷が絶縁層 2 に取り込まれ難くなるため、

Jscを増加させることができる。絶縁層2のシート抵抗値は、 $1\text{ k}\Omega/\text{sq}$ 以上であることが好ましく、 $10\text{ k}\Omega/\text{sq}$ 以上であることがより好ましく、 $10\text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であっても良い。ここで、屈折率値は、エリプソメータにより測定されれば良い。また、シート抵抗値は、シート抵抗測定装置により測定されれば良く、または、四探針法あるいは四端子法という方法にしたがつて測定されれば良い。

[0031] 絶縁層2の屈折率値は、透光性支持体1の屈折率値よりも大きく多孔性半導体層の屈折率値よりも小さい。そのため、透光性支持体1および多孔性半導体層の各材料に応じて、絶縁層2を構成する材料を適宜選択すれば良い。具体的には、透光性支持体1がソーダガラスからなり、且つ多孔性半導体層が酸化チタンからなる場合、透光性支持体1の屈折率値は1.5であり、多孔性半導体層の屈折率値は2.52である。よって、この場合には、絶縁層2を構成する材料は、1.5よりも大きく2.52未満の屈折率値を有すれば良い。

[0032] たとえば、絶縁層2は、酸化物材料、フッ化物材料、および有機物材料のうちの少なくとも一つを含んでいることが好ましい。より好ましくは、絶縁層2は、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ハフニウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、五酸化チタン、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化スズ、フッ化ランタン、フッ化セリウム、フッ化ネオジム、およびポリスチレンのうちの少なくとも一つを含んでいることが好ましい。透光性支持体1が受光面であるときには、絶縁層2は光電変換層3に対して光入射側に形成される。よって、絶縁層2の膜厚は1nm以上0.5 μm 以下であることが好ましく、1nm以上0.1 μm 以下であることがより好ましい。これにより、光電変換層3へ入射する光の強度低下を低減できるので、変換効率に優れた光電変換素子を提供できる。

[0033] また、絶縁層2は、上記何れかの材料（ノンドーパ）に対して適当な添加剤が導入されていてもよい。添加剤は、特に限定されないが、上記いずれかの材料（ノンドーパ）によって異なってもよい。たとえば酸化亜鉛に対

しては、アルミニウム、ガリウム、インジウム、ボロン、またはフッ素などであればよい。また、酸化スズに対しては、アンチモン、またはフッ素などであればよい。添加剤の添加量は、特に限定されないが、上記何れかの材料（ノンドーパ）に対して 1 質量 $\%$ 以上 30 質量 $\%$ 以下であれば良い。さらに好ましくは、添加剤を導入した材料の膜厚を制御することであり、たとえばこの膜厚を 1 nm 以上 1000 nm 以下とすることである。これにより、絶縁層 2 のシート抵抗値が $100 \Omega/\square$ 以上となる層を形成することが出来る。また、膜厚を 100 nm 以下とすれば、絶縁層 2 のシート抵抗値を $1000 \Omega/\square$ 以上とすることができる。

[0034] また、絶縁層 2 は、酸素以外に 2 つの元素を含む酸化物材料でもよいし、酸素以外に 3 つ以上の元素を含む酸化物材料でもよい。絶縁層 2 の材料としては、たとえば、酸化インジウムガリウム亜鉛、酸化インジウム・錫、またはチタン酸ストロンチウムなど各種酸素を含む化合物が挙げられる。

[0035] 絶縁層 2 の材料として酸素以外に 3 つ以上の元素を含む酸化物材料を用いた場合、酸化物材料における酸素濃度の制御、または上記添加剤の導入などにより、絶縁層 2 のシート抵抗値を制御が容易になる。よって、絶縁層 2 の材料として所望の特性の材料を容易に得ることができる。

[0036] 絶縁層 2 が形成される領域は特に限定されないが、光が光電変換層 3 に効率良く取り込まれるように（つまり光が光電変換層 3 の表面で反射し難いように）絶縁層 2 を形成することが好ましい。好ましくは、図 1 に示すように絶縁層 2 が光電変換層 3 と同じ領域（光電変換層 3 の上面上のみ）に形成されることである。より好ましくは、図 2 に示すように絶縁層 2 が光電変換層 3 よりも大きく（光電変換層 3 の上面上だけでなく光電変換層 3 の端面上にも）形成されることである。図 2 に示す場合には、光電変換層 3 の端面から入射された光も光電変換層 3 へ取り込まれるため、光を光電変換層 3 へ効率良く取り込むことができ、よって、変換効率に優れた光電変換素子を提供できる。なお、以下において、絶縁層 2 と絶縁層 2 2 との区別を要しない場合には「絶縁層 2」と記す。

[0037] ところで、絶縁層 2 を形成することにより、光の透過率が低下することがある。このため、絶縁層 2 にヘイズをつけることが好ましい。これにより、光電変換層 3 の内部への光の散乱効果が増大するので、光電変換層 3 における光路長を増加させることができ、よって、 J_{sc} を増加させることができる。ヘイズについては下記< 支持基材 > で示す。

[0038] －絶縁層 2 の形成方法－

絶縁層 2 を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。絶縁層 2 の形成方法は、たとえば真空蒸着法、EB 蒸着法、抵抗加熱蒸着法、分子線エピタキシャル成長法 (MBE 法)、スパッタリング法、または化学気相成長法 (CVD 法) であれば良い。好ましくは、蒸着法などの物理気相成長法 (PVD 法) を用いて絶縁層 2 を形成することである。これにより、絶縁層 2 を容易に形成できる。より好ましくは、EB 蒸着法を用いて絶縁層 2 を形成することである。これにより、絶縁層 2 の膜厚の制御およびそのシート抵抗値の制御が容易となる。

[0039] たとえば EB 蒸着法を用いて絶縁層 2 を形成する場合、蒸着速度を $1 \text{ \AA/s}$ 以上 $50 \text{ \AA/s}$ 以下とすれば良く、基板温度を室温以上 500°C 以下とすれば良く、真空度を $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 以下とすれば良い。これらの何れか 1 つの条件を満たせば良いが、より好ましくはこれらの条件を全て満たすことである。

[0040] < 支持基材 >

図 1 に示す光電変換素子では、支持基材 11 は透光性支持体 1 と絶縁層 2 とで構成されており、図 2 に示す光電変換素子では、支持基材 31 は透光性支持体 1 絶縁層 22 とで構成されている。上述のように、絶縁層 2 を形成することにより光の透過率がやや減少することがある。そこで、支持基材 11 のヘイズ率を 20% 以下とすることが好ましく、15% 以下とすることがより好ましく、5% 以上 15% 以下とすることがさらに好ましい。これにより、絶縁層 2 を形成したことに起因する光の透過率の減少分を補填できる。つまり、光電変換層 3 の内部への光の散乱効果が増大するので、光電変換層 3

における光路長が増加し、よって、J S Cが増加する。

[0041] 本発明では、絶縁層2にヘイズを付けることにより、支持基材11のヘイズ率を所定値以下としている。ヘイズの付け方は、絶縁層2の材質に依存するが、特に限定されず、ドライエッチング、やすりなどによる機械研磨、フォトリソグラフィーを利用したパターニングなどの物理的な手法、酸によるエッチングなどの化学的な手法、または絶縁層2の形成条件を調整するなどの公知の方法であれば良い。

[0042] ここで、ヘイズ率とは、可視光領域および/または近赤外領域にスペクトルを有する光線（たとえば、標準光源D65または標準光源C）を測定用サンプルに入射した際の拡散透過率を、全光線透過率で割った値であり、0～1の間の値または0～100%の百分率で表示される。本発明では、ヘイズ率を、550nmにスペクトルを有する光線を用いて測定および算出された値と定義している。このようなヘイズ率は、市販のヘイズメータを用いて計測できる。

