

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4672832号
(P4672832)

(45) 発行日 平成23年4月20日(2011.4.20)

(24) 登録日 平成23年1月28日(2011.1.28)

(51) Int.Cl.

H01L 31/04 (2006.01)

F 1

H01L 31/04

Z

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-181746 (P2000-181746)
 (22) 出願日 平成12年6月16日 (2000.6.16)
 (65) 公開番号 特開2001-358347 (P2001-358347A)
 (43) 公開日 平成13年12月26日 (2001.12.26)
 審査請求日 平成19年6月15日 (2007.6.15)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 大倉 央
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ャノン株式会社内
 (72) 発明者 田 透
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
 ャノン株式会社内

審査官 古田 敦浩

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】

電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層とを少なくとも有する光電変換装置であって、前記電子受容型及び電子供与型の電荷輸送層のうち、一方の電荷輸送層が半導体からなる複数の薄片状結晶を含んで構成されており、他方の電荷輸送層によって前記複数の薄片状結晶が分離されていることを特徴とする光電変換装置。

【請求項 2】

前記薄片状結晶の周囲に、粒子、針状結晶、膜状結晶のいずれかが付着していることを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換装置。 10

【請求項 3】

前記薄片状結晶の表面に、直径 100 nm 以下の半導体の微粒子が付着していることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光電変換装置。

【請求項 4】

前記薄片状結晶の厚みが 100 nm 以下であり、且つ厚みに対する面の大きさの比率をアスペクト比とするとき、該アスペクト比が 10 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

【請求項 5】

前記薄片状結晶が基板上の電極に対して厚み部位で接合していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。 20

【請求項 6】

前記薄片状結晶の面が平面であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

【請求項 7】

前記光吸收層の材料が色素であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

【請求項 8】

前記薄片状結晶が金属酸化物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

【請求項 9】

前記金属酸化物が酸化チタンであることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換装置。 10

【請求項 10】

前記金属酸化物が酸化亜鉛であることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換装置。

【請求項 11】

前記金属酸化物が酸化錫であることを特徴とする請求項 8 に記載の光電変換装置。

【請求項 12】

前記薄片状結晶の一部が多数の微細孔を有する微細孔層の該微細孔内に存在することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の光電変換装置。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

20

【発明の属する技術分野】

本発明は、光電変換装置に関し、特に電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸收層とを少なくとも有する光電変換装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

光エネルギーを電気エネルギーに変換する方法としては、シリコンやガリウム - 硒素などの半導体接合を用いた太陽電池が一般的である。中でも半導体の p n 接合を用いた単結晶シリコン太陽電池や多結晶シリコン太陽電池、 p i n 接合を用いたアモルファスシリコン太陽電池がよく知られており、実用化が進みつつある。しかしながらシリコン太陽電池は製造コストが高く、また製造自体でエネルギーを多く消費するので、導入コストや消費エネルギーを回収するには、長期間の使用が必要である。現在の普及のネックになっているのは主にこのコストにある。 30

【0003】

一方、近年、第 2 世代薄膜太陽電池として CdTe や CuIn(Ga)Se などの実用化研究も進展しているが、これらの材料系では環境問題や資源的な問題が提起されている。

【0004】

上記半導体接合以外の方法として、半導体と電解質溶液との界面で起きる光電気化学反応を利用した湿式太陽電池が報告されている。この湿式太陽電池において用いられる酸化チタン、酸化錫等の金属酸化物半導体は、前記乾式太陽電池においても用いられるシリコン、ガリウム - 硒素等と比較して、低コストで製造が可能であり、特に酸化チタンは光電変換特性と安定性との両面において優れていることから、将来のエネルギー変換材料として期待されている。しかし、酸化チタン等の安定な光半導体は、バンドギャップが 3 eV 以上と広いため、太陽光の約 4 % である紫外光しか利用できず、変換効率が十分に高いとは言えなかった。 40

【0005】

そこで、該光半導体の表面に、色素を吸着した光化学電池（色素増感太陽電池）が研究された。初期の頃は半導体の単結晶電極が用いられてきた。この電極としては、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、酸化錫等がある。しかし、単結晶電極は色素の吸着量が少ないため効率が低くコストが高かった為、半導体電極を多孔質にする試みがなされた。坪 50

村らは微粒子を焼結した多孔質酸化亜鉛からなる半導体電極に色素を吸着させ効率が改善した報告をしている（NATURE, 261(1976) p402）。多孔質の半導体電極を用いる点についての提案は、特開平10-112337号公報、特開平9-237641号公報においてもなされている。

【0006】

また、Graetzelらは色素と半導体電極をさらに改善してシリコン太陽電池並みの性能が得られたことを報告している（J.Am.Chem.Soc.115(1993) 6382、米国特許第5350644号）。ここでは色素にルテニウム系色素を用い、半導体電極としてはアナターゼ型の多孔質酸化チタン（ TiO_2 ）を用いている。

【0007】

図6はGraetzel型の色素増感半導体電極を用いた光化学電池（以下、Graetzel型セルという。）の概略構成を示す模式的な断面図である。

【0008】

図6中64はガラス基板であり、65はその表面に形成した透明電極層であり、61はアナターゼ型多孔質酸化チタン層であり酸化チタン微粒子同士が接合したポーラス状の接合体からできている。また、62はその酸化チタン微粒子表面に接合させた色素であり光吸収層として作用する。

【0009】

次に、Graetzel型セルの製造方法について図6を用いて説明する。

【0010】

まず透明電極65が付いたガラス基板64aにアナターゼ型 TiO_2 微粒子61の膜を作製する。作製方法には各種があるが、一般的には20nm程度の微粒子径を有するアナターゼ型 TiO_2 微粒子を分散させたペーストを電極上に塗布し、350～500℃で焼成して厚み約10μmのアナターゼ型 TiO_2 微粒子膜を作製する。この際微粒子同士程よく接合して、空孔度が50%程度でラスネスファクター（実質的な表面積／見かけ上の表面積）が1000程度の構造の膜が得られる。

【0011】

次にこの微粒子付き電極に色素を吸着させる。色素には各種の物質が検討されているが、一般的にはRu錯体などが利用される。この色素を溶かした溶液に電極を浸して乾燥させると、 TiO_2 微粒子の表面に光吸収層62が結合される。この溶媒には色素をよく溶解し、かつ色素の電極への吸着を阻害せず、仮に電極表面に残留していても電気化学的に不活性なエタノールやアセトニトリルなどが用いられる。

