

(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
2010年1月7日(07.01.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/001877 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/061911
- (22) 国際出願日: 2009年6月30日(30.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-173327 2008年7月2日(02.07.2008) 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番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福井 篤
(FUKUI, Atsushi). 古宮 良一(KOMIYA, Ryoichi).
福家 信洋(FUKE, Nobuhiro). 小林 慎介
(KOBAYASHI, Shinsuke). 韓 礼元(HAN, Liyuan).
- (74) 代理人: 深見 久郎, 外(FUKAMI, Hisao et al.); 〒
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 2 2階 深見特
許事務所 Osaka (JP).

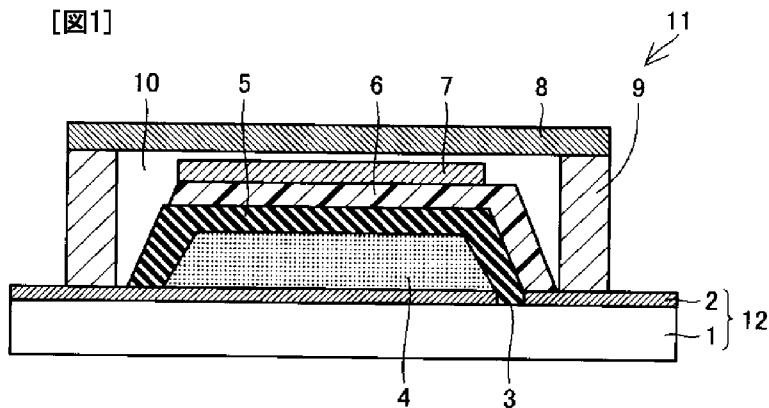
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, METHOD FOR MANUFACTURING DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池、その製造方法および色素増感太陽電池モジュール

[図1]



(57) Abstract: Provided is a dye-sensitized solar cell wherein a counter electrode composed of a stable counter electrode conductive layer and a catalyst layer is formed on a porous insulating layer. A dye-sensitized solar cell module using such dye-sensitized solar cell is also provided. A dye-sensitized solar cell (11) is provided with a supporting body (1), which is composed of a light transmitting material, and a multilayer body wherein a conductive layer (2), a photoelectric conversion layer (4) having a dye adsorbed by the porous semiconductor layer, a porous insulating layer (5), a counter electrode conductive layer (6) and a catalyst layer (7) are laminated in this order. The photoelectric conversion layer (4) and the porous insulating layer (5) are filled with a carrier transporting material.

(57) 要約: 多孔性絶縁層の上に安定な対極導電層および触媒層からなる対極を形成した色素増感太陽電池およびそれを用いた色素増感太陽電池モジュールを提供することを目的とする。本発明は光透過性の材料からなる支持体(1)と、導電層(2)、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層(4)、多孔性絶縁層(5)、対極導電層(6)、触媒層(7)が前記の順に積層される積層体を備え、前記光電変換層(4)と前記多孔性絶縁層(5)はキャリア輸送材料が充填されている色素増感太陽電池(11)である。

WO 2010/001877 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

色素増感太陽電池、その製造方法および色素増感太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池および色素増感太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 化石燃料に代るエネルギー源として、太陽光を電力に変換でき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が一部実用化され始めている。しかし、前者はシリコン基板の製造コストが高いという問題があり、後者は多種の半導体製造用ガスや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おいて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到っていない。

[0003] 特許第2664194号公報（特許文献1）には、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湿式太陽電池が提案されている。

[0004] この湿式太陽電池は、表面上に電極を形成した2枚のガラス基板の電極間に、光増感色素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材料と電解質材料とからなる光電変換層を挟持したものである。

[0005] 上記の湿式太陽電池に光が照射されると、光電変換層で電子が発生し、発生した電子が外部電気回路を通過して電極に移動し、移動した電子が電解質中のイオンにより対向する電極に運ばれて光電変換層に戻る。このような一連の電子の流れにより、電気エネルギーが取り出される。

[0006] しかしながら、特許第2664194号公報（特許文献1）に記載の色素増感太陽電池の基本構造は、対向する透明導電膜付きガラス基板間に電解液

を注入した形態であり、小面積の太陽電池の試作は可能であっても、1 m角のような大面積の太陽電池への適用は困難である。つまり、1つの太陽電池セルの面積を大きくすると、発生電流は面積に比例して増加するが、電極部分に用いる透明導電性膜の面内方向の電圧降下が増大し、ひいては太陽電池としての内部直列抵抗が増大する。その結果、光電変換時の電流電圧特性におけるFF（フィルファクター、曲線因子）、さらには短絡電流が低下し、光電変換効率が低下するという問題が起こる。