[0043] < 光電変換層 >

光電変換層3は、多孔性半導体層を有する。この多孔性半導体層内には、光増感剤とキャリア輸送材料とが設けられていることが好ましい。以下、それぞれを順に説明する。

[0044] —多孔性半導体層—

本発明では、多孔性半導体層は、半導体材料から構成される。ここで、多孔性とは、比表面積が $0.5 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ であることをいい、空孔率が20%以上であることを言う。このような比表面積は気体吸着法であるBET法によって求められ、空孔率は多孔性半導体層の厚さ（膜厚）、多孔性半導体層の質量、および半導体微粒子の密度から計算によって求められる。多孔性半導体層は、上記範囲の比表面積を有することにより、多くの光増感剤を吸着でき、よって太陽光を効率良く吸収できる。また、多孔性半導体層の空孔率を一定以上の値とすることにより、キャリア輸送材料の十分な拡散が可能となり、光電変換層に電子をスムーズに戻すことができる。

[0045] 多孔性半導体層を構成する材料は、一般に光電変換素子に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、硫化鉛、硫化亜鉛、リン化インジウム、銅—インジウム硫化物 (CuInS_2)、 CuAlO_2 、または SrCu_2O_2 などの半導体化合物材料を挙げることができる。これらを単独で用いても良いし、これらを組み合わせて用いても良い。これらの材料の中でも、光電変換効率、安定性および安全性の点から、酸化チタンを用いることが特に好ましい。

[0046] 本発明において、多孔性半導体層を構成する材料として酸化チタンを用いる場合、酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、またはオルソチタン酸などの各種の狭義の酸化チタンであっても良いし、水酸化チタンであっても良いし、含水酸化チタンであっても良い。これらを単独で用いても良いし、混合して用いても良い。アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンについては、製法または熱履歴によりどちらの形態にもなり得るが、アナターゼ型酸化チタンが一般的である。本発明においては、光増感剤を吸着させるという点に関して、アナターゼ型酸化チタンの含有率の高いものを用いることが好ましく、その含有率が80%以上であるものを用いることが特に好ましい。酸化チタンの製造方法は、特に限定されず、気相法、または液相法（水熱合成法もしくは硫酸法）などの各種文献に記載されている公知の方法であれば良く、デグサ（Degussa）社が開発した、塩化物を高温加水分解により得る方法であっても良い。

[0047] 多孔性半導体層の形態としては、単結晶または多結晶のいずれでもよい。しかし、安定性、結晶成長の困難さ、および製造コストなどの点では、多孔性半導体層は多結晶焼結体であることが好ましく、微粉末（ナノスケールからマイクロスケール）からなる多結晶焼結体であることが特に好ましい。

[0048] 多孔性半導体層を構成する材料の粒子は、粒子サイズが互いに異なる2種

類以上の粒子を混合して用いても良い。粒子サイズの大きな粒子は、入射光を散乱させて光捕捉率の向上に寄与すると考えられる。粒子サイズの小さな粒子では光増感剤の吸着点がより多くなるので、粒子サイズの小さな粒子は光増感剤の吸着量の増加に寄与すると考えられる。

[0049] 粒子サイズの大きな粒子の平均粒径は、粒子サイズの小さな粒子の平均粒径に対して10倍以上であることが好ましい。粒子サイズの大きな粒子の平均粒径は100～500nm程度が適当であり、粒子サイズの小さな粒子の平均粒径は5nm～50nm程度が適当である。粒子サイズが互いに異なる粒子は、同一の半導体化合物からなっても良いし、異なる半導体化合物からなっても良い。粒子サイズが互いに異なる粒子が異なる半導体化合物からなる場合、粒子サイズの小さな粒子の材料を光増感剤の吸着作用の強い半導体化合物とすることが好ましい。なお、上記平均粒径は、X線回折測定から得られるスペクトル(XRD(X線回折)の回折ピーク)を用いて算出されても良いし、走査型電子顕微鏡(SEM)で直接観察を行うことにより求められても良い。

[0050] 多孔性半導体層の膜厚は、特に限定されず、たとえば0.1～100μm程度が適当である。また、多孔性半導体層には光増感剤が吸着されるため、多孔性半導体層の表面積は大きいことが好ましく、たとえば多孔性半導体層のBET表面積は10～200m²/g程度であることが好ましい。

[0051] ー多孔性半導体層の形成方法ー

多孔性半導体層を形成する方法としては、特に限定されず、公知の方法が挙げられる。たとえば、半導体材料からなる粒子を含有する懸濁液を透光性支持体1上に塗布してから乾燥および焼成の少なくとも一方を行うという方法が挙げられる。

[0052] この方法では、まず、半導体材料からなる微粒子を適当な溶剤に懸濁して、懸濁液を得る。このような溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグリム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、イソプロピルアルコール/トルエンなどのアルコール系混合溶剤、また

は水などが挙げられる。また、このような懸濁液の代わりに市販の酸化チタンペースト（例えば、Solaronix社製、Titananoxide、 D 、 D 、 T/SP 、 D/SP ）を用いても良い。

[0053] 次いで、ドクタープレート法、スキージ法、スピンコート法、またはスクリーン印刷法など公知の方法により、得られた懸濁液を透光性支持体1上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行って多孔性半導体層を形成する。

[0054] ただし、絶縁層2と多孔性半導体層とを接触させて形成する場合、通常のスクリン印刷用のペーストを用いてスクリーン印刷法で多孔性半導体層を形成することが難しいことがある。通常、スクリーン印刷は、スクリーンパターンにペーストを充填し、そのペーストをスキージでおさえ、印刷する基板とスクリーンとを接触させ、印刷をするものである。そのため、基板のうちスクリーンへ接触しない部分への印刷は、可能であるが、印刷精度が落ちる。よって、絶縁層2と多孔性半導体層とが接触しない部分が生じるおそれがある。そこで、絶縁層2を形成した後に多孔性半導体層を形成する場合には、ペースト粘性が低いものをディスペンサーのようなノズルなどから塗布し、そのペーストが自重で絶縁層2の端部まで広がってレベリングするという塗布法を用いることが好ましい。

[0055] 乾燥および焼成に必要な温度、時間、ならびに雰囲気などは、それぞれ、多孔性半導体層を構成する材料の種類に応じて適宜設定すれば良い。たとえば、雰囲気としては大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下が挙げられ、温度および時間としては50～800℃程度の範囲で10秒～12時間程度が挙げられる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回行なっても良いし、温度を変化させて2回以上行なっても良い。

[0056] 多孔性半導体層が複数層で構成されている場合には、互いに異なる半導体材料からなる粒子を含む懸濁液を調製すれば良く、調製した懸濁液の塗布と、乾燥および焼成の少なくとも一方とを2回以上繰り返し行なえば良い。

[0057] 多孔性半導体層を形成した後、半導体材料からなる微粒子同士の電氣的接

続の向上、多孔性半導体層の表面積の増加、および半導体材料からなる微粒子上の欠陥準位の低減を目的として、所定の液体で処理しても良い。処理に用いる液体および多孔性半導体層を処理する方法は半導体材料に依存するため一概に言えないが、多孔性半導体層が酸化チタンからなる場合には四塩化チタン水溶液などで酸化チタン膜を表面処理すれば良い。

[0058] ー光増感剤ー

多孔性半導体層に吸着されて光増感剤として機能する色素としては、特に限定されないが、可視光領域および/または赤外光領域に吸収をもつ種々の有機色素であっても良いし、可視光領域および/または赤外光領域に吸収をもつ種々の金属錯体色素であっても良い。これらの色素を単独で用いても良いし、2種以上を混合して用いても良い。