【0012】

次に対極としてやはり透明電極66が付いたガラス基板64bを用意し、表面に白金やグラファイトなどの超薄膜を形成する。この薄膜は酸化還元（レドックス）における電荷のやり取りの際の触媒として作用する。

【0013】

そして、電解液63を上記2つの電極65、66間に保持して重ねるとGraetzel型セルができる。電解液の溶媒としては電気化学的に不活性で、かつ電解質を充分な量溶解できるアセトニトリルや炭酸プロピレンなどが用いられる。また、電解質については安定なイオンのレドックス対である I^-/I_{3^-} や Br^-/Br_3^- などが用いられる。例えば、 I^-/I_{3^-} 対をつくるときにはヨウ素のアンモニウム塩とヨウ素を混合する。

【0014】

その後、耐久性を持たせるため接着剤などでセルの封止をすることが好ましい。

【0015】

続いて、Graetzel型セルの動作原理について説明する。このGraetzel型セルに図6左側から光を入射させる。すると、入射光により光吸収層62を構成する色素中の電子が励起され、酸化チタンの伝導帯に移動する。電子を失って酸化状態にある色素は迅速に電解液63のヨウ素イオンから電子を受け取って還元され元の状態に戻る。酸化チタン層61に注入された電子は、酸化チタン微粒子の間をホッピング伝導などの機構により移動し透明電

10

20

30

40

50

極層（アノード）65に到達する。また、色素に電子を供給して酸化状態（ I_3^- ）になつたヨウ素イオンは透明電極層（カソード）66から電子を受け取って還元され、元の状態（ I^- ）に戻る。

【0016】

上記動作原理から推測できるように、色素で生成した電子とホールが効率良く分離、移動するためには、色素の励起状態の電子のエネルギー準位は TiO_2 の伝導帯より高い必要があり、色素のホールのエネルギー準位はレドックス準位より低い必要性がある。

【0017】

この様なGraetzel型セルがシリコン太陽電池にとって代わるためには今まで以上に高いエネルギー変換効率や、さらに高い短絡電流、開放電圧、形状因子、耐久性が必要になってくる。10

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来技術の色素増感半導体電極は、チタニア微粒子を分散させた溶液を透明導電膜付きの基板上に塗布し、乾燥後に高温焼結して得られた酸化チタン膜を用いていたために、透明電極とチタニア微粒子の界面や、酸化チタン微粒子間の界面において電子伝導が散乱される傾向があった。このため透明導電膜と酸化チタン膜との界面、及び酸化チタン微粒子同士の界面に生じる内部抵抗が大きくなり、その結果光電変換効率が低下する原因となっていた。

【0019】

また、色素増感半導体電極が微粒子の焼結体で構成されていたため、透明電極近傍の微粒子には色素を吸着させるのに時間がかかり、また電解液中のイオンの拡散も遅いなどの課題があった。20

【0020】

よって本発明の目的は、電子の授受がスムーズに行われ、変換効率が高い光電変換装置を提供することにある。

【0021】

また本発明の別の目的は、色素などの光吸収層や電解液などの電荷輸送層のしみ込みや移動が速い半導体電極を有する光電変換装置を提供することにある。

【0022】

また本発明の別の目的は、開放電圧が高い光電変換装置を提供することにある。30

【0024】

【課題を解決するための手段】

上記の課題は本発明の光電変換装置により解決できる。

【0025】

すなわち、本発明の光電変換装置は、電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層とを少なくとも有する光電変換装置であつて、前記電子受容型及び電子供与型の電荷輸送層のいずれか一方が薄片状結晶から成る半導体層を含んでいることを特徴とするものである。

【0026】

また、本発明の光電変換装置は、電子受容型の電荷輸送層と、電子供与型の電荷輸送層と、これらの電荷輸送層間に存在する光吸収層とを少なくとも有する光電変換装置であつて、前記電子受容型及び電子供与型の電荷輸送層のいずれか一方が少なくとも2種類以上の異なる様態もしくは組成の混合物から成る半導体層であり、且つ該混合物の少なくとも1種類が薄片状結晶であることを特徴とするものである。40

【0027】

上記構成において、前記混合物中の薄片状結晶以外の半導体が直径100nm以下の微粒子であることが好ましく、前記微粒子が、薄片状結晶の表面に存在することがより良い。また、前記薄片状結晶の厚みと面の大きさに関するアスペクト比が10以上が好ましく、前記薄片状結晶が基板上の電極に対して厚み部位で接合していることがより良い。この薄50

片状結晶の厚みが 500 nm 以下、できれば 50 nm 以下であることが良く、前記薄片状結晶の面が平面であることが好ましい。また、前記光吸収材料が色素であり、前記薄片状物が金属酸化物、特に酸化チタン、酸化亜鉛で、酸化錫であることが好ましい。

【 0028 】

また、前記薄片状結晶の一部がアルミナ等からなる多数の微細孔を有する微細孔層の微細孔内に存在することが好ましい。

【 0033 】

【発明の実施の形態】

本発明にかかる光電変換装置の主たる特徴は、薄片状結晶もしくは混合結晶を電子受容型 (n型) もしくは電子供与型 (p型) の電荷輸送層に用いることである。薄片状結晶とは面と厚みを持った板状のものであり、欠陥の無い薄片状単結晶もしくは若干の欠陥や粒界を含む薄片状結晶からなっている。さらに、曲面を有する薄片や、花びら状、扇状のものも含む。また、混合結晶とは電荷輸送層のいずれかが少なくとも 2種類以上の異なった様態もしくは組成の混合物から成る半導体層であり、且つ該半導体層の 1種類以上が薄片状結晶を含んだ混合結晶を意味するものとする。

10

【 0034 】

また、薄片状結晶の厚さ及び面及び面の大きさについて図 8 に示した。ここで、面の大きさ 82 は面の重心 83 を通る最小長さである。この時、(面の大きさ) / (厚み) をアスペクト比とする。

20

【 0035 】

また混合結晶の様態についての例を図 10 (a)、(b) 及び (c) に示した。それぞれ、薄片状結晶の周囲に粒子が付着しているもの (図 10 (a))、薄片状結晶の周囲に針状のものが付着しているもの (図 10 (b))、薄片状結晶の周囲に膜状のものが付着しているもの (図 10 (c)) 等からなっている。薄片状結晶及びその混合結晶の効果を説明する為に、本発明と従来の Graetzel 型セルとを比較しながら説明する。