- [0007] 国際公開第WO 97/16838号パンフレット（特許文献2）には、1枚の透明導電膜付きガラス基板の上に、複数の色素増感太陽電池を直列接続で配置した色素増感太陽電池モジュールが提案されている。
- [0008] この色素増感太陽電池モジュールは、個々の色素増感太陽電池が、透明導電膜（電極）が短冊形にパターンニングされた透明基板（ガラス基板）上に、光電変換層となる多孔性半導体層（多孔質酸化チタン層）、多孔性絶縁層（中間多孔性絶縁層）および対極（触媒層）を順次積層した構造を有し、1つの色素増感太陽電池の透明導電膜と、隣接する色素増感太陽電池の対極とが接触するように配置され、両太陽電池が直列接続されている。
- [0009] しかし、国際公開第WO 97/16838号パンフレット（特許文献2）に記載のモジュール構造の色素増感太陽電池を作製する工程において、蒸着法などにより、多孔性絶縁層上に触媒層を形成する場合、触媒層の構成粒子の膜強度が弱い場合には、その上に対極導電層を形成した場合に、触媒層から膜が剥がれて太陽電池が作製できないという問題があった。
- [0010] 特開2002-367686号公報（特許文献3）には、透明基板の上に透明導電膜、多孔性半導体層、多孔性絶縁層および触媒層を有する集積化構造の色素増感太陽電池モジュールにおいて、触媒層材料の微粒子の平均粒径よりも小さい平均粒径を有する微粒子よりなる多孔性半導体層を設けることにより、触媒層微粒子が多孔性半導体層を通り抜け導電層に達することを防ぎ、内部短絡を防ぐ技術が開示されている。
- [0011] 特開2002-367686号公報（特許文献3）記載のとおり、流動性

の高い触媒材料のペーストを用いて多孔性絶縁層上にスクリーン印刷する場合、触媒材料が多孔性半導体層へ浸透して内部短絡を起こすため、触媒層を構成する粒子と多孔性半導体層を構成する粒子の粒径を制御する必要があった。しかしながら、多孔性半導体層の粒子の粒径は、性能に大きな影響を及ぼすため、大幅な粒径制御は性能低下につながるという課題があった。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特許第2664194号公報
特許文献2：国際公開第WO97/16838号パンフレット
特許文献3：特開2002-367686号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、多孔性絶縁層の上に安定な対極導電層および触媒層からなる対極を形成した色素増感太陽電池とその製造方法、および該色素増感太陽電池を用いた色素増感太陽電池モジュールの製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

- [0014] 本発明は、光透過性の材料からなる支持体と、導電層、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層、多孔性絶縁層、対極導電層、触媒層が前記の順に積層される積層体とを備え、前記光電変換層と前記多孔性絶縁層はキャリア輸送材料が充填されている色素増感太陽電池である。
- [0015] 前記対極導電層に孔が形成されていることが好ましい。
前記対極導電層の孔の径が $0.1\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ であり、該対極導電層の孔の間隔が $1\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ で形成されていることが好ましい。
- [0016] 前記対極導電層が、チタン、タングステンおよびニッケルからなる群から選ばれる1種の材料から形成されることが好ましい。
- [0017] 前記対極導電層がインジウム錫複合酸化物、フッ素をドーピングされた酸化錫

および酸化亜鉛からなる群から選ばれる1種の材料からなることが好ましい。

[0018] 本発明は、光透過性の材料からなる支持体の一方の面に形成された導電層上に、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層、多孔性絶縁層、対極導電層、触媒層が前記の順に積層された積層体を形成する工程と、前記積層体の外周に封止材を形成する工程と、前記封止材に支持されるカバー層、前記触媒層に対向して配置する工程と、前記封止材の内側の前記導電層と前記カバー層との間に挟持され、前記封止材により担持される空間内にキャリア輸送材料を注入する工程とを有する色素増感太陽電池の製造方法であって、前記対極導電層を蒸着法にて形成することを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法に関する。

[0019] 本発明は、光透過性の材料からなる支持体の一方の面に形成された導電層上に、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層、多孔性絶縁層、対極導電層、触媒層が前記の順に積層された積層体を形成する工程と、前記積層体の外周に封止材を形成する工程と、前記封止材に支持されるカバー層を、前記触媒層に対向して配置する工程と、前記封止材の内側の前記導電層と前記カバー層との間に挟持され、前記封止材により担持される空間内にキャリア輸送材料を注入する工程とを有する色素増感太陽電池の製造方法であって、前記対極導電層に孔を形成すること特徴とする色素増感太陽電池の製造方法に関する。

[0020] 前記対極導電層の孔がレーザーを用いて形成されることが好ましい。

本発明は、2つ以上の色素増感太陽電池が直列に接続されている色素増感太陽電池モジュールであって、色素増感太陽電池の少なくとも1つが、本発明に係る色素増感太陽電池であり、色素増感太陽電池の触媒層または対極導電層と、隣接する色素増感太陽電池の導電層とが電氣的に接続されている、色素増感太陽電池モジュールに関する。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、多孔性絶縁層の上に安定な対極導電層および触媒層から

なる対極を形成することにより対極導電層の剥離を防止し、光電変換効率に優れた色素増感太陽電池およびそれを用いた色素増感太陽電池モジュールを提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]本発明の太陽電池の層構成を示す要部の概略断面図である。
[図2]本発明の太陽電池の作成工程を示す概略平面図である。
[図3]本発明の太陽電池モジュールの層構成を示す要部の概略断面図である。

発明を実施するための形態

- [0023] 本発明の好適な実施形態について、図面を用いて説明する。なお、この実施形態は一例であり、種々の形態での実施が本発明の範囲内で可能である。

[0024] <色素増感太陽電池>

図1は、本発明の色素増感太陽電池（以下、「太陽電池」ともいう）の層構成を示す要部の概略断面図である。

- [0025] 図1において、1は支持体、2は導電層、3はスクライブライン、4は光電変換層、5は多孔性絶縁層、6は対極導電層、7は触媒層、8はカバー層、9は封止材、10はキャリア輸送層、11は色素増感太陽電池、12は透明電極基板（支持体1上に導電層2が形成されたもの）である。

