

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-146625

(P2009-146625A)

(43) 公開日 平成21年7月2日(2009.7.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2007-320261 (P2007-320261)	(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都港区港南1丁目7番1号
(22) 出願日	平成19年12月12日 (2007.12.12)	(74) 代理人	100120640 弁理士 森 幸一
		(74) 代理人	100076059 弁理士 逢坂 宏
		(74) 代理人	100078145 弁理士 松村 修
		(72) 発明者	諸岡 正浩 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内
		(72) 発明者	折橋 正樹 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

最終頁に続く

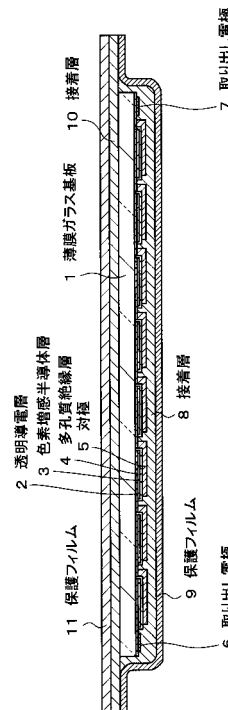
(54) 【発明の名称】 色素増感光電変換素子モジュールおよびその製造方法ならびに光電変換素子モジュールおよびその製造方法ならびに電子機器

(57) 【要約】

【課題】 軽量かつ薄型でフレキシブルに構成することができ、しかも高い発電効率を得ることができる色素増感太陽電池モジュールなどの色素増感光電変換素子モジュールおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールにおいて、支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板1を用い、かつ、色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に薄膜ガラス基板1の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルム9、11を接着する。薄膜ガラス基板1上に形成した透明導電層2上に色素増感半導体層3、多孔質絶縁層4および対極5を順次積層して色素増感光電変換素子を構成する。色素増感半導体層3および多孔質絶縁層4に電解質を含浸させる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールであって、

上記支持基材として厚さが 0.2 mm 以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されている

ことを特徴とする色素増感光電変換素子モジュール。

【請求項 2】

上記保護フィルムによって上記薄膜ガラス基板の端面の少なくとも一部が覆われていることを特徴とする請求項 1 記載の色素増感光電変換素子モジュール。 10

【請求項 3】

上記保護フィルムによって上記薄膜ガラス基板の少なくとも 1 辺以上の端面が覆われていることを特徴とする請求項 2 記載の色素増感光電変換素子モジュール。

【請求項 4】

上記薄膜ガラス基板上の複数の領域にそれぞれ透明導電層を有し、上記透明導電層上に色素増感半導体層、多孔質絶縁層および対極が順次積層されて上記色素増感光電変換素子が構成され、上記色素増感光電変換素子モジュールの上記色素増感光電変換素子側の面に上記保護フィルムが接着されて上記色素増感光電変換素子が上記保護フィルムによって覆われていることを特徴とする請求項 3 記載の色素増感光電変換素子モジュール。 20

【請求項 5】

互いに隣接する 2 つの上記色素増感光電変換素子の間の部分において、1 つの色素増感光電変換素子の上記透明導電層ともう 1 つの色素増感光電変換素子の上記対極とが互いに電氣的に接続されていることを特徴とする請求項 4 記載の色素増感光電変換素子モジュール。

【請求項 6】

少なくとも上記色素増感半導体層および上記多孔質絶縁層に電解質が含浸されていることを特徴とする請求項 5 記載の色素増感光電変換素子モジュール。

【請求項 7】

上記電解質が、イソシアネート基を少なくとも 1 つ以上有する化合物を含む電解質組成物からなることを特徴とする請求項 6 記載の色素増感光電変換素子モジュール。 30

【請求項 8】

上記対極は金属または合金からなる箔の上記多孔質絶縁層側の片面に触媒層を有するもの、または、触媒能を有する材料からなる箔からなることを特徴とする請求項 1 記載の色素増感光電変換素子モジュール。

【請求項 9】

支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールの製造方法であって、

上記支持基材として厚さが 0.2 mm 以下の薄膜ガラス基板を用い、この薄膜ガラス基板上に上記複数の色素増感光電変換素子を形成して上記色素増感光電変換素子モジュールを形成する工程と、 40

上記色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムを接着する工程とを有する

ことを特徴とする色素増感光電変換素子モジュールの製造方法。

【請求項 10】

色素増感光電変換素子モジュールを用いた電子機器において、

上記色素増感光電変換素子モジュールが、

支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールであって、

上記支持基材として厚さが 0.2 mm 以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記色 50

素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されているものである

ことを特徴とする電子機器。

【請求項 1 1】

支持基材上に複数の光電変換素子を有する光電変換素子モジュールであって、

上記支持基材として厚さが 0.2 mm 以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されている

ことを特徴とする光電変換素子モジュール。

【請求項 1 2】

支持基材上に複数の光電変換素子を有する光電変換素子モジュールの製造方法であって、

上記支持基材として厚さが 0.2 mm 以下の薄膜ガラス基板を用い、この薄膜ガラス基板上に上記複数の光電変換素子を形成して上記光電変換素子モジュールを形成する工程と

上記光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムを接着する工程とを有する

ことを特徴とする光電変換素子モジュールの製造方法。

【請求項 1 3】

光電変換素子モジュールを用いた電子機器において、

上記光電変換素子モジュールが、

支持基材上に複数の光電変換素子を有する光電変換素子モジュールであって、

上記支持基材として厚さが 0.2 mm 以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されているものである

ことを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、色素増感光電変換素子モジュールおよびその製造方法ならびに光電変換素子モジュールおよびその製造方法ならびに電子機器に関し、例えば、色素を担持した半導体微粒子からなる色素増感半導体層を用いた色素増感太陽電池モジュールおよび各種の電子機器に適用して好適なものである。

【背景技術】

【0002】

エネルギー源として石炭や石油などの化石燃料を使用する場合、その結果発生する二酸化炭素のために、地球の温暖化をもたらすと言われている。また、原子力エネルギーを使用する場合には、放射線による汚染の危険性が伴う。環境問題が取り沙汰される現在、これらのエネルギーに依存していくことは大変問題が多い。

一方、太陽光を電気エネルギーに変換する光電変換素子である太陽電池は太陽光をエネルギー源としているため、地球環境に対する影響が極めて少なく、より一層の普及が期待されている。

【0003】

太陽電池の材質としては様々なものがあるが、シリコンを用いたものが多数市販されており、これらは大別して単結晶または多結晶のシリコンを用いた結晶シリコン系太陽電池と、非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池とに分けられる。従来、太陽電池には、単結晶または多結晶のシリコン、すなわち結晶シリコンが多く用いられてきた。

しかしながら、結晶シリコン系太陽電池では、光（太陽）エネルギーを電気エネルギーに変換する性能を表す光電変換効率が、アモルファスシリコン系太陽電池に比べて高いものの、結晶成長に多くのエネルギーと時間とを要するため生産性が低く、コスト面で不利

10

20

30

40

50

であった。

【 0 0 0 4 】

また、アモルファスシリコン系太陽電池は、結晶シリコン系太陽電池と比べて光吸収性が高く、基板の選択範囲が広い、大面積化が容易であるなどの特徴があるが、光電変換効率が結晶シリコン系太陽電池より低い。さらに、アモルファスシリコン系太陽電池は、生産性は結晶シリコン系太陽電池に比べて高いが、結晶シリコン系太陽電池と同様に製造に真空プロセスが必要であり、設備面での負担は未だに大きい。

【 0 0 0 5 】

一方、太陽電池のより一層の低コスト化に向けて、シリコン系材料に代えて有機材料を用いた太陽電池が多く研究されてきた。しかしながら、この太陽電池の光電変換効率は10 %以下と非常に低く、耐久性にも問題があった。

こうした中で、色素によって増感された半導体微粒子を用いた安価な太陽電池が報告された(非特許文献1参照)。この太陽電池は、増感色素にルテニウム錯体を用いて分光増感した酸化チタン多孔質薄膜を光電極とする湿式太陽電池、すなわち電気化学光電池である。この色素増感太陽電池の利点は、安価な酸化チタンを用いることができ、増感色素の光吸収が800nmまでの幅広い可視光波長域にわたっていること、光電変換の量子効率がよく、高いエネルギー変換効率を実現できることである。また、製造に真空プロセスが必要ないため、大型の設備なども必要ない。さらに、この色素増感太陽電池は「シースルー」、「フレキシブル」、「カラフル」など、従来のシリコン系太陽電池にはない意匠性を有するため、世界的に注目されるようになってきた。