<本発明の光電変換装置の構成について>

まず本発明の構成について説明する。

【 0036 】

前述した Graetzel 型セルを始めとする色素増感型セルでは、色素 1 層の光吸収率が十分ではないために、表面積を大きくして実質的な光吸収量を大きくしている。本発明は色素増感に限らず、光吸収率が十分ではないために表面積を大きくする構成の光電変換装置一般に広く利用可能である。この表面を大きくする方法には上記 Graetzel 型セルの様に微粒子を分散、接合させる方法が簡単ではあるが、電子の移動が十分効率的ではない問題がある。例えば上記 Graetzel 型セルにおいて酸化チタン半導体層 61 を有するアノードとなる透明電極層 65 側から光入射を行った場合と、カソードとなる透明電極層 66 側から光入射を行った場合を比較すると、前者の方が光電変換効率が良い場合が多い。これは单なる色素による光吸収量の差だけではなく、光吸収により励起された電子が酸化チタン半導体層 61 を移動してアノード透明電極 65 に到達する確率が、透明電極から光励起位置が離れるに従って低下していくことを示唆している。即ち、結晶粒界が多い Graetzel 型セルでは十分効率的な電子移動が達成されていないことを示唆している。

30

【 0037 】

図 1 (a) ~ (c) は本発明の光電変換装置の構成例を示す図である。図 1 において、10 は電極付き基板、11 は吸収層修飾薄片状混合結晶層、12 は電荷輸送層、13 は電極付き基板である。電極付き基板 10 は例えば透明電極層 15 が設けられたガラス基板 14 からなり、吸収層修飾薄片状混合結晶層 11 は半導体薄片状結晶 17 とその表面上に形成された光吸収層 16 とからなる。半導体薄片状結晶 17 は一方の電荷輸送層となり、この電荷輸送層と電荷輸送層 12 との間に光吸収層 16 が設けられることになる。

40

【 0038 】

本発明に用いる薄片状結晶層と微粒子結晶層を比較すると、薄片状結晶層の方が光励起により生成した電子もしくはホールが集電極へ移動するまでに粒界により散乱される確率が

50

少なくなる。特に図1(b)に示した様に全ての薄片状結晶の一端が電極に接合された状態で構成されている場合には、電子もしくはホールの移動において、Graetzel型セルと比較すると、粒界の影響はほとんど解消される。また、薄片状結晶に違う種類の微結晶(半導体結晶18)が吸着している場合には、図1(c)に示した様に薄片状結晶のアスペクト比が小さい場合にもラフネスファクターを増大することができる。

【0039】

本発明にかかる光電変換装置では、薄片状結晶もしくは混合結晶はn型ワイドギャップ半導体もしくはp型ワイドギャップ半導体である。薄片状結晶もしくは混合結晶がn型ワイドギャップ半導体の場合には、色素の様な光吸収層16を挟んでp型のワイドギャップ半導体やレドックス対を含んだ電解液、高分子導電体などの電子供与型の電荷輸送層12が必要である。また、逆に薄片状結晶もしくは混合結晶がp型ワイドギャップ半導体の場合には、光吸収層16を挟んで電子受容型の電荷輸送層12が必要である。10

【0040】

光の照射面はどの面に透明電極を用いるかによって決まる。図2(a)に示した構成はGraetzel型セルと同様に半導体結晶層側に透明電極を用いた例である。図2(b)に示した構成はそれとは逆の構成であり、光吸収層までの照射光の吸収や反射が少なければどちらの構成でも良い。また、図2(c)に示した様に、どちらの面からの光照射でも利用可能にできる構成もある。これらの構成は半導体薄片状結晶の作製方法、及び組み合わせる電荷輸送層の製法や組成に依存する。例えばPt膜上への電着による薄片状結晶の作製の場合には、薄片状結晶面からは光照射はできなくなる。薄片状結晶粉の焼成の様な低温プロセスで薄片状結晶面を作製する場合には透明電極層を劣化させずに作製できるので、どちらの面でも光照射面にできる。20

【0041】

図9(a)、(b)は上記薄片状結晶及び混合結晶についての具体的な構成例を示す図である。図6に示したGraetzel型セルと比較すると、粒界の影響がほとんど解消されることにより電子及びホールの移動が容易にできる。さらに、図9(b)のように半導体結晶18が吸着することにより、粒界の影響が小さくラフネスファクターを向上させることができる。さらに、どの面に光を照射しても広範囲に照射光を到達させることができる。そのため、多くの電子移動が可能となり、変換効率のよい光電変換装置のセルを作製することができる。30

【0042】

次に本発明に用いる薄片状結晶について説明する。

<薄片状結晶及び混合結晶について>

上記Graetzel型セルの様な1層あたりの吸収効率が低い光吸収層を用いるセルでは、表面積を大きくするために空孔度が大きい微粒子膜を利用してラフネスファクターを増大させているが、薄片状結晶を用いても、そのアスペクト比が大きければラフネスファクターも増大でき、さらに平面を形成した薄片状結晶を厚み部位で接合させることにより、結晶粒界が少ない効率的な電子移動を成すことができる。光吸収率にも依存するが、少なくとも薄片状結晶のアスペクト比は5以上、できれば10以上、さらに100以上が好ましい。また薄片状結晶の厚みも500nm以下であること、できれば50nm以下が好ましい。40

【0043】

また、薄片状結晶及び混合結晶としてはエネルギーギャップが大きなものが好ましく、具体的にはエネルギーギャップが3eV以上のものが好ましい。電子受容型(n型)結晶としては、例えばTiO₂、ZnO、SnO₂などが好ましく、電子供与型(p型)結晶としては例えばNiO、CuIなどが挙げられる。

【0044】

このような薄片状結晶の作製方法としては、薄片状結晶粉を上記Graetzel型セル同様に塗布、焼成させる方法がある。この場合、薄片状結晶が図3(a)の様に基板14と平行に重なってしまう状態より、図3(b)や図1(b)に見られる様に薄片状結晶の厚み部位が透明電極15に接合させた状態で、基板14と垂直方向に形成されている方が好ましい50

。また、薄片状結晶の面部位は、平面が好ましい。また、混合結晶において半導体結晶18は、あらかじめ混合した状態で塗布する方法と、1種類以上の半導体結晶を先に塗布してから重ね塗りするように塗布する方法がある。このとき、半導体結晶18の直径が100nm以下、できれば20nm以下の微粒子が好ましい。また、半導体結晶18は薄片状結晶の表面に存在することが好ましい。