- [0026] 本発明の色素増感太陽電池11は、光透過性の材料からなる支持体1と、前記支持体の一方の面に形成された導電層2、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層4、多孔性絶縁層5、対極導電層6、触媒層7が前記の順に積層される積層体と、前記積層体の外周に形成される封止材9と、前記触媒層とある距離だけ離されて対向配置され、前記封止材に支持されるカバー層8と、前記封止材の内側の前記導電層と前記カバー層との間に挟持され、前記封止材により担持されるキャリア輸送材料10を有する色素増感太陽電池であり、対極導電層6および触媒層7のうち対極導電層6が受光面である支持体1に近い側に積層されていることを特徴とする。

[0027] <支持体>

支持体1は、太陽電池の受光面となる部分では光透過性が必要となるため

、少なくとも光透過性の材料からなり、厚さ0.2～5mm程度のものが好ましい。

[0028] 支持体1を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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、例えば、ソーダガラス、熔融石英ガラス、結晶石英ガラスなどのガラス基板、可撓性フィルムなどの耐熱性樹脂板などが挙げられる。

[0029] 可撓性フィルム（以下、「フィルム」ともいう）を構成する材料としては、例えば、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）、ポリフェ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）、フェノキシ樹脂、テフロン（登録商標）などが挙げられる。

[0030] 支持体上に加熱を伴って他の層を形成する場合、例えば、支持体1上に250℃程度の加熱を伴って導電層2を形成する場合には、上記のフィルム材料の中でも、250℃以上の耐熱性を有するテフロン（登録商標）が特に好ましい。

[0031] また、完成した太陽電池を他の構造体に取り付けるときに支持体1を利用することができる。すなわち、ガラス基板などの支持体1の周辺部を、金属加工部品とねじを用いて他の支持体1に容易に取り付けることができる。

[0032] <導電層>

導電層2は、太陽電池の受光面となり、光透過性が必要となるため、光透過性の材料からなる。但し、少なくとも後述する増感色素に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過させる材料であればよく、必ずしもすべての波長領域の光に対して透過性を有する必要はない。

[0033] 光透過性の材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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、インジウム錫複合酸化物（ITO）、フッ素をドーピングした酸化錫（FTO）、酸化亜鉛（ZnO）などが挙げられる。

[0034] 透明電極基板12は、光透過性の材料からなる支持体1上に、光透過性の

材料からなる導電層2が積層されてなる。具体的には、ソーダ石灰フロートガラスからなる支持体上に、FTOからなる導電層を積層した透明電極基板が挙げられ、本発明において好適に用いられる。

[0035] 透光性導電層の膜厚は0.02~5 μ m程度が好ましく、膜抵抗は低いほどよく、40 Ω /sq以下が好ましい。

[0036] また、導電層2には、低抵抗化のために金属リード線を設けてもよい。金属リード線の方法としては、例えば、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、チタンなどが挙げられる。

[0037] 但し、金属リード線を設けることにより、受光面からの入射光量の低下を招く場合には、金属リード線の太さを0.1~4mm程度にするのが好ましい。

[0038] <スクライブライン>

スクライブライン3は、導電膜をレーザースクライブにより切断して形成する。

[0039] <光電変換層>

光電変換層4は、多孔性半導体層に色素を吸着させかつキャリア輸送材料を充填させてなる。

[0040] <多孔性半導体層>

多孔性半導体層は、半導体から構成され、その形態は、粒子状、多数の微細孔を有する膜状など、種々の形態のものを用いることができるが、膜状の形態が好ましい。

[0041] 多孔性半導体層を構成する半導体材料としては、一般に光電変換材料に使用されるものであれば特に限定されない。このような材料としては、例えば、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、酸化ニッケル、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(CuInS₂)、CuAlO₂、SrCu₂O₂などの化合物およびこれらの組み合わせが挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブが

好ましく、光電変換効率、安定性および安全性の点から酸化チタンが特に好ましい。また、これらの半導体材料は、2種以上の混合物として用いることもできる。

[0042] 本発明において、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、オルソチタン酸などの各種の狭義の酸化チタンおよび水酸化チタン、含水酸化チタンなどを包含し、これらは単独または混合物として用いることができる。アナターゼ型とルチル型の2種類の結晶系は、その製法や熱履歴によりいずれの形態にもなり得るが、アナターゼ型が一般的である。

[0043] 多孔性半導体層を構成する上記半導体は、安定性、結晶成長の容易さ、製造コストなどの観点から、微粒子からなる多結晶焼結体が好ましい。

[0044] 上記微粒子の粒径は、入射光を高い収率で電気エネルギーに変換するために、投影面積に対して十分に大きい実効表面積を得る観点から、平均粒径5 nm以上50 nm未満（好ましくは10 nm以上30 nm以下）が好ましい。

[0045] 多孔性半導体層の光散乱性は、層形成に用いる半導体材料の粒子径（平均粒径）により調整することができる。

[0046] 多孔性半導体層の形成条件にもよるが、具体的には、平均粒径の大きい半導体粒子で形成した多孔性半導体層は、光散乱性が高く、入射光を散乱させ光捕捉率を向上させることができる。また、平均粒径の小さい半導体粒子で形成した多孔性半導体層は、光散乱性が低く、色素の吸着点をより多くし吸着量を増加させることができる。