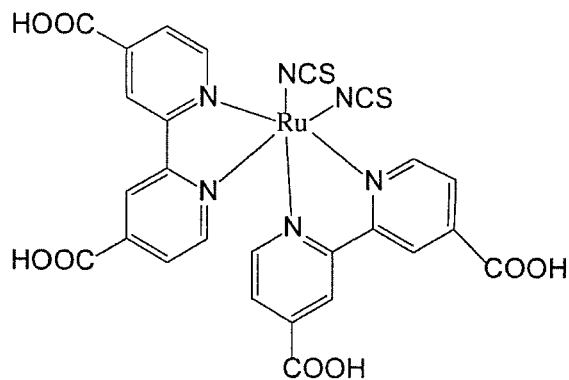
[0059] 有機色素としては、たとえば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、またはナフトロシアニン系色素などが挙げられる。有機色素の吸光係数は、一般に、遷移金属に分子が配位結合した形態をとる金属錯体色素に比べて大きい。

[0060] 金属錯体色素としては、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、Ta、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、またはRhなどの金属原子に配位子が配位結合した形態のものが挙げられる。金属錯体色素は、たとえば、ポルフィリン系色素、フトロシアニン系色素、またはナフトロシアニン系色素であれば良く、これらの中でも、フトロシアニン系色素またはルテニウム系色素であることが好ましく、ルテニウム系金属錯体色素であることがより好ましい。

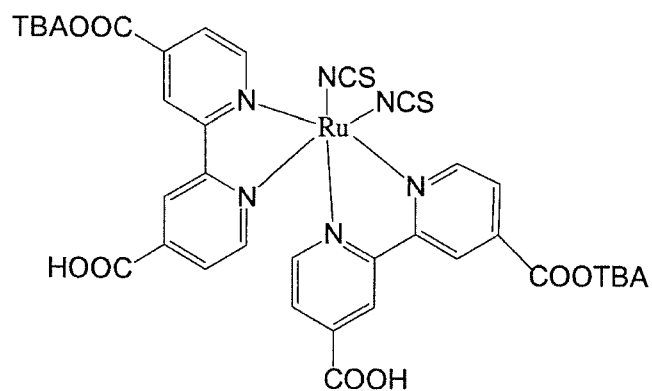
[0061] 金属錯体色素は、化学式 (1) ~ (3) で表されるルテニウム系金属錯体色素であることが特に好ましい。市販のルテニウム系金属錯体色素として、

たとえば、Solaronix社製の商品名Ruthenium535色素、Ruthenium535—bisTBA色素、またはRuthenium620-1H3TBA色素などが挙げられる。

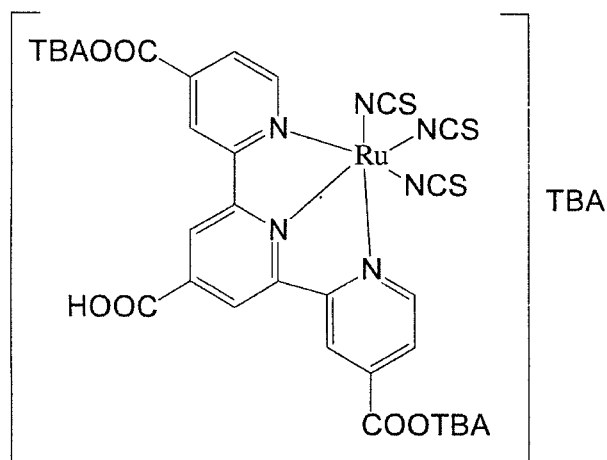
[0062] [化1]



[0063] [化2]



[0064] [化3]



[0065] また、多孔性半導体層に光増感剤を強固に吸着させるためには、光増感剤が分子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、スルホン酸基

、エステル基、メルカプト基、またはホスホニル基などのインターロック基を有することが好ましい。一般に、インターロック基は、光増感剤が多孔性半導体層に固定される際に光増感剤と多孔性半導体層との間に存在し、光増感剤の励起状態と多孔性半導体層を構成する半導体材料の伝導帯との間の電子の移動を容易にする電氣的結合を提供する。

[0066] このような光増感剤の吸着量は、 $1 \times 10^{-8} \text{mol} / \text{cm}^2$ 以上 $1 \times 10^{-6} \text{mol} / \text{cm}^2$ 以下であれば良く、 $5 \times 10^{-8} \text{mol} / \text{cm}^2$ 以上 $5 \times 10^{-7} \text{mol} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。光増感剤の吸着量が $1 \times 10^{-8} \text{mol} / \text{cm}^2$ 未満であれば、光電変換効率の低下を招くおそれがある。一方、光増感剤の吸着量が $1 \times 10^{-6} \text{mol} / \text{cm}^2$ を超えると、開放電圧が低下するという不具合を招くことがある。

[0067] —色素吸着法—

多孔性半導体層に光増感剤を吸着させる方法としては、たとえば色素を溶解した溶液（色素吸着用溶液）に多孔性半導体層を浸漬させる方法が代表的なものとして挙げられる。このとき、色素吸着用溶液を多孔性半導体層の微細孔の奥部まで浸透させるという点において、色素吸着用溶液を加熱することが好ましい。

[0068] 色素吸着用溶液の溶剤としては、光増感剤を溶解するものであれば良く、たとえばアルコール、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、またはジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は、通常、精製されたものが好ましく、2種類以上を混合して用いることができる。色素吸着用溶液中の色素濃度は、使用する光増感剤、溶媒の種類、および色素吸着工程などの条件に応じて適宜設定でき、たとえば $1 \times 10^{-5} \text{mol} / \text{リットル}$ 以上であることが好ましい。光増感剤の溶解性を高めるために、調製時に色素吸着用溶液を加熱しても良い。

[0069] —キャリア輸送材料—

キャリア輸送材料は、下記<光電変換層>で述べるように、イオンを輸送可能な導電性材料であれば良く、たとえば液体電解質、固体電解質、ゲル電

解質、または熔融塩ゲル電解質などであれば良い。多孔性半導体層に含まれるキャリア輸送材料は、電荷輸送層 5 を構成する材料と同じであっても良いし、電荷輸送層 5 を構成する材料とは異なっても良い。

[0070] キャリア輸送材料を多孔性半導体層内に設ける方法は、特に限定されず、キャリア輸送材料を含む溶液に多孔性半導体層を浸漬させても良いし、対極支持体 7 を封止部 8 を介して集電電極 4 に張り合わせてからキャリア輸送材料を光電変換層内に注入させても良い。また、多孔性半導体層に含まれるキャリア輸送材料が電荷輸送層 5 を構成する材料と同じ場合には、キャリア輸送材料を所定の位置に注入することにより、電荷輸送層 5 が形成されると同時にキャリア輸送材料が多孔性半導体層に包含されるという方法をとることができる。

[0071] < 集電電極 >

集電電極 4 は、光電変換層 3 に接している。集電電極 4 は、図 1 に示すように封止部 8 よりも外側にも設けられていることが好ましく、これにより、外部電気回路を介して集電電極 4 を対極 6 にスムーズに接続できる。

[0072] 集電電極 4 は、キャリア輸送材料を含むことが好ましく、これにより、対極 6 へ移動した電子を光電変換層 3 へスムーズに移動させることができる。ここで、キャリア輸送材料は、下記< 電荷輸送層 > で述べるようにイオンを輸送可能な導電性材料であれば良く、電荷輸送層 5 を構成する材料と同じであっても良いし、電荷輸送層 5 を構成する材料とは異なっても良い。また、キャリア輸送材料を集電電極 4 内に設ける方法は、特に限定されず、キャリア輸送材料を含む溶液に集電電極 4 を浸漬させても良いし、対極支持体 7 を封止部 8 を介して集電電極 4 に張り合わせてからキャリア輸送材料を集電電極 4 内に注入させても良い。また、集電電極 4 に含まれるキャリア輸送材料が電荷輸送層 5 を構成する材料と同じ場合には、キャリア輸送材料を所定の位置に注入することにより、電荷輸送層 5 が形成されると同時にキャリア輸送材料が集電電極 4 に包含されるという方法をとることができる。