【0045】

また基板上において薄片状結晶を成長させる方法も挙げられるが、この方法にも大きく分けて2種類ある。一つは結晶成分を外部から供給する方法であり、CVD法やPVD法、電着などが挙げられる。もうひとつの方法としては基板上の成分を反応させて薄片状結晶を成長させる方法がある。

10

【0046】

前者としては、例えば図5(a)に示した様に基板41上に金属層を成膜した後、TiO₂やZnOなどを大気開放型のCVD法を用いて金属層上に薄片状結晶成長させる方法や、図5(b)に示した様に金属基板自身に大気開放型のCVD法を用いて薄片状結晶成長させる方法が挙げられる。混合結晶に関しては、その後異なる半導体結晶18を塗布する方法が挙げられる。

【0047】

後者として例えば図5(a)に示した様にTiやZnなどの金属層を基板に成膜した後、酸化させて薄片状結晶成長させる方法や、図5(b)に示した様に金属基板自身を酸化させて薄片状結晶成長させる方法が挙げられる。

20

【0048】

また特に薄片状結晶の厚さや面の広さや成長方向を制御する方法として、図4に示した様なナノホールから薄片状結晶を成長させる方法がある。具体的には下地に金属層42もしくは金属基板44を設け、その上部にアルミ層を0.1~数μm程度設け、上部アルミ層を陽極酸化させ微細孔層となるナノホール層43とする。この陽極酸化では蔥酸、りん酸、硫酸などが利用され、ナノホールの間隔は陽極酸化電圧で制御できる。また、ナノホール径は陽極酸化後にりん酸溶液などでエッチングすることにより制御できる。このアルミナナノホールを作製した後、薄片状結晶成分のめっき浴中で電解させると、アルミナナノホールの下地金属から半導体薄片状結晶17がナノホールを通して成長させ得る。電着による薄片状結晶の作製方法においては、一般的に電着条件が薄片状結晶の厚みや面の広さを決定する上で重要なファクターとなる。

30

【0049】

また、薄片状結晶の厚みや面の広さや成長方向を制御した後に、異なる形態又は種類の半導体結晶を用いたゲル溶液などに浸漬させる事により、図5に示した様に半導体薄片状結晶17の表面に半導体結晶18が存在する構造をとる事ができる。このことにより、薄片状結晶の表面積が不十分な場合でもラフネスファクターが大きい半導体結晶を作製する事ができ、且つ電子もしくはホールの移動において粒界の影響が少ない半導体薄片状結晶を作製する事ができる。

<光吸收層について>

本発明の光電変換装置の光吸收層としては、各種の半導体や色素が利用可能である。半導体としてはi型の光吸収係数が大きなアモルファス半導体や直接遷移型半導体が好ましい。色素としては金属錯体色素および/もしくはポリメチン色素、ペリレン色素、ローズベンガル、サンタリン(Santalim)色素、シアニン(Cyanin)色素などの有機色素や天然色素が好ましい。該色素は半導体微粒子の表面に対する適当な結合基を有していることが好ましい。好ましい結合基としては、COOH基、シアノ基、PO₃H₂基、または、オキシム、ジオキシム、ヒドロキシキノリン、サリチレートおよびケトエノレートのような

伝導性を有するキレート化基が挙げられる。この中でもCOOH基、PO₃H₂基が特に好ましい。本発明に使用する色素が金属錯体色素の場合、ルテニウム錯体色素{Ru(dcipy)₂(SCN)₂、(dcipy=2,2-ビピリジン(bipyridine)-4,4-ジカルボン酸(dicarboxylic acid)等}が利用できるが、酸化・還元体が安定であることが

40

50

重要である。

【0050】

また、光吸收層の励起された電子の電位、即ち光励起した色素の電位（色素のLUMO電位）や半導体中の伝導帯電位が、電子受容型電荷輸送層の電子受容電位（n型半導体の伝導帯電位など）より高く、かつ光吸收層で光励起により生成したホール電位が、電子供与型電荷移動層の電子供与電位（p型半導体の価電子帯電位、レドックス対のポテンシャル電位など）より低いことが必要である。光吸收層近傍における励起された電子 - ホールの再結合確率を低くすることも、光電変換効率を増大させる上で重要となる。

<電荷輸送層（薄片状結晶との対極）について>

n型の薄片状結晶を用いた場合、光吸收層を挟んでホール輸送層を作製する必要がある。
このホール輸送層には湿式太陽電池同様レドックス系が利用可能である。レドックスを用いる場合でも単純な溶液系のみでなく、カーボンパウダーを保持材にしたり、電解質をゲル化する方法がある。また、溶融塩やイオン伝導性ポリマーを用いる方法もある。さらに電子（ホール）を輸送する方法として電界重合有機ポリマーやCuI、CuSCN、NiOなどのp型半導体を用いることもできる。逆にp型の薄片状結晶を用いた場合には、n型の半導体であるZnO、TiO₂、SnO₂などが利用可能となる。

【0051】

上記輸送層は薄片状結晶間に入り込む必要があるため、作製には液体や高分子などに利用できる浸透法や、固体の輸送層に利用できる電着、CVD法などが適している。

<電極について>

電荷輸送層、半導体薄片状結晶層に隣接するように電極が設けられる。電極はこれらの層の外側の前面に設けてもよいし一部に設けてもよい。電荷輸送層が固体でない場合、電荷輸送層を保持するという観点から前面に電極を設けたほうがよい。電荷輸送層に隣接する電極の表面には、例えばレドックス対の還元を効率よく行わせる為にPt、Cなどの触媒を設けておくことが好ましい。

【0052】

光入射側の電極としては、インジウム - スズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドープしたもの等からなる透明電極が好適に用いられる。光入射側の電極に接する層（電荷輸送層あるいは半導体薄片状結晶層）の抵抗が十分低い場合には、光入射側の電極として部分的な電極、例えばフィンガー電極などを設けることも可能である。

【0053】

光入射側とはならない電極は、Cu、Ag、Al等からなる金属電極が好適に用いられる。

<基板について>

基板の材質、厚さは、光起電力装置に要求される耐久性に応じて適宜設計することができる。光入射側の基板は透光性である限り、ガラス基板、プラスチック基板などが好適に用いられる。光入射側とはならない基板としては、金属基板、セラミック基板などを適宜用いることができる。光入射側の基板の表面には、SiO₂などからなる反射防止膜を設けることが好ましい。