[0047] したがって本発明において、前記微粒子からなる多結晶焼結体の上に、平均粒径が50 nm以上（好ましくは50 nm以上600 nm以下）の半導体粒子からなる層を設けてもよい。

[0048] 半導体材料の平均粒径は、本発明の効果を発揮し得る上記の範囲内であれば特に限定されないが、入射光を光電変換に有効利用するという点では、市販の半導体材料粉末のようにある程度平均粒径が揃っているのが好ましい。

- [0049] 多孔性半導体層と対極との間に絶縁層を設けるのが一般的であるが、特願2006-010132号公報で開示されるように、粒径の大きい(100nm~500nm)微粒子からなる多孔性半導体層上に対極、あるいは導電層を形成しても良い。光散乱性の高い多孔性半導体層、特に対極導電層6と接触する多孔性半導体層は、構成する半導体材料の平均粒径が大きいために機械的強度が低く、太陽電池の構造としての問題が起こることもある。このような場合には、平均粒径の大きい半導体材料に平均粒径の小さい半導体材料を、例えば10重量%以下の割合で配合して、多孔性半導体層を機械的に強化してもよい。
- [0050] 多孔性半導体層の膜厚は、特に限定されるものではないが、光電変換効率の観点から、0.5~50 μ m程度が好ましい。
- [0051] 特に、光散乱性の高い、平均粒径50nm以上の半導体粒子からなる層を設ける場合、その層の膜厚は、0.1~40 μ m(好ましくは5~20 μ m)、平均粒径5nm以上50nm未満の粒子よりなる層の膜厚は、0.1~50 μ m(好ましくは10~40 μ m)であるのが好ましい。
- [0052] 太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、後述する色素を多孔性半導体層により多く吸着させて、光電変換層を形成することが必要である。このため、膜状の多孔性半導体層では、比表面積の大きなものが好ましく、10~200m²/g程度が好ましい。
- [0053] <色素>
- 多孔性半導体層に吸着して光増感剤として機能する色素としては、種々の可視光領域および/または赤外光領域に吸収をもつ有機色素、金属錯体色素などが挙げられ、これらの色素を1種または2種以上を選択的に用いることができる。
- [0054] 有機色素としては、例えば、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、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフトロシアニン系色素な

どが挙げられる。

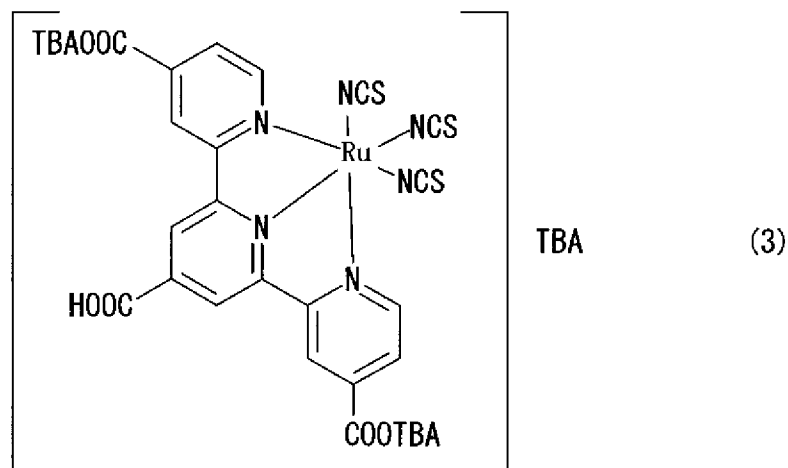
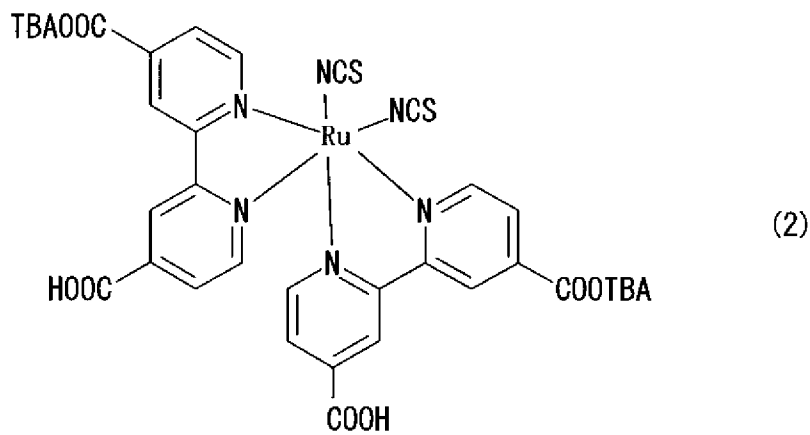
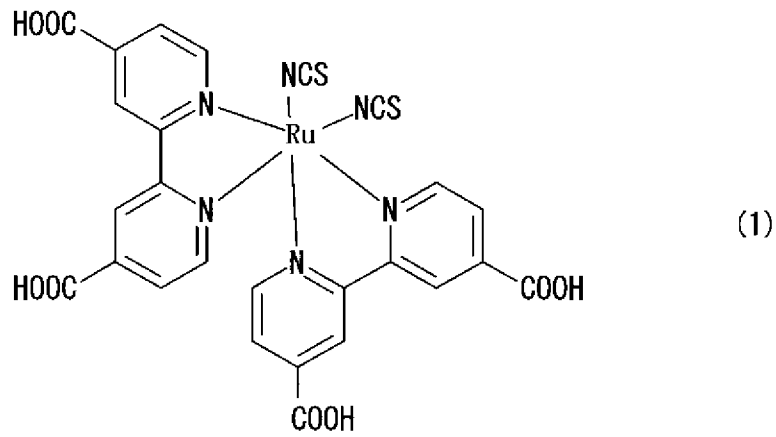
[0055] 有機色素の吸光係数は、一般的に、遷移金属に分子が配位結合した形態をとる金属錯体色素に比べて大きい。