[0073] 集電電極 4 を構成する材料としては、導電性を有するものであれば特に限

定されず、光透過性を有していても良いし、光透過性を有していなくても良い。ただし、対極支持体 7 を受光面にする場合は、透光性支持体 1 と同様な光透過性が必要となる。また、集電電極 4 を構成する材料は、キャリア輸送材料（電解質など）に対して腐食性を有しないことが好ましい。

[0074] 集電電極 4 を構成する材料としては、たとえば、インジウム錫複合酸化物（ITO）、酸化錫（ SnO_2 ）、酸化錫にフッ素をドーピングしたもの（FTO）、または酸化亜鉛（ ZnO ）などが挙げられ、チタン、ニッケル、またはタンタルなどのキャリア輸送材料に対して腐食性を示さない金属であっても良い。

[0075] 集電電極 4 の形成方法は、特に限定されず、スパッタ法またはスプレー法などの公知の方法により光電変換層 3 上および封止部 8 上に形成するという方法であれば良い。このような集電電極 4 の膜厚としては、 $0.02 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が適当である。また、集電電極 4 のシート抵抗値は、低いほど良く、特に $40 \Omega/\text{sq}$ 以下が好ましい。

[0076] 集電電極 4 が緻密な構造をなす場合、複数の小孔が集電電極 4 に形成されていることが好ましい。ここで、複数の小孔は、キャリア輸送材料のパスとして機能する。つまり、電荷輸送層 5 に含まれるキャリア輸送材料は、集電電極 4 に形成された複数の小孔の内部を通して、光電変換層 3 の多孔性半導体層と対極 6 との間を移動できる。小孔の径は、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ 程度がさらに好ましい。小孔と小孔との間隔は、 $1 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 程度がさらに好ましい。このような小孔は、物理接触またはレーザー加工により形成され得る。なお、小孔の形成が困難な場合には、ストライプ状の開口部を集電電極 4 に形成すれば良い。これにより、小孔を形成した場合と同様の効果が得られる。ストライプ状の開口部の間隔は $1 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $10 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ 程度がさらに好ましい。

[0077] < 電荷輸送層 >

本発明において、「電荷輸送層」とは、透光性支持体 1 と対極支持体 7 と

封止部 8 によって囲まれた空間の中にキャリア輸送材料が充填されて構成されたものである。キャリア輸送材料は、イオンを輸送できる導電性材料で構成されていれば良く、好適な材料として、たとえば液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、または熔融塩ゲル電解質などが挙げられる。

[0078] 液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であればよく、一般に電池または太陽電池などにおいて使用できるものであれば特に限定されない。具体的には、液体電解質としては、酸化還元種と酸化還元種を溶解可能な溶剤とからなるもの、酸化還元種と酸化還元種を溶解可能な熔融塩とからなるもの、または酸化還元種と上記溶剤と上記熔融塩とからなるものが挙げられる。

[0079] 酸化還元種としては、たとえば I^-/I^{3-} 系、 B^-/B^- 系、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 系、またはキノン/ヒドロキノン系などが挙げられる。具体的には、酸化還元種は、ヨウ化リチウム (LiI)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化カリウム (KI)、またはヨウ化カルシウム (CaI_2) などの金属ヨウ化物とヨウ素 (I_2) との組み合わせであっても良い。酸化還元種は、テトラエチルアンモニウムアイオダイド ($TEAI$)、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド ($TPAI$)、テトラブチルアンモニウムアイオダイド ($TBAI$)、またはテトラヘキシルアンモニウムアイオダイド ($THAI$) などのテトラアルキルアンモニウム塩とヨウ素との組み合わせであっても良い。酸化還元種は、臭化リチウム ($LiBr$)、臭化ナトリウム ($NaBr$)、臭化カリウム (KBr)、または臭化カルシウム ($CaBr_2$) などの金属臭化物と臭素との組み合わせであっても良い。これらの中でも、 LiI と I_2 との組み合わせが特に好ましい。

[0080] 酸化還元種を溶解可能な溶媒としては、たとえば、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、水、または非プロトン極性物質などが挙げられる。これらの中でも、カーボネート化合物またはニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶媒を2種類以上混合して用いることもできる。

[0081] 固体電解質は、電子、ホール、またはイオンを輸送できる導電性材料であ

り、光電変換素子の電解質として用いることができ、且つ流動性がないものであればよい。具体的には、固体電解質は、ポリカルバゾールなどのホール輸送材、テトラニトロフロオルレノンなどの電子輸送材、ポリロールなどの導電性ポリマー、液体電解質を高分子化合物により固体化した高分子電解質、ヨウ化銅、チオシアン酸銅などのP型半導体、または熔融塩を含む液体電解質を微粒子により固体化した電解質などが挙げられる。

[0082] ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤からなる。電解質は、たとえば上記液体電解質であつても良いし、上記固体電解質であつても良い。

[0083] ゲル化剤としては、たとえば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体、架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、シリコーン樹脂類、または側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などが挙げられる。

[0084] 熔融塩ゲル電解質は、通常、上記のようなゲル電解質と常温型熔融塩からなる。

常温型熔融塩としては、たとえばピリジニウム塩類またはイミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩類などが挙げられる。

[0085] 電荷輸送層は、必要に応じて、次に示す添加剤を含んでいても良い。添加剤としては、*t*-ブチルピリジン (T B P) などの含窒素芳香族化合物であつても良いし、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド (D M P 1 1)、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド (M P 1 1)、エチルメチルイミダゾールアイオダイド (E M 1 1)、エチルイミダゾールアイオダイド (E 1 1)、またはヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド (H M 1 1) などのイミダゾール塩であつても良い。

[0086] 電解質の濃度は、0.001～1.5モル/リットルの範囲が好ましく、0.01～0.7モル/リットルの範囲が特に好ましい。ただし、本発明に係る光電変換素子において受光面側に触媒層 (対極6) がある場合には、入射光は、電荷輸送層5内の電解液を通して、光増感剤が吸着された多孔性半導体層に達する。これにより、キャリアが励起される。

[0087] < 対極 >

対極 6 は、対極支持体 7 上に設けられており、電荷輸送層 5 に接している。対極 6 は、集電電極 4 とは反対側の極である。対極 6 を構成する材料は、集電電極 4 を構成する材料と同様であっても良いし、対極支持体 7 を受光面とするときには光透過性を有する材料からなることが好ましい。

[0088] また、対極 6 は、触媒層と導電層との積層体であることが好ましい。ここで、触媒層は、電荷輸送層 5 と導電層との間に設けられていることが好ましく、電解質の酸化還元反応を活性化させる働きを有することが好ましく、たとえば、白金、カーボンブラック、ケッチエンブラック、カーボンナノチューブ、またはフラーレンなどからなることが好ましい。なお、このように触媒層が導電性を有する場合には、対極 6 は触媒層のみで構成されていても良い。

[0089] 対極 6 の形成方法は、集電電極 4 の形成方法と同様であれば良い。対極 6 として白金を用いる場合には、スパッタ法、塩化白金酸の熱分解、または電着などの公知の方法により対極 6 を対極支持体 7 上に形成できる。対極 6 の膜厚は、特に限定されず、たとえば 0.5 nm ~ 1000 nm 程度が適当である。

[0090] 対極 6 としてはカーボンブラック、ケッチエンブラック、カーボンナノチューブ、またはフラーレンなどのカーボンを用いる場合には、溶剤に分散してペースト状にしたカーボンをスクリーン印刷法などにより対極支持体 7 上に塗布するという方法を用いることができる。

[0091] < 対極支持体 >

対極支持体 7 は、対極 6 を支持する。対極支持体 7 を構成する材料は、一般に光電変換素子の支持体に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。対極支持体 7 は、受光面として使用される場合には光透過性が必要となるので、上記< 透光性支持体 > で列挙した何れかの材料で構成されていることが好ましい。しかし、対極支持体 7 は、基本的には、光透過性を有していても良いし、光透過性を有していなくても良い