【0054】

なお、前述した電極に基板としての機能を兼ねさせることにより、電極とは別部材の基板を設けない様にしても良い。

<封止について>

図示してはいるが、本発明の光電変換装置は少なくとも基板以外の部分を封止することが、耐候性を高める観点から好ましい。封止材としては接着剤や樹脂を用いることができる。なお、光入射側を封止する場合、封止材は透光性であることが好ましい。

【0055】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をさらに説明する。

[実施例1]

10

20

30

40

50

本実施例は、ルチル型薄片状結晶粉を電子受容型電子輸送層に利用して光電変換装置を作製した例について図1を用いて説明する。

【0056】

厚みが50～100nm、面の大きさが厚みの約10倍であるルチル型TiO₂薄片状結晶6g(グラム)を水10mL(ミリリットル)、アセチルアセトン0.2mL、トリトン-X(登録商標名；ユニオン・カーバイド社製)0.2mLと混合しスラリー状にした。

【0057】

このスラリーを導電性ガラス(FドープSnO₂、10 /)上に、スペーサーを用いて厚み約50μm、1cm角に塗布した。そして酸素ガスを100mL/min(100m)流しながら450で1時間焼成を行った。焼成後のTiO₂薄片状結晶層の膜厚は約10μmであった。色素はGraetzelらが報告しているRu錯体であるRu((bipy)(COOH)₂)₂(SCN)₂を用いた。色素を蒸留エタノールに溶解し、この中にTiO₂電極を120分浸して色素を電極に吸着させた後取りだし、80で乾燥させた。また、導電性ガラス(FドープSnO₂、10 /)上に白金を1nm厚にスパッタ成膜した対極を用い、レドックス対はI⁻/I₃⁻を用いた。溶質はテトラプロピルアンモニウムヨウ化物(tetrapropylammonium iodide)(0.46mol/L)とヨウ素(0.06mol/L)、溶媒はエチレンカルボナート(ethylene carbonate)(80vol%)とアセトニトリル(acetonitrile)(20vol%)の混合液を用いた。この混合液をTiO₂付き導電性ガラスに滴下し、対極で挟んでセルとした。

【0058】

また、比較例として粒径約1μmを主成分としたTiO₂粉末を熱処理したものを用いて同様にセルを組み立てた。

【0059】

そして紫外線カットフィルターを取り付けた500Wのキセノンランプ光をTiO₂付き導電性ガラス側、もしくは対極側から照射した。そしてこの時生じた光電変換反応による光电流の値を測定した。その測定結果によると、本発明のセルの方が開放電位、フィルファクターともに5%程度大きく、特に対極側から光照射した場合には7%以上大きかった。これは薄片状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことによると考えられる。

[実施例2]

本実施例では、実施例1のTiO₂薄片状結晶に変えてZnO薄片状結晶、およびSnO₂薄片状結晶をそれぞれ用いて実施例1と同様な光電変換装置を作製した。

【0060】

この際ZnO薄片状結晶は厚みが100～200nm、面の大きさが厚みの約10倍であり、SnO₂薄片状結晶では厚みが100～200nm、面の大きさが厚みの約10倍であった。製造方法はいずれも実施例1の素子と同様として、実施例1同様の評価を行った。その結果いずれの装置でも比較例(ZnO粉末を用いた装置、及びSnO₂粉末を用いた装置)と比べて、薄片状結晶層付き導電性ガラス側から光を照射した場合には、開放電位、フィルファクターともに3%程度大きく、対極側から光照射した場合には、開放電位、フィルファクターともに5%以上大きかった。これは薄片状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。

[実施例3]

本実施例は、電着によりナノホールから半導体薄片状結晶を作製した例について図4を用いて説明する。

【0061】

導電性ガラス基板(FドープSnO₂、10 /)を用意し、表面にAlを0.5μm成膜した。そしてAl層を蔥酸0.3mol/L中で40Vにて陽極酸化させた後、りん酸5wt.%中に40分浸した。この処理により陽極酸化されたアルミニナ層43には、約50nmの径のナノホールが約100nm間隔で多数開いていた。次に、この基板を作用極として

10

20

30

40

50

0 . 1 mol/L 硝酸亜鉛水溶液に浸し、-2 V の電位を 5000 秒間印加を行った。電解後、基板表面にはアルミナナノホールから ZnO 薄片状結晶 17 が電極から図 4 (a)、(b) に示した様に成長していた。この ZnO 薄片状結晶の厚みは 5 ~ 10 nm であり、面の大きさはその 50 ~ 200 倍であった。そして実施例 1 と同様に薄片状結晶の表面に色素を吸着させた。そして、導電性ガラス (F ドープ SnO₂、10 /) 上にグラファイトを約 1 nm 厚に形成した対極を用い、レドックス対として I⁻ / I₃⁻ を用いた。溶質も実施例 1 と同様にテトラプロピルアンモニウムヨウ化物 (tetrapropylammonium iodide) (0 . 46 mol/L) とヨウ素 (0 . 06 mol/L)、溶媒はエチレンカルボナート (ethylene carbonate) (80 vol %) とアセトニトリル (acetonitrile) (20 vol %) の混合液を用いた。この混合液を ZnO 付き導電性ガラスに滴下し、対極で挟んでセルとした。

【0062】

また、比較例として粒径 1 μm を主成分とした ZnO 粉末を熱処理したもの用いて同様にセルを組み立てた。

【0063】

そして実施例 1 と同様に紫外線カットフィルターを取り付けた 500 W のキセノンランプ光を対極側から照射した。そしてこの時生じた光電変換反応による光電流の値を測定した。その測定結果本発明のセルの方が開放電位、フィルファクターともに 9 % 程度大きかった。これは薄片状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことによると考えられる。

【実施例 4】

本実施例は、大気開放型 CVD 法を用いて半導体薄片状結晶を作製した例について図 5 及び図 7 を用いて説明する。

【0064】

石英基板 41 上に A1 下地金属層 42 を 3 μm 成膜した基板、及び A1 板 44 の基板を用意し、それぞれ CVD 装置の基板加熱台 76 に設置した。そして、原料気化器 73 に固体状のチタン (IV) イソプロポキシドを入れ、130 °C の熱を加えて気化させた。それを窒素で運んでノズル 74 から加熱した A1 基板 75 上に吹き付けた。処理後の A1 下地、及び A1 基板表面には TiO₂ 薄片状結晶が基板から図 5 (a)、(b) に示した様に成長していた。この TiO₂ 薄片状結晶の厚みは 50 ~ 100 nm であり、面の大きさはその 20 ~ 100 倍であった。その基板を、粒径約 20 nm のアナターゼ型 TiO₂ 微結晶 (P25) 3 g を水 40 mL、アセチルアセトン 0 . 2 mL、トリトン-X 0 . 2 mL と混合しスラリー状にした溶液内に浸漬させ、さらに酸素を 100 mL/min (scm) 流しながら 450 °C で 1 時間焼成を行った。