【 0 0 0 6 】

近年、色素増感太陽電池モジュールを開発する動きが活発化してきている。この色素増感太陽電池モジュールの中でも特に、支持基材としてプラスチック基板を用いたフレキシブル太陽電池モジュールの開発が活発に行われている。

【非特許文献1】Nature,353,p.737-740,1991

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、一般的な色素増感太陽電池モジュールの製造工程においては、色素増感半導体層に用いられる多孔質半導体層の形成のための焼成処理が必要であるが、上述のように支持基材としてプラスチック基板を用いた場合は、プラスチック基板の耐熱温度(ガラス転移温度)の関係で、焼成時の加熱温度を150程度までしか上げることができない。このため、得られる多孔質半導体層の結晶性や粒子間の結合状態が悪く、そのような状態では電子伝導性が低いことから、プラスチック基板を用いた色素増感太陽電池モジュールの発電効率はガラス基板を用いたものに対して半分以下と低くなってしまっているのが現状であった。

【 0 0 0 8 】

そこで、この発明が解決しようとする課題は、軽量かつ薄型でフレキシブルに構成することができ、しかも高い発電効率を得ることができる色素増感太陽電池モジュールなどの色素増感光電変換素子モジュールおよびその製造方法ならびに上記の優れた色素増感光電変換素子モジュールを用いた電子機器を提供することである。

この発明が解決しようとする課題は、より一般的には、軽量かつ薄型でフレキシブルに構成することができ、しかも高い発電効率を得ることができる、色素増感太陽電池モジュールやシリコン系太陽電池モジュールなどを含む各種の太陽電池モジュールなどの光電変換素子モジュールおよびその製造方法ならびに上記の優れた光電変換素子モジュールを用いた電子機器を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するために、第1の発明は、

支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールで

10

20

30

40

50

あって、

上記支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されている

ことを特徴とするものである。

【0010】

この第1の発明においては、支持基材として薄膜ガラス基板を用いていることにより、色素増感半導体層に用いる多孔質半導体層の形成時に例えば500程度の高い温度で焼成処理を行うことが可能になるため、多孔質半導体層の結晶性や粒子の結合状態が良好となり、高い電子伝導性を得ることができることから、高い発電効率を得ることができる。また、厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板は、プラスチック基板と同様に、容易に曲げることができてフレキシブルであるだけでなく、軽量である。薄膜ガラス基板は、厚さが小さいほど曲がりやすくなり、軽量化にも繋がるが、厚さが小さくなりすぎると機械的強度が低下しすぎるため、これらの観点から好ましい厚さが存在し、具体的には、0.01~0.2mmが好ましい。この厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板は、より厚いガラス基板を研磨によって薄くすることにより作製してもよいし、最初からこの厚さに作製された薄膜ガラス基板を用いてもよい。この薄膜ガラス基板の材質は特に制限されず、従来公知の各種のものを用いることができ、これらの中から適宜選択される。この薄膜ガラス基板は、必要に応じて、強化ガラス化することにより機械的強度を増すことも可能である。

10

20

【0011】

一方、厚さが0.2mm以下と薄い薄膜ガラス基板は、表面や端面に微小なクラックや傷などが存在すると、容易に割れが発生する場合がある。すなわち、薄膜ガラス基板の機械的強度は、この薄膜ガラス基板の表面や端面の平滑性に依存しているといっても過言ではない。そこで、薄膜ガラス基板の割れを防止し、ひいては色素増感光電変換素子モジュールの破壊を防止するために、色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面、望ましくは両面にこの薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムを接着している。色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面の全面をこの保護フィルムによって覆うことにより、この色素増感光電変換素子モジュールの曲げに対する機械的強度の大幅な向上を図ることができ、薄膜ガラス基板の割れを飛躍的に減少させることが可能となり、ひいては色素増感光電変換素子モジュールの破壊を防止することが可能となる。曲げに対する色素増感光電変換素子モジュールの機械的強度のより一層の向上を図るために、この保護フィルムによって薄膜ガラス基板の端面の少なくとも一部、好適には可能な限り多くの部分を覆うことが望ましい。このため、色素増感光電変換素子モジュールの一方の面にだけ保護フィルムを接着する場合には、この保護フィルムを折り返すなどして薄膜ガラス基板の端面を覆うことが好ましく、色素増感光電変換素子モジュールの両面に保護フィルムを接着する場合には、これらの保護フィルム同士を薄膜ガラス基板からはみ出した部分で接合し、薄膜ガラス基板の端面を覆うことが好ましい。薄膜ガラス基板の端面の保護はこの薄膜ガラス基板の外周全体に対して行うことが好ましいが、薄膜ガラス基板が多角形であり、曲がる辺が1辺以上決まっている場合には、少なくともこの1辺以上の端面を覆うようにすることが望ましい。色素増感光電変換素子モジュールの光入射側の面に接着する保護フィルムおよび接着剤としては透明なものを用いる。

30

40

【0012】

この色素増感光電変換素子モジュールにおいては、典型的には、薄膜ガラス基板上の複数の領域にそれぞれ透明導電層を有し、この透明導電層上に色素増感半導体層、多孔質絶縁層および対極が順次積層されて色素増感光電変換素子が構成され、色素増感光電変換素子モジュールの色素増感光電変換素子側の面に保護フィルムが接着されて色素増感光電変換素子がこの保護フィルムによって覆われている。薄膜ガラス基板上の複数の色素増感光電変換素子を互いに電氣的に直列に接続する場合には、互いに隣接する2つの色素増感光電変換素子の間の部分において、1つの色素増感光電変換素子の透明導電層ともう1つの

50

色素増感光電変換素子の対極とを互いに電氣的に接続する。少なくとも色素増感半導体層および多孔質絶縁層、典型的には、色素増感半導体層および多孔質絶縁層に加えて対極にも電解質が含浸される。薄膜ガラス基板上の複数の領域に形成する透明導電層は、色素増感半導体層、多孔質絶縁層および対極を積層する前にパターンングしてもよいし、これらの色素増感半導体層、多孔質絶縁層および対極を積層した後にパターンングしてもよい。このパターンングは、従来公知の各種のエッチング法、レーザスクライブ、物理的な研磨加工などによって行うことができる。

【0013】

薄膜ガラス基板上に形成する透明導電層の表面抵抗（シート抵抗）は、低いほど好ましい。具体的には、透明導電層の表面抵抗は500 / 以下が好ましく、100 / がさらに好ましい。この透明導電層の材料としては公知のものを使用可能であり、具体的には、インジウム - スズ複合酸化物（ITO）、フッ素ドーブSnO₂（FTO）、アンチモンドーブSnO₂（ATO）、SnO₂、ZnO、インジウム - 亜鉛複合酸化物（IZO）などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらを2種類以上組み合わせることもできる。また、この薄膜ガラス基板上に透明導電層を形成した透明導電性基板の表面抵抗を低減し、集電効率を向上させる目的で、この薄膜ガラス基板上に導電性の高い金属などやカーボンなどの導電材料からなる配線を別途設けてもよい。この配線に用いる導電材料に特に制限はないが、耐食性、耐酸化性が高く、導電材料自体の漏れ電流が低いことが望ましい。

10

【0014】

色素増感半導体層は、典型的には、色素を担持した半導体微粒子からなる多孔質半導体層である。半導体微粒子の材料としては、シリコンに代表される元素半導体のほかに、各種の化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する化合物などを使用することができる。これらの半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアーとなり、アノード電流を与えるn型半導体であることが好ましい。これらの半導体は、具体的に例示すると、TiO₂、ZnO、WO₃、Nb₂O₅、TiSrO₃、SnO₂などであり、これらの中でもアナターゼ型のTiO₂が特に好ましい。半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、また、これらを2種類以上混合して用いることもできる。さらに、半導体微粒子は粒子状、チューブ状、棒状など必要に応じて様々な形態を取ることが可能である。

20

【0015】

半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で1~200nmが好ましく、特に好ましくは5~100nmである。また、この平均粒径の半導体微粒子にこの平均粒径より大きい平均粒径の半導体微粒子を混合し、平均粒径の大きい半導体微粒子により入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、別途混合する半導体微粒子の平均粒径は20~500nmであることが好ましい。