[0056] 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、Rhなどの金属に分子が配位結合した形態のものが挙げられ、これらの中でも、フタロシアニン系色素、ルテニウム系色素が好ましく、ルテニウム系金属錯体色素が特に好ましい。

[0057] 特に、次式(1)～(3)で表されるルテニウム系金属錯体色素が好ましい。

[0058]

[化1]



[0059] また、多孔性半導体層に色素を強固に吸着させるためには、色素分子中にカルボン酸基、カルボン酸無水基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロ

キシアルキル基、スルホン酸基、エステル基、メルカプト基、ホスホニル基などのインターロック基を有するものが好ましい。これらの中でも、カルボン酸基およびカルボン酸無水基が特に好ましい。なお、インターロック基は、励起状態の色素と多孔性半導体層の伝導帯との間の電子移動を容易にする電気的結合を提供するものである。

[0060] <多孔性絶縁層>

多孔性半導体層と対極との間に絶縁層を設けるのが一般的である。絶縁層材料としてはガラスや、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ニオブ、チタン酸ストロンチウムなどの伝導帯準位の高い材料が用いられる。

[0061] <対極導電層>

蒸着法による製膜など、白金など触媒層の膜強度が弱い場合には、多孔性絶縁層上に形成された触媒層上に対極導電層を形成した場合に、対極導電層が触媒層から剥離する。そこで、本発明では多孔性絶縁層5上に先に対極導電層6が設けられ、その上に触媒層7が形成され、通常の色素増感太陽電池とは積層順序が逆になる。この積層順序により、対極導電層6の触媒層7上からの剥離を防止することができる。

[0062] 対極導電層6を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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、インジウム錫複合酸化物（ITO）、フッ素をドーピングした酸化錫（FTO）、酸化亜鉛（ZnO）等の金属酸化物、チタン、タングステン、金、銀、銅、ニッケルなどの金属材料が挙げられる。膜強度を考慮するとチタンが最も好ましい。

[0063] 蒸着法による対極導電層6の製膜では、膜自体が多孔質になるため、色素溶液やキャリア輸送材料が移動可能な孔を改めて形成する必要はない。蒸着法による対極導電層6の形成の場合、孔の穴は約1nm~20nmとなるが、対極導電層6上に触媒層7を形成しても触媒層材料が対極導電層の孔をとり、多孔性絶縁層5、さらには多孔性半導体層（光電変換層7）に到達す

ることがないことを確認している。

[0064] また、触媒層 7 を、白金あるいはカーボンの微粒子分散ペーストから塗布法により形成する場合、微粒子の貫通を抑制するために対極導電層 6 は緻密であることが必要である。この場合、対極導電層 6 の孔の形成は、触媒層 7 積層後に、触媒層 7 と同時に行えばよい。この場合、好ましい対極導電層材料は、インジウム錫複合酸化物（ITO）、フッ素をドーピングした酸化錫（FTO）、酸化亜鉛（ZnO）等の金属酸化物、チタン、タングステン、金、銀、銅、ニッケルなどの金属材料など、緻密な膜が形成可能な材料であれば特に限定されない。

[0065] 前記対極導電層 6 の膜厚は薄すぎると抵抗が高くなりであり、厚すぎるとキャリア輸送材料の移動の妨げとなる材料の比抵抗率に応じて適宜選択すればよい。

[0066] 孔の形成は、たとえば、レーザー光照射により部分的に蒸発させることによって形成される。

[0067] 前記孔の径が $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、間隔が $1\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ で形成されていることが好ましく、さらに、径が $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ であり、間隔が $5\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ で形成されていることがより好ましい。

[0068] <触媒層>

触媒層 7 を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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、例えば、白金、カーボンが好ましい。カーボンの形態としては、カーボンプラック、グラファイト、ガラス炭素、アモルファス炭素、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンホイスター、カーボンナノチューブ、フラーレン等が好ましい。

[0069] <カバー層>

カバー層 8 は、電解液の揮発と電池内への水などの浸入を防止するために重要である。

[0070] カバー層 8 を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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、例えば、ソーダ石灰ガラス、鉛ガラス、ほうけい酸ガラス、熔融石英ガラス、結晶石英ガラスなどが挙げられる。特に好ましい材料は、ソーダ石灰フロートガラスである。

[0071] <封止材>

封止材 9 は、電解液の揮発と電池内への水などの浸入を防止するために重要である。

[0072] また、封止材は、(1) 支持体に作用する落下物や応力(衝撃)を吸収する、(2) 長期にわたる使用時において支持体に作用するたわみなどを吸収するために重要である。