【0065】

そして実施例 1 同様に混合結晶の表面に色素を吸着させた。そして、導電性ガラス (F ドープ SnO₂、10 /) 上にグラファイトを約 1 nm 厚に形成した対極を用い、レドックス対として I⁻ / I₃⁻ を用いた。溶質も実施例 1 同様テトラプロピルアンモニウムヨウ化物 (tetrapropylammonium iodide) (0 . 46 mol/L) とヨウ素 (0 . 06 mol/L)、溶媒はエチレンカルボナート (ethylene carbonate) (80 vol %) とアセトニトリル (acetonitrile) (20 vol %) の混合液を用いた。この混合液を TiO₂ 付き導電性基板に滴下し、対極で挟んでセルとした。

【0066】

また、比較例として粒径約 1 μm を主成分とした TiO₂ 粉末を熱処理したもの用いて同様にセルを組み立てた。

【0067】

そして実施例 1 と同様に紫外線カットフィルターを取り付けた 500 W のキセノンランプ光を対極側から照射した。そしてこの時生じた光電変換反応による光電流の値を測定した。その測定結果本発明のセルの方が開放電位、フィルファクターともに 7 % 程度大きかった。これは薄片状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少した

10

20

30

40

50

ことに起因すると考えられる。

[実施例 5]

本実施例は、電着により基板から半導体薄片状結晶を作製した例について図 5 を用いて説明する。

[0 0 6 8]

ガラス基板 4 1 上に Pt 下地基板 4 2 を $1 \mu\text{m}$ 成膜した基板を用意した。次に、この基板を作用極として 0.1 mol/L 硝酸亜鉛水溶液に浸し、 -2 V の電位を 5000 秒間 印加を行った。電解後、基板表面には ZnO 薄片状結晶 17 が電極から図 5 (a) に示した様に成長していた。この ZnO 薄片状結晶の厚みは $50 \sim 100 \text{ nm}$ であり、面の大きさはその $20 \sim 200$ 倍であった。その基板を、粒径約 20 nm のアナターゼ型 TiO₂ 微結晶 (P 25) 3 g を水 40 mL 、アセチルアセトン 0.2 mL 、トリトン-X 0.2 mL と混合しスラリー状にした溶液内に浸漬させ、さらに酸素を 100 mL/min (sccm) 流しながら 450°C で 1 時間焼成を行った。そして実施例 1 同様に混合結晶の表面に色素を吸着させた。そして、導電性ガラス (F ドープ SnO₂ 、 10%) 上にグラファイトを約 1 nm 厚に形成した対極を用い、p - 型半導体として CuI を使用した。CuI は、無水のアセトニトリルに溶解し、色素を担持したメソスコピック ZnO 膜界面に析出させた。このようにして調整した固体電極を対極と重ね合せて固体化太陽電池を作製した。

[0 0 6 9]

また、比較例として粒径約 $1 \mu\text{m}$ を主成分とした ZnO 粉末を熱処理したものを用いて同様にセルを組み立てた。

[0 0 7 0]

そして実施例 1 同様に紫外線カットフィルターを取り付けた 500 W のキセノンランプ光を対極側から照射した。そしてこの時生じた光電変換反応による光電流の値を測定した。その測定結果本発明のセルの方が開放電位、フィルファクターともに 9% 程度大きかった。これは薄片状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことに起因すると考えられる。

[実施例 6]

本実施例は、ルチル型薄片状結晶粉を電子受容型電子輸送層に利用して光電変換装置を作製した例について図 3 を用いて説明する。

[0 0 7 1]

厚みが $50 \sim 100 \text{ nm}$ 、面の大きさが厚みの約 10 倍であるルチル型 TiO₂ 薄片状結晶 6 g を水 10 mL 、アセチルアセトン 0.2 mL 、トリトン-X 0.2 mL と混合しスラリー状にした。

[0 0 7 2]

このスラリーを導電性ガラス (F ドープ SnO₂ 、 10%) 上に、スペーサーを用いて厚み約 $50 \mu\text{m}$ 、 1 cm 角に塗布した。そして酸素ガスを 100 mL/min (sccm) 流しながら 450°C で 1 時間焼成を行った。焼成後の TiO₂ 薄片状結晶層の膜厚は約 $10 \mu\text{m}$ であった。その基板を、粒径約 20 nm のアナターゼ型 TiO₂ 微結晶 (P 25) 3 g を水 40 mL 、アセチルアセトン 0.2 mL 、トリトン-X 0.2 mL と混合しスラリー状にした溶液内に浸漬させ、さらに酸素を 100 mL/min (sccm) 流しながら 450°C で 1 時間焼成を行った。そして実施例 1 同様に混合結晶の表面に色素を吸着させた。そして、導電性ガラス (F ドープ SnO₂ 、 10%) 上に Pt を約 1 nm 厚に形成した対極を用い、レドックス対として I⁻ / I₃⁻ を用いた。溶質も実施例 1 同様テトラプロピルアンモニウムヨウ化物 (tetrapropylammonium iodide) (0.46 mol/L) とヨウ素 (0.06 mol/L) 、溶媒はエチレンカルボナート (ethylene carbonate) ($80\text{vol}\%$) とアセトニトリル (acetonitrile) ($20\text{vol}\%$) の混合液を用いた。この混合液を TiO₂ 付き導電性ガラスに滴下し、対極で挟んでセルとした。

[0 0 7 3]

また、比較例として粒径約 $1 \mu\text{m}$ を主成分とした TiO₂ 粉末を熱処理したものを用いて

同様にセルを組み立てた。

【0074】

そして紫外線カットフィルターを取り付けた500Wのキセノンランプ光をTiO₂付き導電性ガラス側、もしくは対極側から照射した。そしてこの時生じた光電変換反応による光電流の値を測定した。その測定結果本発明のセルの方が開放電位、フィルファクターとともに3%程度大きく、特に対極側から光照射した場合には5%以上大きかった。これは薄片状結晶を用いたことによって電子受容型電荷輸送層の内部抵抗が減少したことによると考えられる。

【0075】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、電子やホールの授受及び移動がスムーズに行われ、内部抵抗や再結合確率が低く、変換効率が高い光電変換装置を提供することができる。