。対極支持体 7 は、光透過性を必要としない場合には、たとえば金属などの無機材料からなる板または膜であつても良いし、プラスチックなどの有機材料からなる板または膜であつても良い。

[0092] 透光性支持体 1 と同じく、完成した光電変換素子を他の構造体に取り付けるときに、対極支持体 7 を利用できる。すなわち、金属加工部品とねじとを用いて、対極支持体 7 の周辺部を他の支持体に容易に取り付けることができる。

[0093] 対極支持体 7 は、その厚みに特に限定されないが、厚みが 0.2 ~ 5 mm 程度のものが好ましい。

[0094] < 封止部 >

封止部 8 は、透光性支持体 1 と対極支持体 7 とを保持し、電荷輸送層 5 の漏えい防止機能を有し、落下物または応力（衝撃）を吸収する機能を有し、長期にわたる使用時において透光性支持体 1 および対極支持体 7 のそれぞれに作用するたわみなどを吸収する機能を有する。

[0095] 封止部 8 を構成する材料は、一般に光電変換素子に使用可能で、かつ上述の機能を発揮し得る材料であれば、特に限定されない。このような材料としては、紫外線硬化性樹脂または熱硬化性樹脂などが挙げられ、具体的にはシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソプレン系樹脂、ホットメルト樹脂、またはガラスフリットなどが挙げられる。これらを単独で用いて封止部 8 を形成しても良いし、これら 2 種類以上の材料を 2 層以上に積層して封止部 8 を形成しても良い。

[0096] 紫外線硬化性樹脂としては、スリーボント社製、型番 : 31X-101 を用いることができる。熱硬化性樹脂としては、スリーボント社製、型番 : 31X-088、または一般に市販されているエポキシ樹脂などを用いることができる。

[0097] 封止部 8 を構成する材料としてシリコーン樹脂、エポキシ樹脂、またはガラスフリットを使用する場合には、封止部 8 のパターンは、ディスペンサーを用いて形成できる。封止部 8 を構成する材料としてホットメルト樹脂を使

用する場合には、封止部 8 のパターンは、シート状のホットメルト樹脂にパターンニングした穴を開けることにより形成できる。

[0098] < 色素増感型太陽電池 >

本発明に係る色素増感型太陽電池は、本発明に係る光電変換素子を含む電極と、対電極と、本発明に係る光電変換素子を含む電極と対電極との間に設けられたキャリア輸送層とを備えている。よって、本発明では、 J_{sc} の増加が期待された色素増感型太陽電池を提供できる。

実施例

[0099] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下において、特に断りのない限り、各層の膜厚は表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製、商品名：サーフコム 1400A）を用いて測定され、シート抵抗値はシート抵抗測定装置（ナブソン株式会社製、商品名 RT-3000/RG-80N）を用いて測定され、ヘイズ率はヘイズメータ（スガ試験機株式会社製、商品名：HZ-1）を用いて測定され、屈折率値はエリプソメータ（大塚電子株式会社製、商品名：FE-5000）を用いて測定された。

[0100] < 実施例 1 >

図 1 に示される光電変換素子を製造した。透光性支持体 1 として、 $51\text{ mm} \times 70\text{ mm} \times$ 厚さ 1 mm のガラス基板（コーニング社 7059）を用意した。このガラス基板の屈折率値は 1.53 であった。

[0101] < 絶縁層の形成 >

$5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ の開口部を複数有するメタルマスクを用意し、このメタルマスクをガラス基板の上に設置した。電子ビーム蒸着機（アルバック製 ei-5）を用いて、 Al_2O_3 （京都薄膜材料研究所製、屈折率値が 1.63）をターゲットとし、蒸着速度を 1 Å/s として、絶縁層 2 をガラス基板上に形成した。得られた絶縁層 2 の厚みは 1 nm であり、そのシート抵抗値は $10\text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上（シート抵抗測定装置の測定限界を超えた）であった。絶縁層 2 がガラス基板上に形成されてなる支持基材のヘイズ率は 15% であった。

[01 02] < 封止部の形成 >

絶縁層を形成したガラス基板の上であって多孔性半導体層が形成される箇所の周囲に、開口部の幅が0.5mmであるスクリーン版を設置した。スクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS—34TV A）を用いてガラスフリットをガラス基板の上に塗布し、室温で1時間のレベリングを行った。得られた塗布膜を80℃で20分予備乾燥した後、450度で一時間焼成した。これにより、封止部8を形成した。

[01 03] < 多孔性半導体層の形成 >

焼成後の多孔性半導体層の大きさが5mm×5mm×12μmとなるように、1cm間隔でスクリーン版をガラス基板の上に設置した。スクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型式：LS—34TV A）を用いて酸化チタンペースト（Solaronix社製、商品名：Ti—Nanoxide DZSP、平均粒径13nm）を絶縁層2上に塗布し、室温で1時間のレベリングを行った。

[01 04] 得られた塗膜を80℃で20分間予備乾燥した後450℃で1時間焼成し、この一連の工程を2回繰り返した。これにより、多孔性半導体層（酸化チタン膜）3を形成した。酸化チタン膜の屈折率値は、2.52であった。

[01 05] < 集電電極の形成 >

6mm×10mmの開口部が形成されたメタルマスクを用意し、多孔性半導体層の上面がメタルマスクの開口部から露出するように上記メタルマスクをガラス基板の上に設置した。電子ビーム蒸着器e i - 5（アルバック株式会社製）を用いて、ターゲットをチタンとし、蒸着速度を5Å/sとして、チタンからなる集電電極4を形成した。集電電極4の膜厚は約500nmであった。

[01 06] < 光増感剤の吸着 >

濃度4×10⁻⁴mol/l リットルになるように光増感剤（Solaronix社製、商品名：Ruthenium620-1H3TBA）をアセトニトリル（Aldrich Chemical Company製）とt-ブチ

リアルコール (Aldrich Chemical Company 製) との混合溶剤 (体積比 1 : 1) に溶解させて、色素吸着用溶液を得た。

[01 07] 上記< 集電電極の形成> で得られたガラス基板を所望の大きさに切断した。このガラス基板を色素吸着用溶液に 40℃ の温度条件で 20 時間浸漬し、光増感剤を多孔性半導体層に吸着させた。得られた積層体をエタノール (Aldrich Chemical Company 製) で洗浄し、約 80℃ で約 10 分間乾燥させた。

[01 08] < 対極および対極支持体の形成>

対極支持体 7 として、 SnO_2 膜が形成されたガラス板 (日本板硝子社製) を用意した。このガラス板の表面に白金を蒸着させて、膜厚が 300 nm の白金膜からなる対極 6 を形成した。

[01 09] 紫外線硬化剤 (スリーボント社製、型番 : 31X-101) を先に形成した封止部 8 の上に塗布し、この紫外線硬化剤を介して対極 6 と集電電極 4 とを重ね合わせてから紫外線を照射した。

[01 10] < 電荷輸送層の調製>

溶剤としてのアセトニトリルに、濃度が 0.1 モル/リットルとなるように LiI (酸化還元種、Aldrich Chemical Company 製) を溶解させ、濃度が 0.01 モル/リットルとなるように I₂ (酸化還元種、東京化成工業株式会社製) を溶解させた。さらに、上記アセトニトリルに、濃度 0.5 モル/リットルとなるように t-ブチルビリジン (添加剤、TBP (4-tert-butylpyridine)、Aldrich Chemical Company 製) を溶解させ、濃度 0.6 モル/リットルとなるようにジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド (DMP II し 四国化成工業株式会社製) を溶解させた。これにより、電解質を得た。

[01 11] 対極 6 および対極支持体 7 に予め空けておいた電解液注入用孔から上記電解質を注入してから、紫外線硬化性樹脂 (スリーボント社製、型番 : 31X-101-229) を用いて電解液注入用孔を封止した。これにより、本実施例 1 における光電変換素子を得た。