[0073] 封止材 9 を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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、例えば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン系樹脂、ホットメルト樹脂、ガラスフリットなどが好ましく、これらは 2 種類以上を 2 層以上に用いることもできる。酸化還元性電解質の溶剤としてニトリル系溶剤、カーボネート系溶剤を使用する場合には、シリコーン樹脂やホットメルト樹脂(例えば、アイオノマー樹脂)、ポリイソブチレン系樹脂、ガラスフリットが特に好ましい。

[0074] <キャリア輸送層>

本発明において、「キャリア輸送層」とは、キャリア輸送材料が注入された、封止材 9 の内側の導電層 2 とカバー層 8 との間に挟持され、封止材 9 により担持される領域を意味する。したがって、光電変換層 4 および多孔性絶縁層 5 にはキャリア輸送材料が充填される。

[0075] このような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、好適な材料として、例えば、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、熔融塩ゲル電解質などが挙げられる。

[0076] 液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であればよく、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されない。具

体的には、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶融塩からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤と溶融塩からなるものが挙げられる。

[0077] 酸化還元種としては、例えば、 I^-/I^{3-} 系、 Br^{2-}/Br^{3-} 系、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 系、キノン/ヒドロキノン系などが挙げられる。

[0078] 具体的には、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)、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) の組み合わせ、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 ($TBAI$)、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の組み合わせ、および臭化リチウム ($LiBr$)、臭化ナトリウム ($NaBr$)、臭化カリウム (KBr)、臭化カルシウム ($CaBr_2$) などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、 LiI と I_2 の組み合わせが特に好ましい。

[0079] また、酸化還元種の溶媒としては、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、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やニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶媒は2種類以上を混合して用いることもできる。

[0080] 固体電解質は、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料で、太陽電池の電解質として用いることができ、流動性がないものであればよい。具体的には、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、溶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。

[0081] ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤からなる。

ゲル化剤としては、例えば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体や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、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。

[0082] 溶融塩ゲル電解質は、通常、上記のようなゲル電解質と常温型溶融塩からなる。

常温型溶融塩としては、例えば、ピリジニウム塩類、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化合物類などが挙げられる。

[0083] 上記の電解質には、必要に応じて添加剤を加えてもよい。

このような添加剤としては、*t*-ブチルピリジン (TBP) などの含窒素芳香族化合物、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド (DMP II)、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド (MP II)、エチルメチルイミダゾールアイオダイド (EMI I)、エチルイミダゾールアイオダイド (EII)、ヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド (HMI I) などのイミダゾール塩が挙げられる。

[0084] 電解質中の電解質濃度は、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。但し、本発明のモジュールにおいて受光面側に触媒層がある場合、入射光が電解液を通して色素が吸着された多孔性半導体層に達し、キャリアが励起する。そのため、受光面側に触媒層があるユニットセルに用いる電解質濃度により、性能は低下する場合があるので、この点を考慮して電解質濃度を設定するのが好ましい。

[0085] <取り出し電極>

対極導電層6には、必要に応じて、取り出し電極が設けられる。

[0086] 取り出し電極の構成材料は、一般に太陽電池に使用可能で、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。

[0087] <色素増感太陽電池の製造方法>

本発明の色素増感太陽電池の製造方法について、図1および図2を用いて

説明する。

[0088] 図2は、本発明の太陽電池の作製工程を示す概略平面図である。

図2において、12は透明電極基板、3はスクライブライン、4は多孔性半導体層、5は多孔性絶縁層、6は対極導電層、7は触媒層である。

[0089] 本発明の太陽電池の製造方法は、光透過性の材料からなる支持体1の一方の面に導電層2、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層4、多孔性絶縁層5、対極導電層6、触媒層7が前記の順に積層された積層体を形成する工程(図2(A)~(D))と、前記積層体の外周に封止材9を形成する工程と、前記導電層とある距離だけ離されて、前記封止材9に支持されるカバー層8を対向配置する工程と、前記封止材9の内側の前記導電層2と前記カバー層8との間に挟持され、前記封止材9により担持されるキャリア輸送層10にキャリア輸送材料を注入する工程とを有する色素増感太陽電池の製造方法において、前記対極導電層6を蒸着法にて形成すること、または前記対極導電層6に孔を形成する工程を有することを特徴とする。

[0090] 支持体1上に導電層2を形成し、透明電極基板12を作製する方法は、特に限定されず、例えば公知のスパッタ法、スプレー法などが挙げられる。

[0091] 導電層2に金属リード線を設ける場合は、例えば、公知のスパッタ法、蒸着法などにより支持体1上に金属リード線を形成し、得られた金属リード線を含む支持体1上に導電層2を形成する方法、支持体1上に導電層2を形成し、導電層2上に金属リード線を形成する方法などを使用することができる。

[0092] スクライブライン3は、導電膜をレーザースクライブにより切断して形成する(図2(A))。

[0093] 透明電極基板12の導電層2上に膜状の多孔性半導体層4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(図2(B))。具体的には、(1)スクリーン印刷法、インクジェット法などにより、半導体粒子を含有するペーストを導電層上に塗布した後、焼成する方法、(2)所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより、導電層上に成

膜する方法、(3)原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法などにより、導電層上に成膜する方法、(4)ゾルーゲル法、電気化学的な酸化還元反応を利用した方法などにより、導電層上に成膜する方法などが挙げられる。これらの方法の中で、厚膜の多孔性半導体層を低コストで成膜できることから、ペーストを用いたスクリーン印刷法が特に好ましい。