10

【0076】

また本発明によれば、色素などの光吸收層や電解液などの電荷輸送層のしみ込みや移動が速い半導体電極を有する光電変換装置を提供することができる。

【0077】

また本発明によれば、開放電圧が高い光電変換装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の光電変換装置を示す断面概略図である。

【図2】本発明の光照射と透明電極、薄片状結晶層の構成例を示す断面図である。

20

【図3】本発明の薄片状結晶の接合状態を示す断面図である。

【図4】本発明のナノホールからの薄片状結晶を示す断面図である。

【図5】本発明の基板からの薄片状結晶を示す断面図である。

【図6】従来例のGraetzel型セルを示す断面図である。

【図7】大気開放型CVD装置の簡略図である。

【図8】薄片状結晶の簡略図である。

【図9】針状及び混合結晶を用いたセルを示す断面図である。

【図10】混合結晶の様態を示す断面図である。

【符号の説明】

1 0 電極付き基板

30

1 1 吸収層修飾半導体薄片状結晶層

1 2 電荷輸送層

1 3 電極付き基板

1 4 ガラス

1 5 透明電極層

1 6 光吸收層

1 7 半導体薄片状結晶

1 8 半導体結晶

2 1 透明電極付きガラス

2 2 電極

40

4 1 基板

4 2 下地電極層

4 3 ナノホール層

4 4 下地電極

6 1 アナターゼ型TiO₂微粒子

6 2 光吸收層

6 3 電解液

6 4 ガラス

6 5 透明電極層(アノード)

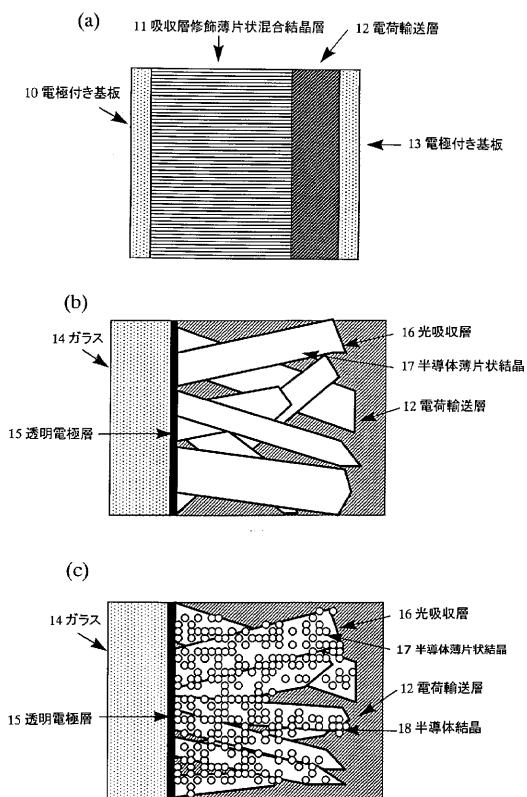
6 6 透明電極層(カソード)

50

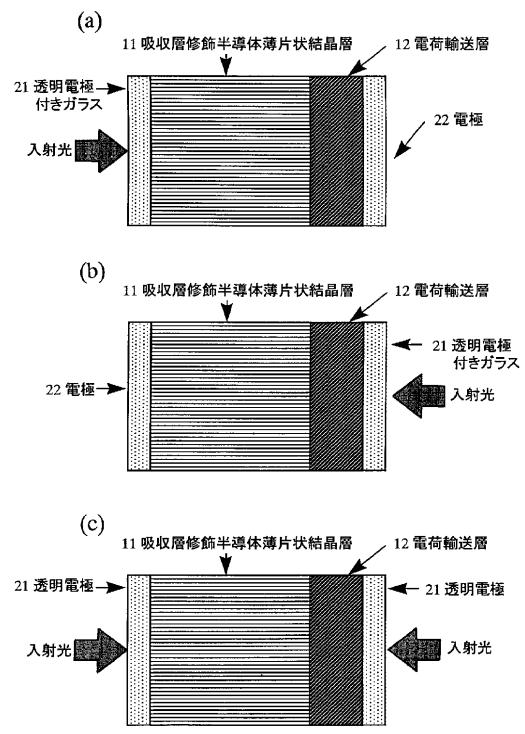
- 7 1 窒素ボンベ
 7 2 流量計
 7 3 原料気化器
 7 4 ノズル
 7 5 基板
 7 6 基板加熱台
 8 1 面
 8 2 面の大きさ
 8 3 厚み
 8 3 面の重心