[01 12] 得られた光電変換素子に 1 kW/m^2 の強度の光 (AM 1.5 ソーラーシミュレータ) を照射して、光電変換素子の特性を測定した。短絡電流密度 18 mA/cm^2 を得た。

[0113] < 実施例 2 >

Y_2O_3 をターゲットとし蒸着速度を 2 Å/s として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 1.87 であり、そのシート抵抗値は $10 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であつた。支持基材のヘイズ率は 12% であつた。

[01 14] < 実施例 3 >

HfO_2 をターゲットとし蒸着速度を 3 Å/s として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 1.95 であり、そのシート抵抗値は $10 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であつた。支持基材のヘイズ率は 10% であつた。

[0115] < 実施例 4 >

MgO をターゲットとし蒸着速度を 3 Å/s として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 1.74 であり、そのシート抵抗値は $10 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であつた。支持基材のヘイズ率は 10% であつた。

[01 16] < 実施例 5 >

CeO_2 をターゲットとし蒸着速度を 2 Å/s として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.2 であり、そのシート抵抗値は $10 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であつた。支持基材のヘイズ率は 13% であつた。

[0117] < 実施例 6 >

W_2O_5 をターゲットとし蒸着速度を 2 Å/s として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.2 であり、そのシート抵抗値は $10 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であつた。支持基材のヘイズ率は 15% であつた。

[0118] < 実施例 7 >

TiO₂をターゲットとし蒸着速度を2 Å/sとして絶縁層2を形成したこと以外は上記実施例1と同様にして、光电変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.3であり、そのシート抵抗値は10 MΩ/sq以上であった。支持基材のヘイズ率は15%であった。

[0119] < 実施例 8 >

ZrO₂をターゲットとし蒸着速度を2 Å/sとして絶縁層2を形成したこと以外は上記実施例1と同様にして、光电変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.05であり、そのシート抵抗値は10 MΩ/sq以上であった。支持基材のヘイズ率は13%であった。

[0120] < 実施例 9 >

SnO₂をターゲットとし蒸着速度を2 Å/sとして絶縁層2を形成したこと以外は上記実施例1と同様にして、光电変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.0であり、そのシート抵抗値は10 MΩ/sq以上であった。支持基材のヘイズ率は15%であった。

[0121] < 実施例 10 >

ZnOをターゲットとし蒸着速度を2 Å/sとして絶縁層2を形成したこと、および成膜装置としてスパッタリング装置を使用したこと以外は上記実施例1と同様にして、光电変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.1であり、そのシート抵抗値は10 MΩ/sq以上であり、その膜厚は10 nmであった。支持基材のヘイズ率は10%であった。

[0122] < 実施例 11 >

絶縁層2を形成するときの蒸着速度を2 Å/sとしたこと以外は上記実施例1と同様にして、光电変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は1.63であり、そのシート抵抗値は10 MΩ/sq以上であり、その膜厚は0.5 μmであった。支持基材のヘイズ率は18%であった。

[0123] < 実施例 12 >

フッ化ランタン (LaF₃) をターゲットとし蒸着速度を2 Å/sとして絶

縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 1.59 であり、そのシート抵抗値は $10\text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であった。支持基材のヘイズ率は 10% であった。

[01 24] < 実施例 13 >

フッ化セリウム (CeF_3) をターゲットとし蒸着速度を $2\text{ Å}/\text{s}$ として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 1.63 であり、そのシート抵抗値は $10\text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であった。支持基材のヘイズ率は 10% であった。

[01 25] < 実施例 14 >

フッ化ネオジム (NdF_3) をターゲットとし蒸着速度を $2\text{ Å}/\text{s}$ として絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 1.61 であり、そのシート抵抗値は $10\text{ M}\Omega/\text{sq}$ 以上であった。支持基材のヘイズ率は 10% であった。

[01 26] < 実施例 15 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を $3\text{ Å}/\text{s}$ とし、且つシート抵抗値が $1000\text{ }\Omega/\text{sq}$ となるように調整して、絶縁層 2 をスパッタリング装置で形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.1 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 10% であった。

[01 27] < 実施例 16 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を $4\text{ Å}/\text{s}$ とし、且つシート抵抗値が $100\text{ }\Omega/\text{sq}$ となるように調整して、絶縁層 2 をスパッタリング装置で形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.1 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 10% であった。

[01 28] < 実施例 17 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を $5\text{ Å}/\text{s}$ とし、且つシート抵抗値が $50\text{ }\Omega/\text{sq}$ となるように調整して、絶縁層 2 をスパッタリ

グ装置で形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.1 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 12 % であった。

[01 29] < 実施例 18 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を 5 Å/s とし、且つシート抵抗値が 300 Ω/sq となるように調整して、絶縁層 2 をスパッタリング装置で形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.1 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 12 % であった。

[01 30] < 実施例 19 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を 5 Å/s とし、且つシート抵抗値が 100 Ω/sq となるように調整して、絶縁層 2 をスパッタリング装置で形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.1 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 12 % であった。

[01 31] < 実施例 20 >

SnO₂ および Sb₂O₃ (SnO₂ : Sb₂O₃ = 95 : 5 (質量比)) をターゲットとし、蒸着速度を 3 Å/s とし、且つシート抵抗値が 100 Ω/sq となるように調整して、絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.0 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 12 % であった。

[01 32] < 実施例 21 >

SnO₂ および Sb₂O₃ (SnO₂ : Sb₂O₃ = 93 : 7 (質量比)) をターゲットとし、蒸着速度を 3 Å/s とし、且つシート抵抗値が 50 Ω/sq となるように調整して、絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.0 であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は 11 % であった。

[01 33] < 実施例 22 >

SnO_2 および Sb_2O_3 ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_3 = 92 : 8$ (質量比)) をターゲットとし、蒸着速度を $3 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $100 \Omega/\square$ となるように調整して、絶縁層2を形成したこと以外は上記実施例1と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.0であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は11%であった。

[0134] < 比較例 1 >

絶縁層2を形成しなかったこと以外は上記実施例1と同様にして、光電変換素子を製造した。具体的には、図4に示すように、透明導電膜42が形成された透光性支持体41上に光電変換層43を形成した。次に、対極46が形成された対極支持体47を用意し、封止部48を用いて透光性支持体41と対極支持体47とを支持した。その後、対極46および対極支持体47に予め形成された注入孔(不図示)から電解質を注入して、電荷輸送層45を形成した。図4は、比較例1における光電変換素子の概略断面図である。

[0135] < 比較例 2 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を $7 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $100 \Omega/\square$ となるように調整して、絶縁層2をスパッタリング装置で形成したこと以外は上記実施例1と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.1であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は10%であった。

[0136] < 比較例 3 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を $7 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $80 \Omega/\square$ となるように調整して、絶縁層2をスパッタリング装置で形成したこと以外は上記実施例1と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層2の屈折率値は2.1であり、その膜厚は 10 nm であった。支持基材のヘイズ率は12%であった。

[0137] < 比較例 4 >

ZnO および Al をターゲットとし、蒸着速度を $7 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $50 \Omega/\square$ となるように調整して、絶縁層2をスパッタリング

装置で形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.1 であり、その膜厚は 10 nm であつた。支持基材のヘイズ率は 10 % であつた。

[0138] < 比較例 5 >

SnO_2 および Sb_2O_3 ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_3 = 90 : 10$ (質量比)) をターゲットとし、蒸着速度を $5 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $90 \Omega/\text{sq}$ となるように調整して、絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.0 であり、その膜厚は 10 nm であつた。支持基材のヘイズ率は 10 % であつた。

[0139] < 比較例 6 >

SnO_2 および Sb_2O_3 ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_3 = 88 : 12$ (質量比)) をターゲットとし、蒸着速度を $5 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $50 \Omega/\text{sq}$ となるように調整して、絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.0 であり、その膜厚は 10 nm であつた。支持基材のヘイズ率は 10 % であつた。