30

【0016】

半導体微粒子からなる半導体層の作製方法に特に制限はないが、物性、利便性、製造コストなどを考慮した場合には湿式製膜法が好ましく、半導体微粒子の粉末あるいはゾルを水や有機溶媒などの溶媒に均一分散したペーストを調製し、透明導電性基板の上に塗布する方法が好ましい。塗布は、その方法に特に制限はなく、公知の方法に従って行うことができ、例えば、ディップ法、スプレー法、ワイヤーバー法、スピコート法、ローラーコート法、ブレードコート法、グラビアコート法、また、湿式印刷方法としては、例えば、凸版、オフセット、グラビア、凹版、ゴム版、スクリーン印刷など様々な方法により行うことができる。半導体微粒子の材料として結晶酸化チタンを用いる場合、その結晶型はアナターゼ型が光触媒活性の点から好ましい。アナターゼ型酸化チタンは市販の粉末、ゾル、スラリーでもよいし、あるいは、酸化チタンアルコキシドを加水分解するなどの公知の方法によって所定の粒径のものを作ってもよい。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、塗布液調製時に乳鉢やボールミルや超音波分散装置などを使用して粒子の分散を行うことが好ましい。このとき、二次凝集が解かれた粒子が再度凝集するのを防ぐため、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などを添

40

50

加することができる。また、増粘の目的でポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、セルロース系の増粘剤など、各種の増粘剤を添加することもできる。

【0017】

半導体微粒子からなる半導体層、言い換えると半導体微粒子層は多くの増感色素を吸着することができるように、表面積の大きいものが好ましい。このため、半導体微粒子層を支持体上に塗設した状態での表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましい。この上限に特に制限はないが、通常1000倍程度である。半導体微粒子層は一般に、その厚さが増大するほど単位投影面積当たりの担持色素量が増えるため光の捕獲率が高くなるが、注入した電子の拡散距離が増すため電荷再結合によるロスも大きくなる。従って、半導体微粒子層には好ましい厚さが存在するが、その厚さは一般的には0.1~100 μm であり、1~50 μm であることがより好ましく、3~30 μm であることが特に好ましい。半導体微粒子層は支持体に塗布した後に粒子同士を電子的にコンタクトさせ、膜強度の向上や基板との密着性を向上させるために、焼成することが好ましい。焼成温度の範囲に特に制限はないが、温度を上げ過ぎると基板の抵抗が高くなってしまい、溶融することもあるため、通常は40~700であり、より好ましくは40~650である。また、焼成時間も特に制限はないが、通常は10分~10時間程度である。焼成後、半導体微粒子層の表面積を増大させたり、半導体微粒子間のネッキングを高めたりする目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学めっきや三塩化チタン水溶液を用いたネッキング処理や直径10nm以下の半導体超微粒子ゾルのディップ処理などを行ってもよい。

10

20

【0018】

半導体層に担持させる色素としては、増感作用を示すものであれば特に制限はないが、例えば、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシンなどのキサンテン系色素、メロシアニン、キノシアニン、クリプトシアニンなどのシアニン系色素、フェノサフラニン、カプリブルー、チオシン、メチレンブルーなどの塩基性染料、クロロフィル、亜鉛ポルフィリン、マグネシウムポルフィリンなどのポルフィリン系化合物が挙げられ、その他のものとしてはアゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、Ruピリジン錯化合物、Ruターピリジン錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノ系色素、スクアリウムなどが挙げられる。これらの中でも、Ruピリジン錯化合物は量子収率が高く特に好ましい。ただし、増感色素はこれらのもに限定されるものではなく、また、これらの増感色素を2種類以上混合して用いてもよい。

30

【0019】

色素の半導体層への吸着方法に特に制限はないが、上記の増感色素を例えばアルコール類、ニトリル類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、エーテル類、ジメチルスルホキシド、アミド類、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類、炭酸エステル類、ケトン類、炭化水素、水などの溶媒に溶解させ、これに半導体層を浸漬させたり、色素溶液を半導体層上に塗布したりすることができる。また、酸性度の高い色素を用いる場合には、色素分子同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸などを添加してもよい。

増感色素を吸着させた後に、過剰に吸着した増感色素の除去を促進する目的で、アミン類を用いて半導体電極の表面を処理してもよい。アミン類の例としてはピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンなどが挙げられ、これらが液体の場合はそのまま用いてもよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

40

【0020】

多孔質絶縁層の材料は導電性を持たない材料であれば特に制限はないが、特にZr、Al、Ti、Si、Zn、WおよびNbからなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を含む酸化物、中でもジルコニア、アルミナ、チタニア、シリカなどを用いるのが望ましく、典型的にはこの酸化物の微粒子を用いる。この多孔質絶縁層の空孔率は10%以上であることが好ましい。空孔率の上限に制限はないが、この多孔質絶縁層の物理的強度の観点から、通常は10~80%程度が好ましい。空孔率が10%以下であると、電解質の拡

50

散に影響を及ぼし、色素増感光電変換素子モジュールの特性を著しく低下させてしまう。また、この多孔質絶縁層の細孔径は1～1000nmが好ましい。細孔径が1nm未満であると、電解質の拡散や色素の含浸に影響を及ぼし、色素増感光電変換素子モジュールの特性を低下させてしまう。さらに、細孔径が1000nmより大きいと多孔質絶縁層中对極の触媒粒子が侵入するためショートする恐れが生じる。この多孔質絶縁層の製造方法に制限はないが、上記酸化物粒子の焼結体であることが好ましい。

【0021】

対極の材料に特に制限はなく、触媒活性を有する物質自体が導電性を有していればそのまま用いることが可能であり、触媒自体が導電性を有しない場合には導電性物質と触媒活性を有する物質とを組み合わせ使用することも可能である。対極は、具体的には、例えば、Pt、Ru、IrおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種以上の元素を含むことが好ましく、中でもPtまたはCを含むことが好ましく、取り分けCを含む材料であるカーボンブラックが安価であるため好ましい。

10

【0022】

対極は、金属または合金からなる箔の多孔質絶縁層側の片面に触媒層を有するもの、または、触媒能を有する材料からなる箔により構成してもよい。このようにすることにより対極を薄く構成することができるため、色素増感光電変換素子モジュールの薄型化および軽量化が可能である。また、対極を構成する金属または合金からなる箔の材料および触媒能を有する材料は選択の幅が広く、対極の材料面での制約がない。さらに、色素増感半導体層と対極とは多孔質絶縁層で隔てられているため、色素増感半導体層の色素が対極に吸着するのを防止することができ、特性の劣化が生じない。この対極を構成する金属または合金からなる箔は、Ti、Ni、Cr、Fe、Nb、Ta、W、CoおよびZrからなる群より選ばれた少なくとも一種以上の元素を含む金属または合金からなる箔を用いるのが好ましい。この金属または合金からなる箔の多孔質絶縁層側の片面に設ける触媒層、または、触媒能を有する材料は、Pt、Ru、IrおよびCからなる群より選ばれた少なくとも一種以上の元素を含むことが好ましい。色素増感光電変換素子モジュールの薄型化の観点からは、対極の厚さ、すなわち金属または合金からなる箔と触媒層との厚さの合計または触媒能を有する材料からなる箔の厚さは0.1mm以下であることが好ましい。金属または合金からなる箔の上に触媒層を担持させるには、触媒または触媒の前駆体を含む溶液を湿式コートする方法や、スパッタリング法、真空蒸着法、化学気相成長(CVD)法などの乾式法などを用いることができる。この場合、対極と透明導電層とは、互いに直接接合してもよいし、導電材料を介して接合してもよい。後者の場合、具体的には、対極と透明導電層とを例えば導電性接着剤または融点が300以下の低融点金属または合金によって互いに接合する。導電性接着剤としては、市販の銀、カーボン、ニッケル、銅ペーストなどを使用可能であるほか、異方導電性接着剤やフィルム状のものも使用可能である。また、透明導電層に接合可能なInやIn-Sn系はんだなどの各種の低融点金属または合金も使用可能である。また、対極と透明導電層との接合部が電解質と直接接触する場合には、接合部を樹脂などで保護して電解質との接触を防止するようにしてもよい。

20

30

【0023】

保護フィルムの材質は樹脂系であれば特に限定されないが、好適には、高いガスバリア性を有する材料が用いられ、具体的には、例えば、酸素透過度が100(cc/m²/day/atm)以下、水蒸気透過度が100(g/m²/day)以下であるものが用いられる。この保護フィルムとしては、例えば、食品の外装フィルムなどに代表されるガスバリア性フィルムが用いられ、好適には、アルミニウム、シリカおよびアルミナからなる群より選ばれた少なくとも一種以上のガスバリア性材料が積層されたガスバリア性フィルムなどが用いられる。この保護フィルムは、好適には、適切な接着剤を用いて、減圧下または不活性ガス雰囲気中でシールされる。このような保護フィルムを色素増感光電変換素子モジュールの色素増感光電変換素子側の面や薄膜ガラス基板の裏面側に設けることにより、色素増感光電変換素子モジュールの内部に外部から酸素などのガスや水蒸気などが浸透するのを防止することができるので、光電変換効率などの特性の劣化を抑えることがで