10

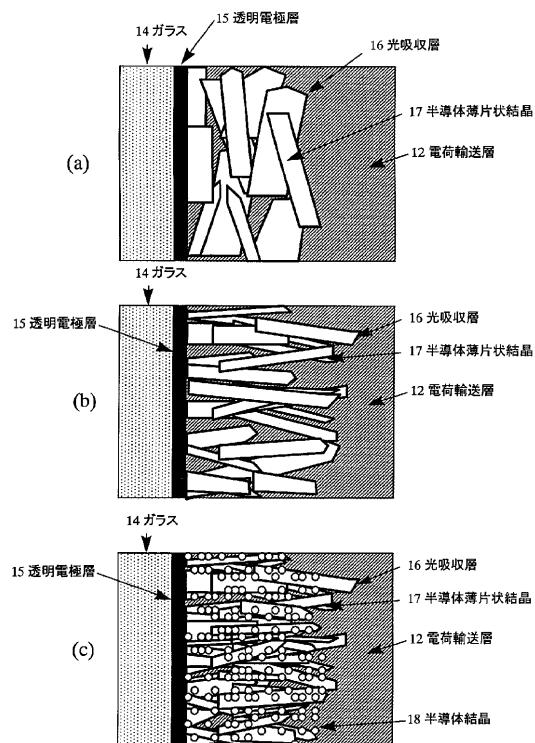
【図1】



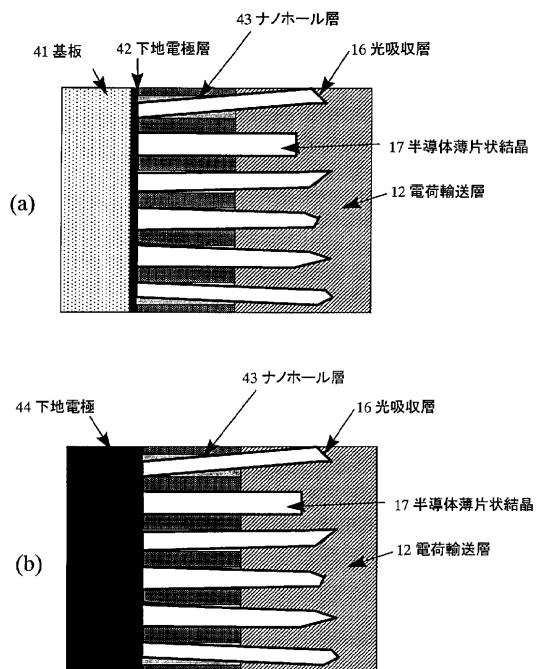
【図2】



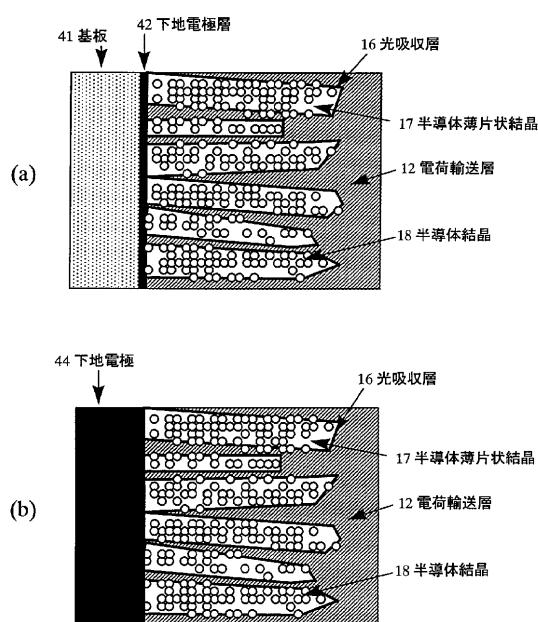
【図3】



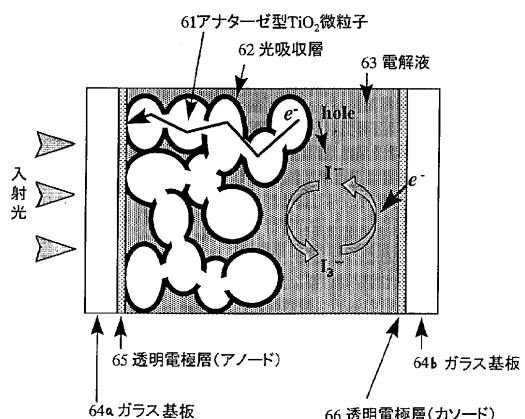
【図4】



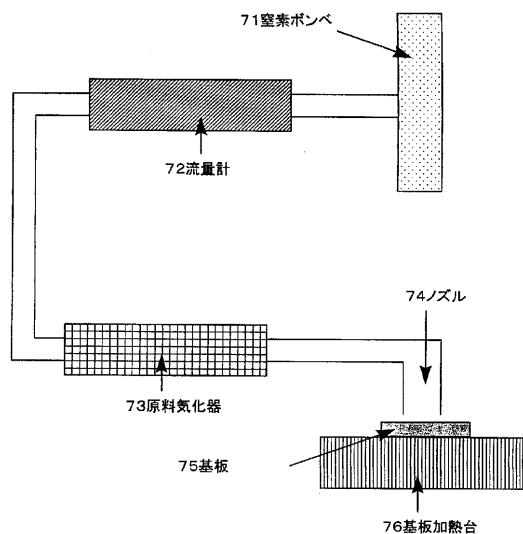
【図5】



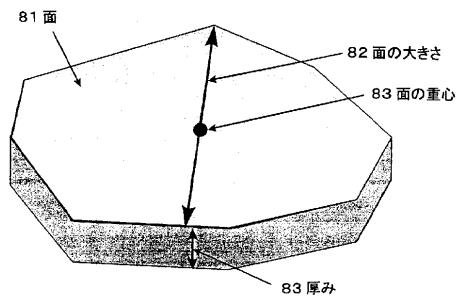
【図6】



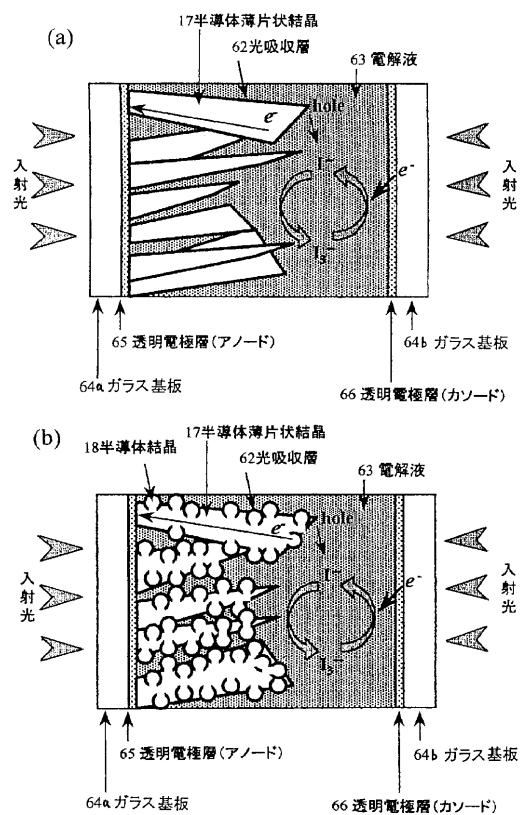
【図7】



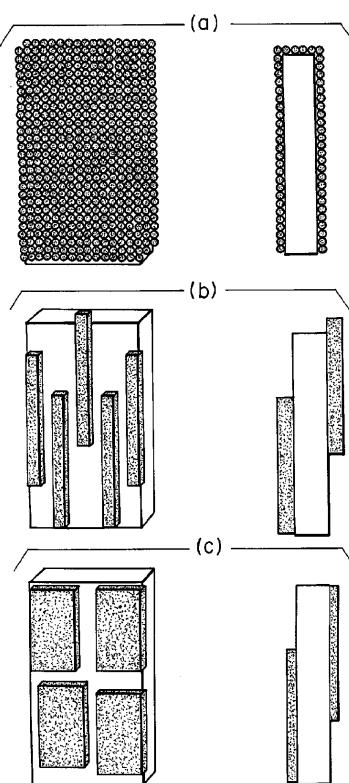
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭57-160174(JP,A)
特開平10-273396(JP,A)
特開2001-093590(JP,A)
特開2000-203998(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/04 - 31/078