[0140] < 比較例 7 >

SnO_2 および Sb_2O_3 ($\text{SnO}_2 : \text{Sb}_2\text{O}_3 = 87 : 13$ (質量比)) をターゲットとし、蒸着速度を $5 \text{ \AA/s}$ とし、且つシート抵抗値が $30 \Omega/\text{sq}$ となるように調整して、絶縁層 2 を形成したこと以外は上記実施例 1 と同様にして、光電変換素子を製造した。絶縁層 2 の屈折率値は 2.0 であり、その膜厚は 10 nm であつた。支持基材のヘイズ率は 10 % であつた。

[0141] 実施例 1 ~ 22 および比較例 1 ~ 7 の結果を表 1 ~ 表 2 に示す。実施例 1 ~ 22、比較例 2 ~ 7 の結果を図 3 に示す。図 3 は、シート抵抗値と J_{sc} との関係を示すグラフである。

[0142]

[表 1]

	絶縁層				支持基材	短絡電流密度 Jsc (mA/cm ²)
	材料	屈折率	膜厚	シート抵抗	ヘイズ率 (%)	
実施例 1	Al ₂ O ₃	1.63	1nm	10MΩ/sq以上	15	18
実施例 2	Y ₂ O ₃	1.87	1nm	10MΩ/sq以上	12	17.8
実施例 3	HfO	1.95	1nm	10MΩ/sq以上	10	18.8
実施例 4	MgO	1.74	1nm	10MΩ/sq以上	10	18.5
実施例 5	CeO ₂	2.2	1nm	10MΩ/sq以上	13	18.2
実施例 6	WO ₃	2.2	1nm	10MΩ/sq以上	15	19
実施例 7	Ti ₃ O ₅	2.3	1nm	10MΩ/sq以上	15	18.4
実施例 8	ZrO ₂	2.05	1nm	10MΩ/sq以上	13	18.5
実施例 9	SnO ₂	2.0	1nm	10MΩ/sq以上	15	17.8
実施例 10	ZnO	2.1	10nm	10MΩ/sq以上	10	18
実施例 11	Al ₂ O ₃	1.63	0.5 μm	10MΩ/sq以上	18	19
実施例 12	LaF ₃	1.59	1nm	10MΩ/sq以上	10	18.5
実施例 13	CeF ₃	1.63	1nm	10MΩ/sq以上	10	18.8
実施例 14	NdF ₃	1.61	1nm	10MΩ/sq以上	10	17.5
実施例 15	ZnO	2.1	10nm	10000Ω/sq	10	18
実施例 16	ZnO	2.1	10nm	1000Ω/sq	10	17.5
実施例 17	ZnO	2.1	10nm	500Ω/sq	12	18.2
実施例 18	ZnO	2.1	10nm	300Ω/sq	12	18.4
実施例 19	ZnO	2.1	10nm	100Ω/sq	12	18.4
実施例 20	SnO ₂	2.0	10nm	1000Ω/sq	12	18
実施例 21	SnO ₂	2.0	10nm	500Ω/sq	11	18.2
実施例 22	SnO ₂	2.0	10nm	100Ω/sq	11	18.5

[0143] [表2]

	絶縁層				支持基材	短絡電流密度 Jsc (mA/cm ²)
	材料	屈折率	膜厚	シート抵抗	ヘイズ率 (%)	
比較例 1	なし	—	—	—	5	15
比較例 2	ZnO	2.1	10nm	10 Ω/sq	10	14.5
比較例 3	ZnO	2.1	10nm	80 Ω/sq	12	15.5
比較例 4	ZnO	2.1	10nm	50 Ω/sq	10	15.3
比較例 5	SnO ₂	2.0	10nm	90 Ω/sq	10	15.8
比較例 6	SnO ₂	2.0	10nm	50 Ω/sq	10	15.5
比較例 7	SnO ₂	2.0	10nm	30 Ω/sq	10	15.0

[0144] 実施例 1～22 の結果と比較例 1 の結果とから、透光性支持体よりも大きく多孔性半導体層よりも小さな屈折率を有する絶縁層を透光性支持体と光電変換層との間に設けることにより、Jsc が増加することが示された。

[0145] 実施例 15～19 の結果と比較例 3～4 の結果とから、および 20～22 の結果と比較例 5～7 の結果とから、絶縁層のシート抵抗値を 100Ω/s

q 以上とすることにより J_{sc} が劇的に増加することが示された。

[0146] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0147] 1 透光性支持体、2 絶縁層、3 光電変換層、4 集電電極、5 電荷輸送層、6 対極、7 対極支持体、8 封止部、11 支持基材、22 絶縁層、31 透光性支持体、41 透光性支持体、42 透明導電膜、43 光電変換層、45 電荷輸送層、46 対極、47 対極支持体、48 封止部。

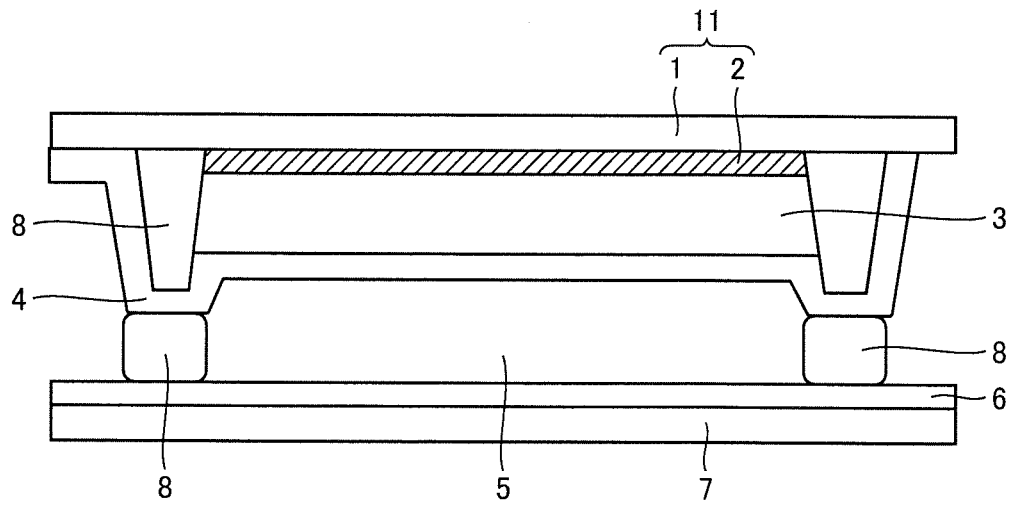
請求の範囲

- [請求項1] 集電電極を支持する透光性支持体の上に、多孔性半導体層を有する光電変換層と、前記光電変換層に接する前記集電電極と、電荷輸送層と、対極と、前記対極を支持する対極支持体とが順に設けられた光電変換素子であって、
- 前記透光性支持体と前記光電変換層との間に設けられ、前記透光性支持体よりも大きく且つ前記多孔性半導体層よりも小さな屈折率値を有し、 $100\ \Omega/\text{sq}$ 以上のシート抵抗値を有する絶縁層を備えている光電変換素子。
- [請求項2] 前記絶縁層のシート抵抗値は、 $1000\ \Omega/\text{sq}$ 以上である請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記絶縁層の屈折率値は、 1.5 よりも大きく 2.5 よりも小さい請求項1または2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記絶縁層は、酸化物材料およびフッ化物材料のうちの少なくとも一つを含む請求項1～3のいずれかに記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記絶縁層は、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ハフニウム、酸化マグネシウム、酸化イットリウム、五酸化チタン、酸化タンダステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化すず、フッ化ランタン、フッ化セリウム、およびフッ化ネオジムのうちの少なくとも一つを含む請求項4に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記絶縁層は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の膜厚を有する請求項1～5のいずれかに記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記透光性支持体と前記絶縁層とで支持基材を構成し、
- 前記支持基材のヘイズ率が、 20% 以下である請求項1～6のいずれかに記載の光電変換素子。
- [請求項8] 前記光電変換層は、前記多孔性半導体層と、前記多孔性半導体層に吸着された光増感剤と、前記多孔性半導体層に充填されたキャリア輸送材料とを含む請求項1～7のいずれかに記載の光電変換素子。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか1つに記載の光電変換素子を備えた色素増感太陽電池。