40

50

き、色素増感光電変換素子モジュールの耐久性の向上を図ることができる。保護フィルムの接着に用いる接着層の材質は特に限定されないが、ガスバリア性が高く、化学的に不活性で電氣的に絶縁性の材料を用いることが好ましく、具体的には、樹脂、ガラスフリットなど、より具体的には、例えば、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、アクリル樹脂などの各種の紫外線（UV）硬化型樹脂、各種の熱硬化型樹脂、ホットメルト樹脂、低融点ガラスフリットなどを用いることができる。この接着層は保護フィルムと一体化されていることが好ましいが、これに限定されるものではない。

【0024】

電解質は、ヨウ素（ I_2 ）と金属ヨウ化物もしくは有機ヨウ化物との組み合わせ、臭素（ Br_2 ）と金属臭化物あるいは有機臭化物との組み合わせのほか、フェロシアン酸塩／フェリシアン酸塩やフェロセン／フェリニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオール／アルキルジスルフィドなどのイオウ化合物、ピオロゲン色素、ヒドロキノ／キノなどを用いることができる。上記金属化合物のカチオンとしてはLi、Na、K、Mg、Ca、Csなど、上記有機化合物のカチオンとしてはテトラアルキルアンモニウム類、ピリジニウム類、イミダゾリウム類などの4級アンモニウム化合物が好ましいが、これらに限定されるものではなく、また、これらを2種類以上混合して用いることもできる。この中でも、 I_2 とLiI、NaIやイミダゾリウムヨウ化物などの4級アンモニウム化合物とを組み合わせた電解質が好ましい。電解質塩の濃度は溶媒に対して0.05～5Mが好ましく、さらに好ましくは0.2～3Mである。 I_2 や Br_2 の濃度は0.0005～1Mが好ましく、さらに好ましくは0.001～0.3Mである。また、開放電圧を向上させる目的で4-tert-ブチルピリジンに代表されるアミン系化合物からなる添加剤を加えてもよい。

10

20

【0025】

上記電解質組成物を構成する溶媒として水、アルコール類、エーテル類、エステル類、炭酸エステル類、ラクトン類、カルボン酸エステル類、リン酸トリエステル類、複素環化合物類、ニトリル類、ケトン類、アミド類、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素、ジメチルスルホキシド、スルフォラン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジン、3-メチルオキサゾリジン、炭化水素などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらを2種類以上混合して用いることもできる。さらに、溶媒としてテトラアルキル系、ピリジニウム系、イミダゾリウム系4級アンモニウム塩のイオン液体を用いることも可能である。

30

【0026】

色素増感光電変換素子の漏液、電解質の揮発を低減する目的で、上記電解質組成物へゲル化剤、ポリマー、架橋モノマーなどを溶解させるほか、無機セラミック粒子を分散させてゲル状電解質として使用することも可能である。ゲルマトリクスと電解質組成物との比率は、電解質組成物が多ければイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下し、逆に電解質組成物が少なすぎると機械的強度は大きいイオン導電率は低下するため、電解質組成物はゲル状電解質の50～99wt%が望ましく、80～97wt%がより好ましい。また、上記電解質と可塑剤とをポリマーに溶解させ、可塑剤を揮発除去することで全固体型の色素増感光電変換素子モジュールを実現することも可能である。

40

【0027】

色素増感光電変換素子モジュールの製造方法は特に限定されないが、各層の厚さ、生産性、パターン精度などを考慮すると、色素を吸着させる前の半導体層、多孔質絶縁層、対極および接着層、さらには対極が触媒層を有するものである場合にはこの触媒層は全てスクリーン印刷やスプレー塗布などの湿式塗布法によって形成するのが好ましく、特にスクリーン印刷によって形成するのが好ましい。色素を吸着させる前の半導体層および多孔質絶縁層は、それぞれの層を構成する粒子を含むペーストの塗布、焼成によって形成するのが好ましい。それぞれの空孔率はペーストのバインダー成分と粒子の比によって決められる。対極も同様にペーストの塗布、焼成によって形成するのが好ましいが、対極への色素吸着が特性に影響する場合は、半導体層および多孔質絶縁層まで形成した段階で半導体層

50

に色素を吸着させ、その後、多孔質絶縁層上に対極を形成してもよい。金属または合金からなる箔の多孔質絶縁層側の片面に触媒層を有するものにより対極を構成する場合には、この金属または合金からなる箔上の触媒層を多孔質絶縁層側へ向け、隣の色素増感光電変換素子の透明導電層と接合する。電解質を各色素増感光電変換素子の色素増感半導体層や多孔質絶縁層などに含浸させるための電解質の充填は、例えば、ディスペンサーや印刷、インクジェットなどの方法を用いて行うことができる。ただし、複数の色素増感光電変換素子が直列に接続された色素増感光電変換素子モジュールでは、電解質が流れ出すことによって色素増感光電変換素子間がショートするため、各色素増感光電変換素子の色素増感半導体層や多孔質絶縁層などに含浸させる量以上の量の電解質を添加することは好ましくない。

10

【0028】

色素増感光電変換素子モジュールはその用途に応じて様々な形状で作製することが可能であり、その形状は特に限定されない。

色素増感光電変換素子モジュールは、最も典型的には、色素増感太陽電池モジュールとして構成される。ただし、色素増感光電変換素子モジュールは、色素増感太陽電池モジュール以外のもの、例えば色素増感光センサーなどであってもよい。

【0029】

第2の発明は、

支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールの製造方法であって、

20

上記支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板を用い、この薄膜ガラス基板上に上記複数の色素増感光電変換素子を形成して上記色素増感光電変換素子モジュールを形成する工程と、

上記色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムを接着する工程とを有する

ことを特徴とするものである。

【0030】

この色素増感光電変換素子モジュールの製造方法においては、典型的には、透明導電層上に色素増感半導体層、多孔質絶縁層および対極を順次積層して色素増感光電変換素子を形成する際に、互いに隣接する2つの色素増感光電変換素子の間の部分において1つの色素増感光電変換素子の透明導電層ともう1つの色素増感光電変換素子の対極とを互いに電氣的に接続する。

30

第2の発明においては、上記以外のことは、その性質に反しない限り、第1の発明に関連して説明したことが成立する。

【0031】

第3の発明は、

色素増感光電変換素子モジュールを用いた電子機器において、

上記色素増感光電変換素子モジュールが、

支持基材上に複数の色素増感光電変換素子を有する色素増感光電変換素子モジュールであって、

40

上記支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記色素増感光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されているものである

ことを特徴とするものである。

【0032】

電子機器は、基本的にはどのようなものであってもよく、携帯型のものと据え置き型のものとの双方を含むが、具体例を挙げると、携帯電話、モバイル機器、ロボット、パーソナルコンピュータ、車載機器、各種家庭電気製品などである。この場合、色素増感光電変換素子モジュールは、例えばこれらの電子機器の電源として用いられる色素増感太陽電池モジュールである。

50

第3の発明においては、上記以外のことは、その性質に反しない限り、第1の発明に関連して説明したことが成立する。

【0033】

第4の発明は、

支持基材上に複数の光電変換素子を有する光電変換素子モジュールであって、
上記支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されている
ことを特徴とするものである。

【0034】

第5の発明は、

支持基材上に複数の光電変換素子を有する光電変換素子モジュールの製造方法であって、
、
上記支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板を用い、この薄膜ガラス基板上に上記複数の光電変換素子を形成して上記光電変換素子モジュールを形成する工程と
、
上記光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムを接着する工程とを有する
ことを特徴とするものである。

【0035】

第6の発明は、

光電変換素子モジュールを用いた電子機器において、
上記光電変換素子モジュールが、
支持基材上に複数の光電変換素子を有する光電変換素子モジュールであって、
上記支持基材として厚さが0.2mm以下の薄膜ガラス基板が用いられ、かつ、上記光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に上記薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムが接着されているものである
ことを特徴とするものである。

【0036】

第4～第6の発明において、光電変換素子には、色素増感太陽電池などの色素増感光電変換素子だけでなく、シリコン系太陽電池などの従来公知の光電変換素子も含まれる。

第4～第6の発明においては、上記以外のことは、その性質に反しない限り、第1～第3の発明に関連して説明したことが成立する。

【0037】

上述のように構成されたこの発明においては、支持基材として用いられる厚さが0.2mm以下と薄い薄膜ガラス基板はフレキシブルかつ軽量である。また、色素増感光電変換素子モジュールまたは光電変換素子モジュールの少なくとも一方の面に接着された、薄膜ガラス基板の大きさ以上の大きさを有する樹脂系の保護フィルムにより、色素増感光電変換素子モジュールまたは光電変換素子モジュールの機械的強度の向上を図ることができる。加えて、この薄膜ガラス基板は500程度の温度での加熱にも耐えられる。このため、色素増感光電変換素子では、色素増感半導体層に用いる多孔質半導体層の形成時に例えば500程度の高い温度で焼成処理を行うことが可能になるため、多孔質半導体層の結晶性や粒子の結合状態が良好となり、高い電子伝導性を得ることができ、高い発電効率を得ることができる。また、シリコン系光電変換素子では、シリコン膜の成膜や熱処理などのプロセスを500程度までの高い温度で行うことができるため、良質のシリコン膜を得ることができ、高い発電効率を得ることができる。