[0094] 半導体粒子として酸化チタンを用いて、多孔性半導体層を形成する方法について、具体的に説明する。

[0095] まず、チタンイソプロポキシド（キシダ化学株式会社製）125mLを0.1Mの硝酸水溶液（キシダ化学株式会社製）750mLに滴下して加水分解をさせ、80℃で8時間加熱することにより、ゾル液を調製する。その後、得られたゾル液をチタン製オートクレーブ中で230℃で11時間加熱して、酸化チタン粒子を成長させ、超音波分散を30分間行うことにより、平均粒径（平均一次粒径）15nmの酸化チタン粒子を含むコロイド溶液を調製する。次いで、得られたコロイド溶液に2倍容量のエタノールを加え、これを回転数5000rpmで遠心分離することにより、酸化チタン粒子を得る。

[0096] なお、本明細書における平均粒径は、XRD（X線回折）の回折ピークから求めた値である。具体的には、XRDの $\theta/2\theta$ 測定における回折角の半値幅とシェラーの式から平均粒径を求める。例えば、アナターゼ型酸化チタンの場合、(101)面に対応する回折ピーク（ $2\theta=25.3^\circ$ 付近）の半値幅を測定すればよい。

[0097] 次いで、得られた酸化チタン粒子を洗浄した後、エチルセルロースとテルピネオールを無水エタノールに溶解させたものを加え、攪拌することにより酸化チタン粒子を分散させる。その後、混合液を真空条件下で加熱してエタノールを蒸発させ、酸化チタンペーストを得る。最終的な組成として、例えば、酸化チタン固体濃度20wt%、エチルセルロース10wt%、テルピネオール64wt%となるように濃度を調整する。

[0098] 半導体粒子を含有する（懸濁させた）ペーストを調製するために用いる溶

剤としては、上記以外に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系溶剤、イソプロピルアルコール／トルエンなどの混合溶剤、水などが挙げられる。

[0099] 次いで、上記の方法により半導体粒子を含有するペーストを導電層上に塗布し、焼成して多孔性半導体層を得る。乾燥および焼成は、使用する支持体や半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気などの条件を適宜調整する必要がある。焼成は、例えば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下、50～800℃程度の範囲内で、10秒～12時間程度で行うことができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回または温度を変化させて2回以上行うことができる。

[0100] 多孔性半導体層4に色素を吸着させる方法としては、例えば導電層2上に形成された多孔性半導体層4を、色素を溶解した溶液（色素吸着用溶液）に浸漬する方法が挙げられる。

[0101] 色素を溶解させる溶剤としては、色素を溶解するものであればよく、具体的には、エタノールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、アセトニトリルなどの窒素化合物類、クロロホルムなどのハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼンなどの芳香族炭化水素、酢酸エチルなどのエステル類、水などが挙げられる。これらの溶剤は2種類以上を混合して用いることもできる。

[0102] 溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶剤の種類により適宜調整することができるが、吸着機能を向上させるためにはできるだけ高濃度である方が好ましく、例えば、 5×10^{-4} モル／リットル以上であればよい。

[0103] 多孔性半導体層4上に膜状の多孔性絶縁層5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（図2（C））。具体的には、（1）スクリーン印刷法、インクジェット法などにより、半導体粒子を含有するペーストを導電層上に塗布した後、焼成する方法、（2）所望の原料ガスを用いたCVD法またはMOCVD法などにより、導電層上に成膜する方法、

(3) 原料固体を用いたPVD法、蒸着法、スパッタリング法などにより、導電層上に成膜する方法、(4) ゾルーゲル法、電気化学的な酸化還元反応を利用した方法などにより、導電層上に成膜する方法などが挙げられる。これらの方法の中で、厚膜の多孔性絶縁層を低コストで成膜できることから、ペーストを用いたスクリーン印刷法が特に好ましい。

[0104] 多孔性絶縁層5上に対極導電層6を形成する方法としては、蒸着法、印刷法などが挙げられる(図2(D))。蒸着法による対極導電層の製膜では、膜自体が多孔質になるため、色素溶液やキャリア輸送材料が移動可能な孔を改めて形成する必要はない。

[0105] 対極導電層6に孔を形成する場合は、たとえば、レーザー光照射により部分的に蒸発させる方法を用いることができる。

[0106] 対極導電層6上に触媒層7を形成する方法としては、スクリーン印刷法、蒸着法、CVD法など公知の形成方法を用いることができる(図2(E))。

[0107] 封止材9は、熱融着フィルムや紫外線硬化樹脂などを積層体の周囲を囲う形に切り出して作製する。

[0108] 封止材9のパターンは、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ガラスフリットを使用する場合には、ディスペンサーにより、ホットメルト樹脂を使用する場合には、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、形成することができる。

[0109] 封止材9は、透明電極基板12とカバー層8を貼りあわせるようにこれらの間に配置し、加熱や紫外線照射により固定する。

[0110] キャリア輸送材料を、カバー層に予め設けてあった電解質(キャリア輸送材料)注入用孔から注入しキャリア輸送層10に充填する。電解質注入孔はキャリア輸送材料の注入後に、紫外線硬化樹脂を用いて封止する。