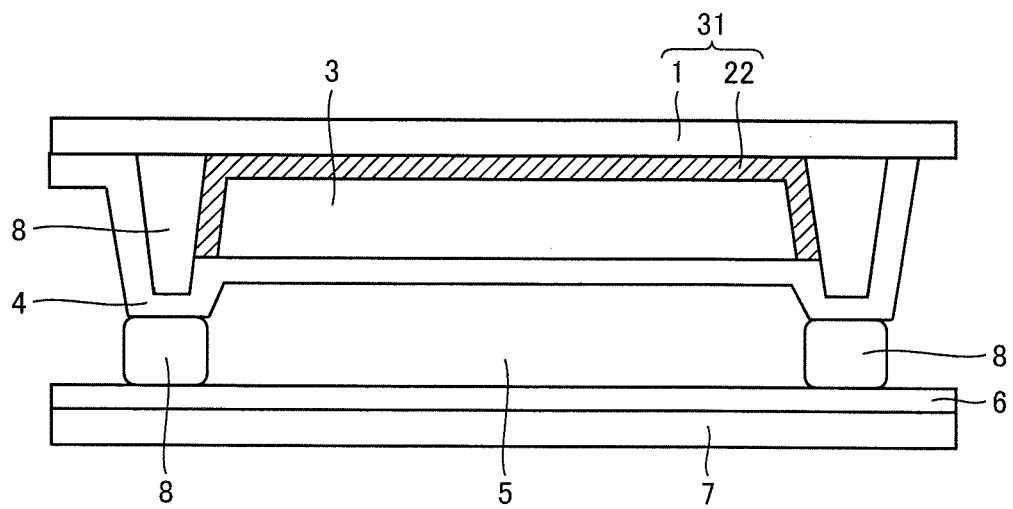
[図1]

FIG.1



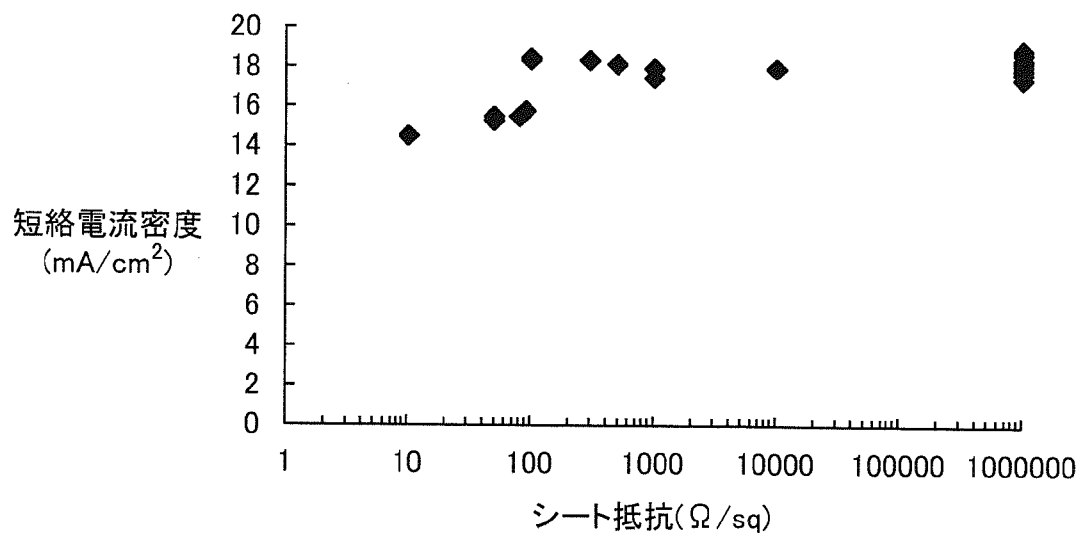
[図2]

FIG.2



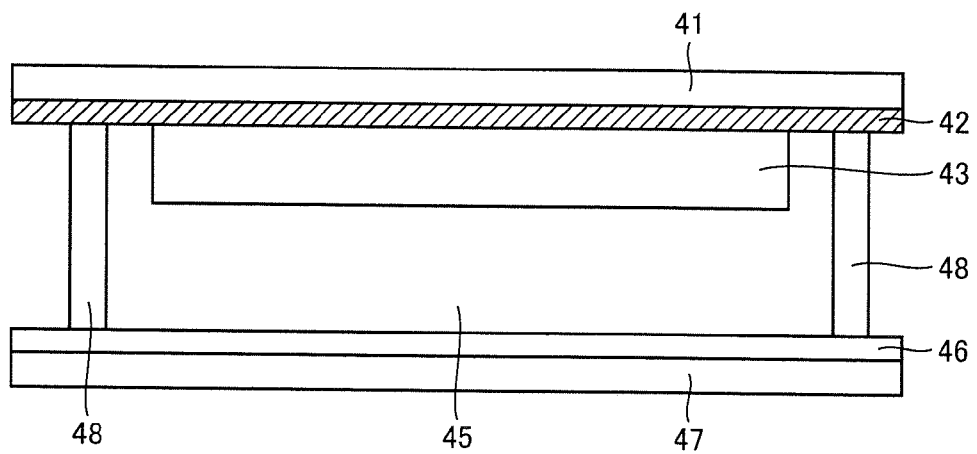
[図3]

FIG.3



[図4]

FIG.4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M1 4/00 (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)

H01M1 4/00, H01L31/04

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1 996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2012
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2012	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2012

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.
A	JP 2005-142087 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), paragraphs [0022] to [0023] (Family: none)	1-9
A	JP 2003-243055 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 29 August 2003 (29.08.2003), paragraph [0020] (Family: none)	1-9
A	JP 2007-200559 A (Sony Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), paragraphs [0037] to [0075]; fig. 1 (Family: none)	1-9



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

"I" 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
27 December, 2012 (27.12.12)Date of mailing of the international search report
15 January, 2013 (15.01.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081898

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010 / 109785 A1 (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraphs [0020] to [0032]; fig. 1 & EP 2413423 A1 & CN 102282720 A & AU 2010228801 A & KR 10-2011-0129373 A	1 - 9

A . 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))
Int .CI. 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 (I P C))
Int .CI. 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	1 9 2 2 — 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 — 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 — 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 — 2 0 1 2 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 カテゴリー水	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
A	JP 2005-142087 A (大日本印刷株式会社) 2005. 06. 02, 段落 【0 0 2 2 1】 ～ 【0 0 2 3 1】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2003-243055 A (凸版印刷株式会社) 2003. 08. 29, 段落 [0 0 2 0] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-200559 A (ソニー株式会社) 2007. 08. 09, 段落 【0 0 3 7 1】 ～ 【0 0 7 5 1】、図 1 (ファミリーなし)	1-9

☒ 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

IA 「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」
IE 「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」
IF 「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)」
IG 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
IH 「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

「」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
IX 「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」
IY 「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」
IZ 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

2 7 . 1 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 — 8 9 1 5

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)

▲辻, 弘輔

電話番号 0 3 — 3 5 8 1 — 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

3 2 3 9

C (続 き) . 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
A	wo 2010/109785 AI (新日鐵化学株式会社) 2010. 09. 30, 段落 【 0 2 0 】 ～ 【 0 0 3 2 】、図 1 & EP 2413423 A1 & CN 102282720 A & AU 2010228801 A & KR 10-2011-0129373 A	1-9