【発明の効果】

【0038】

この発明によれば、軽量かつ薄型でフレキシブルに構成することができ、しかも高い発電効率を得ることができる色素増感光電変換素子モジュールまたは光電変換素子モジュール

10

20

30

40

50

ルを実現することができる。そして、この優れた色素増感光電変換素子モジュールまたは光電変換素子モジュールを用いて高性能の電子機器を実現することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、この発明の実施形態について図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施形態においては、同一または対応する部分には同一の符号を付す。

図1～図3は、この発明の第1の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールを示す。ここで、図1はこの色素増感光電変換素子モジュールの断面図、図2はこの色素増感光電変換素子モジュールの要部断面図、図3はこの色素増感光電変換素子モジュールの平面図である。図1は図3のX-X線に沿っての断面図に相当し、図2は図3のX-X線に沿っての一部拡大断面図に相当する。

10

【0040】

図1～図3に示すように、この色素増感光電変換素子モジュールにおいては、絶縁性及び透明な薄膜ガラス基板1上にストライプ状の透明導電層2が複数、互いに平行に設けられている。この薄膜ガラス基板1の厚さは0.2mm以下、好適には0.01～0.2mmとする。各透明導電層2上には、それぞれ透明導電層2と同一方向に延在するストライプ状の色素増感半導体層3、多孔質絶縁層4および対極5が順次積層されて色素増感光電変換素子が構成されている。少なくとも色素増感半導体層3および多孔質絶縁層4の全体、典型的にはこれらの色素増感半導体層3および多孔質絶縁層4と対極5との全体に電解質が含浸されている。この場合、色素増感半導体層3の幅は透明導電層2よりも小さく、透明導電層2の長手方向の1辺に隣接する部分が露出している。多孔質絶縁層4の幅は色素増感半導体層3の幅よりも大きく、色素増感半導体層3の全体を覆うように設けられている。多孔質絶縁層4の一端は色素増感半導体層3の一方の側面に沿って延在して薄膜ガラス基板1と接しており、他端は色素増感半導体層3の他方の側面に沿って延在して透明導電層2と接している。また、1つの色素増感光電変換素子の対極5の一端は隣接する色素増感光電変換素子の透明導電層2と接合されている。これによって、複数の色素増感光電変換素子が互いに電氣的に直列に接続されている。図1および図3においては、8個の色素増感光電変換素子が直列に接続されている場合が図示されているが、直列に接続する色素増感光電変換素子の数は必要に応じて選ばれ、8個に限定されないことは言うまでもない。これらの直列に接続された複数の色素増感光電変換素子の一端の色素増感光電変換素子が形成されている透明導電層2には取り出し電極6が接続されており、他端の色素増感光電変換素子が形成されている透明導電層2に隣接して形成され、この色素増感光電変換素子の対極5の一端が接続された透明導電層2には取り出し電極7が接続されている。各色素増感光電変換素子の間の対極5と多孔質絶縁層4との間の部分および対極5の全面に接着層8が設けられており、この接着層8の全面に薄膜ガラス基板1の大きさよりも大きい樹脂系の保護フィルム9が接着されている。一方、薄膜ガラス基板1の裏面の全体に接着層10が設けられており、この接着層10の全面に薄膜ガラス基板1の大きさよりも大きい樹脂系の保護フィルム11が接着されている。そして、保護フィルム9と保護フィルム11とは薄膜ガラス基板1からはみ出した部分で互いに接合されており、これによって薄膜ガラス基板1の端面も保護フィルム9によって覆われている。光入射面側に接着された保護フィルム11および接着層10としては透明なものが用いられるが、保護フィルム9および接着層8としては透明なものを用いてもよいし、そうでなくともよい。図4に多孔質絶縁層4、対極5および接着層8の一部分(図3の一点鎖線で囲んだ部分)を拡大した平面図を示す。

20

30

40

【0041】

色素増感半導体層3としては、半導体微粒子層または多孔質半導体層に色素を担持させたものが用いられる。保護フィルム9、11の少なくとも一方には、好適には、ガスバリア材料からなる樹脂系のフィルムが用いられ、例えば、酸素透過度が100(cc/m²/day/atm)以下、水蒸気透過度が100(g/m²/day)以下であるものが用いられる。また、光入射側の保護フィルム11としては、好適には、反射による入射光

50

の光量の損失を抑えるために、無反射（AR）フィルムが用いられる。

薄膜ガラス基板 1、透明導電層 2、色素増感半導体層 3、多孔質絶縁層 4、対極 5 および接着層 8、10 は、すでに挙げたものの中から、必要に応じて選択されたものを用いることができる。

【0042】

次に、この色素増感光電変換素子モジュールの製造方法について説明する。

まず、図 5 A に示すように、薄膜ガラス基板 1 を用意し、この薄膜ガラス基板 1 の全面に透明導電層 2 を形成した後、この透明導電層 2 をエッチングによりストライプ状にパターンニングする。ここで、薄膜ガラス基板 1 として、最初から厚さが 0.2 mm 以下のものを用いてもよいし、厚さが 0.2 mm より大きいものを用いてもよい。後者の場合には、後に薄膜ガラス基板 1 を研磨などにより薄くして 0.2 mm 以下の厚さとする。次に、各透明導電層 2 上に、半導体微粒子が分散されたペーストを所定のギャップに塗布する。次に、薄膜ガラス基板 1 を所定温度に加熱して半導体微粒子を焼結し、半導体微粒子焼結体からなる多孔質半導体層を形成する。

10

【0043】

次に、全面に多孔質絶縁層 4 を形成した後、この多孔質絶縁層 4 をエッチングによりストライプ状にパターンニングする。次に、この多孔質絶縁層 4 の全面に対極 5 を形成し、この対極 5 の一端を各透明導電層 2 と接合する。

次に、半導体微粒子焼結体からなる多孔質半導体層、多孔質絶縁層 4 および対極 5 が形成された薄膜ガラス基板 1 を色素溶液に浸漬するなどして多孔質半導体層を構成する半導体微粒子に増感用の色素を担持させ、色素増感半導体層 3 を形成する。

20

次に、対極 5 側の表面に電解質を塗布し、この電解質を少なくとも色素増感半導体層 3 および多孔質絶縁層 4 の全体、典型的にはこれらの色素増感半導体層 3 および多孔質絶縁層 4 と対極 5 との全体に含浸させる。

【0044】

次に、一端の色素増感光電変換素子が形成された透明導電層 2 および他端の色素増感光電変換素子が形成された透明導電層 2 に隣接して形成された透明導電層 2 にそれぞれ取り出し電極 6、7 を接合する。

次に、図 5 B に示すように、対極 5 側の表面に接着層 8 を介して保護フィルム 9 を接着する。

30

次に、薄膜ガラス基板 1 として厚さが 0.2 mm より大きいものを用いる場合には、薄膜ガラス基板 1 を研磨などにより薄くして厚さを 0.2 mm 以下にする。

この後、薄膜ガラス基板 1 の裏面に接着層 10 を介して保護フィルム 11 を接着し、薄膜ガラス基板 1 からはみ出した部分でこの保護フィルム 11 と保護フィルム 9 とを接合し、薄膜ガラス基板 1 の端面を保護フィルム 9 により覆う。

以上のようにして、図 1 ~ 図 3 に示す色素増感光電変換素子モジュールが製造される。

【0045】

次に、この色素増感光電変換素子モジュールの動作について説明する。

薄膜ガラス基板 1 側からこの薄膜ガラス基板 1 を透過して入射した光は、色素増感半導体層 3 の色素を励起して電子を発生する。この電子は、速やかに色素から色素増感半導体層 3 の半導体微粒子に渡される。一方、電子を失った色素は、色素増感半導体層 3 および多孔質絶縁層 4 の全体に含浸された電解質のイオンから電子を受け取り、電子を渡した分子は再び対極 5 の表面で電子を受け取る。この一連の反応により、色素増感半導体層 3 と電氣的に接続された透明導電層 2 と対極 5 との間に起電力が発生する。こうして光電変換が行われる。この場合、直列接続された複数の色素増感光電変換素子の一端の色素増感光電変換素子の透明導電層 2 に接続された取り出し電極 6 と他端の色素増感光電変換素子の透明導電層 2 に接続された取り出し電極 7 との間に各色素増感光電変換素子の起電力の合計の起電力が発生する。

40

【0046】

この第 1 の実施形態によれば、支持基材として厚さが 0.2 mm 以下、好適には 0.0

50

1 ~ 0.2 mmの薄膜ガラス基板1が用いられ、色素増感光電変換素子側の全面および薄膜ガラス基板1の端面が保護フィルム9により覆われ、薄膜ガラス基板1の裏面の全体が保護フィルム11により覆われているので、色素増感光電変換素子モジュールを軽量かつ薄型でフレキシブルに構成することができ、色素増感光電変換素子モジュールの機械的強度も十分に確保することができる。また、支持基材として薄膜ガラス基板1が用いられているので、色素増感半導体層3に用いられる多孔質半導体層の形成時の焼成処理を500程度の温度で行うことができ、それによって多孔質半導体層の結晶性や粒子の結合状態を良好にすることができ、電子伝導性を良好にすることができる。このため、色素増感光電変換素子モジュールの発電効率を高くすることができる。さらに、保護フィルム9、11としてガスバリア材料からなるフィルムを用いることにより、外部から酸素などのガスや水蒸気などがモジュール内部に浸透するのを防止することができ、光電変換効率などの特性の劣化を防止することができる。このため、長期間優れた特性を維持することができる耐久性の高い色素増感光電変換素子モジュールを実現することができる。また、色素増感半導体層3と対極5とは多孔質絶縁層4で隔てられているため、色素増感半導体層3の色素が対極5に吸着するのを防止することができ、特性の劣化が生じないことから、Z型構造の色素増感太陽電池モジュールと同等の発電性能を有する色素増感光電変換素子モジュールを実現することができる。

10

【0047】

色素増感光電変換素子モジュールの実施例について説明する。

実施例1

20

大きさが60 mm × 46 mmで厚さが4 mmのガラス基板上にFTO膜が形成された日本板硝子製アモルファス太陽電池用FTOガラス基板(シート抵抗10 /)を用意し、このFTO膜をエッチングによりパターンニングして、間に0.5 mm幅の隙間が形成されるように9本のストライプ状のパターンを形成した。その後、アセトン、アルコール、アルカリ系洗浄液、超純水を順に用いて超音波洗浄を行い、十分に乾燥させた。

このFTOガラス基板上の9本のFTO膜のうちの末端の1本を除いた8本のFTO膜上にSolaronix製酸化チタンペーストを幅5 mm、長さ40 mmのストライプ状で8本(総面積16 cm²)、スクリーン印刷機で塗布した。ペーストはガラス基板側より透明なTi-Nanoxide TSPペーストを厚さ7 μm、散乱粒子を含むTi-Nanoxide DSPを厚さ13 μm順次積層させ、合計20 μmの厚さの多孔質TiO₂膜を得た。この多孔質TiO₂膜を500で30分間電気炉で焼成し、放冷後、0.1 mol/LのTiCl₄水溶液中に浸漬させ、70で30分間保持し、十分に純水およびエタノールで洗浄し、乾燥後、再び500で30分間電気炉で焼成した。こうしてTiO₂焼結体を作製した。

30

【0048】

次に、市販のTiO₂粒子(粒径200 nm)、テルピネオールおよびエチルセルロースを用いて調製したスクリーン印刷用TiO₂ペーストを長さ41 mm、幅5.5 mm、厚さ10 μmで上記TiO₂焼結体上に塗布した。このTiO₂ペーストを乾燥させ、対極として市販のカーボンブラックとグラファイト粒子、テルピネオールおよびエチルセルロースを用いて調製したスクリーン印刷用ペーストを長さ40 mm、幅6 mm、厚さ30 μmで上記TiO₂層上に塗布し、このペーストを乾燥させた後、450で30分間電気炉で焼成した。こうして多孔質絶縁層および多孔質の対極が形成された。

40

【0049】

次に、0.5 mMシス-ビス(イソチオシアナート)-N,N-ビス(2,2'-ジピリジル-4,4'-ジカルボン酸)-ルテニウム(II)ジテトラブチルアンモニウム塩(N719色素)のtert-ブチルアルコール/アセトニトリル混合溶媒(体積比1:1)に室温下、48時間浸漬させてTiO₂焼結体に色素を担持させた。こうして色素を担持させたTiO₂焼結体をアセトニトリルで洗浄し、暗所で乾燥させた。こうして色素増感TiO₂焼結体を作製した。

【0050】

-ブチロラクトン3 gにヨウ化ナトリウム(NaI)0.045 g、1-プロピル-

50

2.3 - ジメチルイミダゾリウムヨード 1.11 g、ヨウ素 (I_2) 0.11 g、4-tert-ブチルピリジン 0.081 g を溶解させ、電解質組成物を調製した。

次に、こうして調製した電解質組成物をディスペンサーを用いて対極側の表面の全面に塗布し、この対極、多孔質絶縁層および色素増感半導体層の内部に含浸させ、これらの対極、多孔質絶縁層および色素増感半導体層から染み出した余分な電解質組成物はきれいに拭き取った。

【0051】

次に、FTOガラス基板の両端のFTO膜からなる透明導電層上に設けられた取り出し電極接合部分に大きさが60mm×3mmで厚さが30μmのチタン箔を超音波はんだ法によって接合し、取り出し電極6、7とした。

次に、アルミニウムが蒸着されたガスバリアフィルムの貼り合わせ面に接着層としてホットメルト樹脂を接合した保護フィルムを70mm×56mmのサイズに切り出し、これを色素増感光電変換素子側の面に減圧下でホットプレスすることにより、色素増感光電変換素子モジュールを得た。

次に、こうして色素増感光電変換素子モジュールを形成した厚さ4mmのガラス基板の裏面をラップ研磨および光学研磨により順次研磨して厚さ0.1mmの薄膜ガラス基板とした。

【0052】

次に、色素増感光電変換素子モジュールの光入射側の面、すなわち薄膜ガラス基板の裏面に70mm×56mmのサイズに切り出した旭硝子製ARフィルム(商品名「アークトップ」)を貼り付け、薄膜ガラス基板よりはみ出した部分で、色素増感光電変換素子側に接着した上記保護フィルムと熱圧着により接合し、薄膜ガラス基板の端面を覆った。

以上の工程により、目的とする色素増感光電変換素子モジュールを得た。この色素増感光電変換素子モジュールは、5mm×40mmの大きさの色素増感光電変換素子が8本直列に接続されたものである。

【0053】

実施例2

強化ガラス処理した厚さ0.1mmの薄膜ガラス基板上に、実施例1のFTO膜と同様なパターンのITO(厚さ450nm)/ATO(厚さ50nm)の透明導電層をスパッタリングにより形成したのを用い、薄膜ガラス基板の裏面研磨を行わなかったこと以外は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子モジュールを作製した。

【0054】

比較例1

ガラス基板の裏面研磨を行わず、ガラス基板の厚さを0.4mmのままとしたこと以外は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子モジュールを作製した。

比較例2

薄膜ガラス基板の裏面に保護フィルムとしてARフィルムを形成せず、厚さ0.1mmの薄膜ガラス基板上に同じく厚さ0.1mmの薄膜ガラス基板を被せ、色素増感光電変換素子側の面にも保護フィルムを形成しなかったこと以外は実施例2と同様にして色素増感光電変換素子モジュールを作製した。

【0055】

比較例3

透明導電性基板としてポリエチレンナフタレート(PEN)フィルム上にITO膜が蒸着されたプラスチックフィルム(シート抵抗20Ω/□、大きさが60mm×46mmで厚さが0.125mm)を用い、このITO膜をエッチングによりパターンニングして、間に0.5mm幅の隙間が形成されるように9本のストライプ状のパターンを形成した。その後、アセトン、アルコール、アルカリ系洗浄液、超純水を順に用いて超音波洗浄を行い、十分に乾燥させた。

【0056】

このPEN/ITO基板の9本のITO膜のうちの末端の1本を除いた8本のITO膜

10

20

30

40

50

上に、酸化チタンペーストとして低温成膜用酸化チタンペースト（ペクセルテクノロジー製）を用い、幅5mm、長さ40mmのストライプ状に8本（総面積16cm²）、ドクターブレード法で塗布した。この膜を乾燥後、150℃で30分間ホットプレート上に保持した。こうして多孔質TiO₂層を作製した。

次に、市販のTiO₂粒子（粒径200nm）、テルピネオールおよびエチルセルロースを用いて調製したスクリーン印刷用TiO₂ペーストを長さ41mm、幅5.5mm、厚さ10μmで上記多孔質TiO₂層上に塗布した。このTiO₂ペーストを乾燥させ、対極として市販のカーボンブラックとグラファイト粒子、テルピネオールおよびエチルセルロースを用いて調製したスクリーン印刷用ペーストを長さ40mm、幅6mm、厚さ30μmで上記TiO₂層上に塗布し、このペーストを乾燥させた後、150℃で30分間

10

【0057】

次に、0.5mMシス-ビス（イソチオシアナート）-N,N-ビス（2,2'-ジピリジル-4,4'-ジカルボン酸）-ルテニウム（II）ジテトラブチルアンモニウム塩（N719色素）のtert-ブチルアルコール/アセトニトリル混合溶媒（体積比1:1）に室温下、48時間浸漬させて多孔質TiO₂層に色素を担持させた。こうして色素を担持させた多孔質TiO₂層をアセトニトリルで洗浄し、暗所で乾燥させた。こうして色素増感多孔質TiO₂層を作製した。

【0058】

- ブチロラクトン3gにヨウ化ナトリウム（NaI）0.045g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨーダイド1.11g、ヨウ素（I₂）0.11g、4-tert-ブチルピリジン0.081gを溶解させ、電解質組成物を調製した。

20

次に、こうして調製した電解質組成物をディスペンサーを用いて対極側の表面の全面に塗布し、この対極、多孔質絶縁層および色素増感半導体層の内部に含浸させ、これらの対極、多孔質絶縁層および色素増感半導体層から染み出した余分な電解質組成物はきれいに拭き取った。

【0059】

次に、PEN/ITO基板の両端のITO膜からなる透明導電層上に設けられた取り出し電極接合部分に大きさが60mm×3mmで厚さが30μmのチタン箔を超音波はんだ法によって接合し、取り出し電極とした。

30

次に、アルミニウムが蒸着されたガスバリアフィルムの貼り合わせ面に接着層としてホットメルト樹脂を接合した保護フィルムを70mm×56mmのサイズに切り出し、これを色素増感光電変換素子側の面に減圧下でホットプレスすることにより、色素増感光電変換素子モジュールの色素増感光電変換素子側の表面を保護フィルムにより完全に覆った。

以上の工程により、目的とする色素増感光電変換素子モジュールを得た。この色素増感光電変換素子モジュールは、5mm×40mmの大きさの色素増感光電変換素子が8本直列に接続されたものである。

【0060】

以上のように作製した実施例1、2および比較例1~3の色素増感光電変換素子モジュールにおいて、AM1.5（1sun）の照射条件下における光電変換効率を測定した。また、測定が終わった色素増感光電変換素子モジュールの曲げ試験を行い、割れが発生する直前の曲率半径を算出した。その結果を表1に示す。

40

【0061】

【表 1】

	光電変換効率 %	最小曲率半径 (mm)	モジュール重量 (g)
実施例1	6.71	7.3	1.69
実施例2	6.55	5.9	1.72
実施例3	6.65	7.5	1.20
比較例1	6.80	曲がらないため測定不可	28.6
比較例2	6.66	23.1	1.45
比較例3	1.29	3.1 (フィルムの剥離発生)	1.50
比較例4	6.51	9.8	1.14

*データは全てサンプル数5で作製した平均値

【0062】

表1から実施例1、2の色素増感光電変換素子モジュールは光電変換効率が優れ、最小曲率半径が小さく、軽量であることが分かる。比較例1はガラス基板の厚さが4mmと厚いため、光電変換効率は高いが、色素増感光電変換素子モジュールは曲がらず、曲率半径は測定不可であったほか、重量が極めて重い。比較例2は光電変換効率は高いが、実施例1、2に比べて曲率半径が極めて大きい。比較例3は薄膜ガラス基板を用いず、PEN/IITO基板を用いて色素増感光電変換素子モジュールを作製した例であるが、多孔質TiO₂層の形成時に500の焼成工程を経ていないため、光電変換効率は極めて低い。

【0063】

次に、この発明の第2の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールについて説明する。

図6に示すように、この色素増感光電変換素子モジュールにおいては、薄膜ガラス基板1の裏面に保護フィルム11が接着されておらず、色素増感光電変換素子側の面に接着された保護フィルム9が薄膜ガラス基板1の端面で折り返されて薄膜ガラス基板1の裏面に接合されている。この色素増感光電変換素子モジュールのその他の構成は第1の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールと同様である。

この色素増感光電変換素子モジュールの製造方法は、薄膜ガラス基板1の裏面に保護フィルム11を接着せず、保護フィルム9を薄膜ガラス基板1の端面で折り返すことを除いて、第1の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの製造方法と同様である。

この第2の実施形態によれば、第1の実施形態と同様な利点を得ることができる。

【0064】

色素増感光電変換素子モジュールの実施例について説明する。

実施例3

薄膜ガラス基板の裏面にARフィルムを接着せず、色素増感光電変換素子側の面に接着された保護フィルムを薄膜ガラス基板の端面で折り返してこの薄膜ガラス基板の裏面に接合したこと以外は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子モジュールを作製した。

比較例4

色素増感光電変換素子側の面に接着する保護フィルムの大きさを薄膜ガラス基板の大きさ(60mm×46mm)よりも小さい58mm×44mmとし、薄膜ガラス基板の端面が露出するようにこの保護フィルムを接着したこと以外は実施例3と同様にして色素増感光電変換素子モジュールを作製した。

【0065】

以上のように作製した実施例3および比較例4の色素増感光電変換素子モジュールにおいて、AM1.5(1sun)の照射条件下における光電変換効率を測定した。また、測

10

20

30

40

50

定が終わった色素増感光電変換素子モジュールの曲げ試験を行い、割れが発生する直前の曲率半径を算出した。その結果を表 1 に示す。

表 1 から実施例 3 の色素増感光電変換素子モジュールは光電変換効率が優れ、最小曲率半径が小さく、軽量であることが分かる。比較例 4 は光電変換効率は高いが、保護フィルムの大きさが薄膜ガラス基板の大きさよりも小さく、薄膜ガラス基板の端面が保護フィルムによって覆われていないため、実施例 3 に比べて曲率半径が大きい。

【 0 0 6 6 】

次に、この発明の第 3 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールについて説明する。

図 7 に示すように、この色素増感光電変換素子モジュールにおいては、対極 5 は、Ti、Ni、Cr、Fe、Nb、Ta、W、Co および Zr からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の元素を含む金属または合金からなる箔の多孔質絶縁層 4 側の片面に Pt、Ru、Ir および C からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の元素を含む触媒層が設けられたもの、または、Pt、Ru、Ir および C からなる群より選ばれた少なくとも 1 種以上の元素を含む材料からなる箔からなる。そして、1 つの色素増感光電変換素子の対極 5 の一端は、導電材料 1 2 を介して、隣接する色素増感光電変換素子の透明導電層 2 と接合されている。この色素増感光電変換素子モジュールのその他の構成は第 1 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールと同様である。

【 0 0 6 7 】

次に、この色素増感光電変換素子モジュールの製造方法について説明する。

まず、第 1 の実施形態と同様に工程を進めて多孔質絶縁層 4 まで形成した後、各透明導電層 2 上の対極 5 の接合部に導電材料 1 2 を形成し、所定の形状の金属または合金からなる箔の片面に触媒層を有するか、触媒能を有する材料からなる箔からなる対極 5 を形成し、この導電材料 1 2 と接合する。

次に、第 1 の実施形態と同様にして取り出し電極 6、7 を形成する。

【 0 0 6 8 】

次に、各色素増感光電変換素子毎にあらかじめ形成された注液口の部分を除いて、各色素増感光電変換素子の間の対極 5 と多孔質絶縁層 4 との間の部分および対極 5 の全面に接着層 8 を形成する。

次に、各色素増感光電変換素子毎にあらかじめ形成された注液口から電解液を注液し、少なくとも色素増感半導体層 3 および多孔質絶縁層 4 の全体、典型的にはこれらの色素増感半導体層 3 および多孔質絶縁層 4 と対極 5 との全体に電解質を含浸させる。

この後、第 1 の実施形態と同様に保護フィルム 9 の接着以降の工程を進めて色素増感光電変換素子モジュールを製造する。

【 0 0 6 9 】

この第 3 の実施形態によれば、第 1 の実施形態と同様な利点に加えて、次のような利点を得ることができる。すなわち、対極 5 は金属または合金からなる箔の上に触媒層を有するもの、または、触媒能を有する材料からなる箔からなるものであるため対極 5 を薄く構成することができることにより、色素増感光電変換素子モジュールの薄型化および軽量化が可能である。また、対極 5 を構成する金属または合金からなる箔および触媒層の材料または触媒能を有する材料は選択の幅が広く、対極の材料面での制約がない。さらに、色素増感半導体層 3 と対極 5 とは多孔質絶縁層 4 で隔てられているため、色素増感半導体層 3 の色素が対極 5 に吸着するのを防止することができ、特性の劣化が生じないことから、Z 型構造の色素増感太陽電池モジュールと同等の発電性能を有する色素増感光電変換素子モジュールを実現することができる。

【 0 0 7 0 】

色素増感光電変換素子モジュールの実施例について説明する。

実施例 4

F T O ガラス基板を用いて実施例 1 と同様に工程を進めて色素増感 TiO_2 焼結体を作製した後、異方導電性ペーストを 0.5 mm 幅でストライプ状の色素増感 TiO_2 焼結体

10

20

30

40

50

に平行になるように塗布して乾燥させた。

次に、厚さ0.05mmのチタン箔の片面に0.05mmMの塩化白金酸のイソプロピルアルコール(IPA)溶液をスプレーコートし、385℃にて焼成した対極を6mm×40mmの大きさに切り出し、塩化白金酸をスプレーした面を色素増感TiO₂焼結体側に向け、位置合わせを行った後に、上記の異方導電性ペーストと対極とを熱圧着によって接合した。

【0071】

FTOガラス基板上に、注液用の直径1mmのパターンを残し、各色素増感光電変換素子を全て覆うようにスクリーン印刷にてUV硬化型接着剤を塗布した。塗布後、気泡が完全に抜けたらコンペア式のUV露光機にてUV硬化型接着剤に紫外光を照射して硬化させた。

10

次に、実施例1と同様に調製した電解質組成物を上記のように準備された直径1mmの注液口から減圧下で注入した後、0.4MPaの加圧下で30分間保持し、電解液を各色素増感光電変換素子内に完全に浸透させた。こうして、色素増感TiO₂焼結体および多孔質絶縁層に電解質が含浸された。

次に、上記の電解液の注液口をUV硬化型接着剤により封止した後、実施例1と同様にして、色素増感光電変換素子側に保護フィルムを接着するとともに、ガラス基板を研磨して厚さ0.1mmの薄膜ガラス基板としてからこの薄膜ガラス基板の裏面に保護フィルムを接着し、薄膜ガラス基板からはみ出した部分でこれらの保護フィルムを接合し、色素増感光電変換素子モジュールを得た。

20

【0072】

次に、この発明の第4の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールについて説明する。

この色素増感光電変換素子モジュールにおいては、第1の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールにおいて、電解質が、ヨウ素を含み、かつイソシアネート基(-NCO)を少なくとも1つ有する化合物を含み、好適にはさらに、この化合物が同じ分子内にイソシアネート基以外に窒素含有官能基を少なくとも1つ以上含み、あるいは、この化合物以外に窒素含有官能基を少なくとも1つ以上有する化合物をさらに含む電解質組成物からなる。イソシアネート基(-NCO)を少なくとも1つ以上有する化合物に特に制限はないが、電解質の溶媒や電解質塩、その他の添加剤と相溶していることが好ましい。窒素含有官能基を少なくとも1つ以上有する化合物は、好適には、アミン系化合物であるが、これに限定されるものではない。このアミン系化合物に特に制限はないが、電解質の溶媒や電解質塩、その他の添加剤と相溶していることが好ましい。このようにイソシアネート基を少なくとも1つ以上有する化合物に窒素含有官能基を共存させると、特に色素増感光電変換素子モジュールの開放電圧の増加に大きく寄与する。イソシアネート基を少なくとも1つ以上有する化合物は、具体的には、例えば、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸2-クロロエチル、イソシアン酸m-クロロフェニル、イソシアン酸シクロヘキシル、イソシアン酸o-トリル、イソシアン酸p-トリル、イソシアン酸n-ヘキシル、2,4-ジイソシアン酸トリレン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、4,4'-ジイソシアン酸メチレンジフェニルなどであるが、これに限定されるものではない。また、アミン系化合物は、具体的には、例えば、4-tert-ブチルピリジン、アニリン、N,N-ジメチルアニリン、N-メチルベンズイミダゾールなどであるが、これに限定されるものではない。

30

40

上記以外のことは、第1の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールと同様である。

【0073】

この第4の実施形態によれば、第1の実施形態と同様な利点に加えて、電解質層7が、イソシアネート基を少なくとも1つ以上有する化合物を含む電解質組成物からなることにより、短絡電流および開放電圧の双方を増加させることができ、これによって光電変換効率が極めて高い色素増感光電変換素子モジュールを得ることができるという利点を得るこ

50

とができる。

【0074】

色素増感光電変換素子モジュールの実施例について説明する。

実施例 5

実施例 1 において、電解質組成物の調製に際し、 ϵ -ブチロラクトン 3 g にヨウ化ナトリウム (NaI) 0.045 g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウ化物 1.11 g、ヨウ素 (I_2) 0.11 g、4-tert-ブチルピリジン 0.081 g に加えてイソシアン酸フェニル 0.071 g (0.2 mol/L) を溶解させる。その他は実施例 1 と同様と同様にして色素増感光電変換素子モジュールを得た。

【0075】

以上、この発明の実施形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

例えば、上述の実施形態および実施例において挙げた数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどはあくまでも例に過ぎず、必要に応じてこれらと異なる数値、構造、形状、材料、原料、プロセスなどを用いてもよい。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】この発明の第 1 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの断面図である。

【図 2】この発明の第 1 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの要部の拡大断面図である。

【図 3】この発明の第 1 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの平面図である。

【図 4】この発明の第 1 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの要部の拡大平面図である。

【図 5】この発明の第 1 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの製造方法を説明するための断面図である。

【図 6】この発明の第 2 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの断面図である。

【図 7】この発明の第 3 の実施形態による色素増感光電変換素子モジュールの要部の拡大断面図である。

【符号の説明】

【0077】

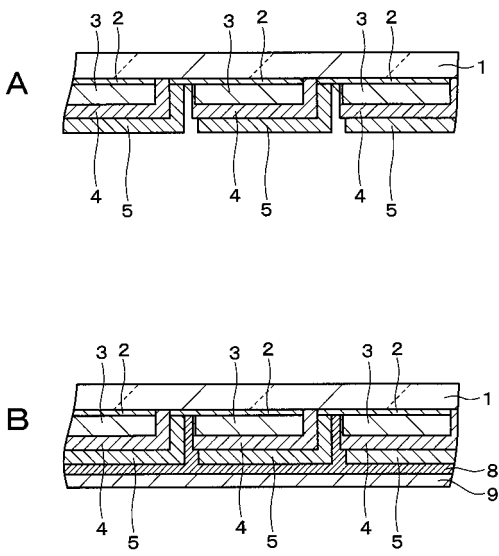
1 ... 薄膜ガラス基板、2 ... 透明導電層、3 ... 色素増感半導体層、4 ... 多孔質絶縁層、5 ... 対極、6、7 ... 取り出し電極、8、10 ... 接着層、9、11 ... 保護フィルム、12 ... 導電材料

10

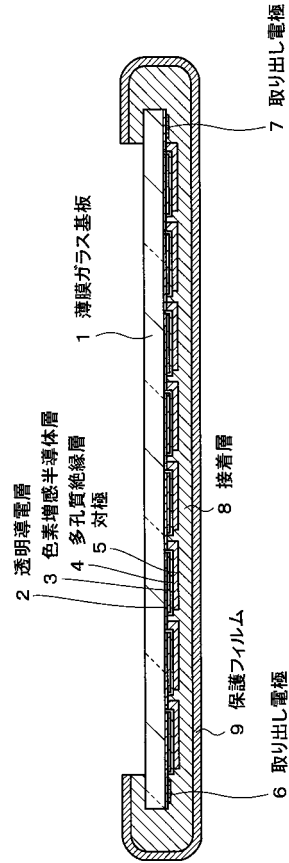
20

30

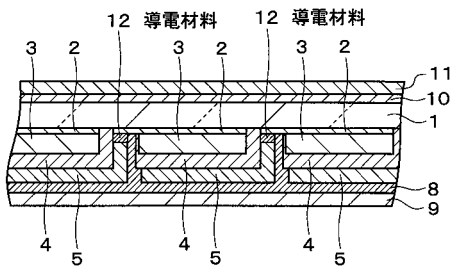
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 高田 晴美

東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA03 FA13 GA03

5H032 AA06 AS06 AS16 AS19 BB02 BB05 BB09 CC14 CC16 EE01

EE02 EE04 EE07 EE12 EE15 EE16 EE18 HH04