[0111] <太陽電池モジュール>

図3は、本発明の太陽電池モジュールの層構成を示す要部の概略断面図である。

[0112] 本発明の太陽電池モジュール43は、透明性電極基板31と、前記透明性電極基板31の一方の面に形成された導電層32、多孔性半導体層34に色素を吸着させた光電変換層、多孔性絶縁層35、対極導電層36、触媒層37が前記の順に体積される積層体と、前記積層体の外周に形成される封止材39と、前記触媒層37とある距離だけ離されて対向配置され、前記封止材39に支持されるカバー層38と、前記封止材39の内側の前記導電層32と前記カバー層38との間に挟持され、前記封止材39により担持されるキャリア輸送層40とを有する色素増感太陽電池を含む少なくとも2つ以上の太陽電池が直列に接続されてなる。すなわち、太陽電池モジュールを構成する少なくとも2つ以上の太陽電池の中で、少なくとも1つが本発明の太陽電池であればよい。

[0113] また、隣接する太陽電池同士は、一方の太陽電池の触媒層または対極導電層と、他方の太陽電池の導電層とが電氣的に接続されていることを特徴とする。従来の対極上に対極導電層が形成されている場合には、対極導電層の強度が低下して、隣の太陽電池との直列接続に問題を生じていたが、本発明の形成法、接続方法により、より強力に隣の太陽電池との電氣的な接続が可能となる。

[0114] 太陽電池モジュール43の最外周の封止材39の外側の導電層32上に集電電極部41を作製してもよい。

[0115] <実施例>

本発明を実施例および比較例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例および比較例により本発明が限定されるものではない。

[0116] (太陽電池の作製)

<実施例1>

実施例1について、図2を用いて説明する。

[0117] ガラスからなる支持体上に SnO_2 膜からなる導電層が成膜された、 $30\text{mm} \times 30\text{mm} \times$ 厚さ 1.0mm の透明電極基板12（日本板硝子株式会社製、 SnO_2 膜付ガラス）を用意した。図2（A）に示すように透明電極基板1

2の導電層をレーザースクライブにより切断し、スクライブライン3を形成した。次いで、図2(B)に示すように多孔性半導体層4のパターンを有するスクリーン版とスクリーン印刷機(ニューロング精密工業株式会社製、型番:LS-150)を用いて、市販の酸化チタンペースト(Solaronix社製、商品名:D/SP)を塗布し、室温で1時間レベリングを行った。その後、得られた塗膜を80°Cに設定したオーブンで20分間乾燥し、さらに500°Cに設定した焼成炉(株式会社デンケン製、型番:KDFP-100)を用いて空気中で60分間焼成した。この塗布および焼成工程を4回繰り返して、膜厚25 μ mの多孔性半導体層4を得た。

[0118] 図2(C)に示すように多孔性半導体層上にジルコニア粒子(平均粒径50nm)を含むペーストをスクリーン印刷機を用いて塗布し、その後、500°C、60分間で焼成を行い、平坦部分の膜厚が13 μ mの多孔性絶縁層5を形成した。

[0119] 次いで図2(D)に示すように、所定のパターンが形成されたマスクおよび蒸着装置(アネルバ株式会社製、型番:EVD500A)を用いて蒸着速度8 $\text{\AA}/\text{s}$ で、多孔性絶縁層5上に膜厚400nmのチタンを成膜して、対極導電層6を得た。

さらに図2(E)に示すように所定のパターンが形成されたマスクおよび蒸着装置(アネルバ株式会社製、型番:EVD500A)を用いて蒸着速度4 $\text{\AA}/\text{s}$ で、対極導電層6上にPtを成膜して、触媒層7を得た。なお触媒層の大きさ、位置は多孔性半導体層と同じとした。

[0120] 図2における各寸法は、aを30mm、bを30mm、cを10mm、dを10mm、eを10mm、fを10mm、gを10.4mm、hを10.2mm、iを9.9mm、jを9.8mm、kを10.5mm、lを10mm、mを9.6mm、nを10mmとした。

[0121] 次いで、予め調製しておいた色素吸着用溶液に上記の積層体を室温で100時間浸漬し、その後、積層体をエタノールで洗浄し、約60°Cで約5分間乾燥させて、多孔性半導体層に色素を吸着させた。

- [0122] 吸着用色素溶液は、前記式(2)の色素(Solaronix社製、商品名: Ruthenium620 1H3TBA)を濃度 4×10^{-4} モル/リットルになるように、体積比1:1のアセトニトリルとt-ブタノールの混合溶剤に溶解させて調製した。
- [0123] 次いで、積層体が形成された基板と、ガラス基板とを、積層体の周囲を囲う形に切り出した熱融着フィルム(デュポン社製、ハイミラン1855)を用いて貼り合せ、約 100°C に設定したオーブンで10分間加熱することによりこれらを圧着した。なお、融解した熱融着フィルムが封止材となる。
- [0124] 次いで、ガラス基板にあらかじめ設けてあった電解液注入用孔から予め調製しておいた電解液を注入して、紫外線硬化樹脂(スリーボンド社製、型番: 31X-101)を用いて電解液注入用孔を封止することによりキャリア輸送層にキャリア輸送材料を充填し、太陽電池(単セル)を完成した。
- [0125] 電解液は、溶剤としてのアセトニトリルに、酸化還元種としてLiI(アルドリッチ社製)が濃度0.1モル/リットル、 I_2 (キシダ化学社製)が濃度0.01モル/リットルになるように、さらに添加剤としてt-ブチルピリジン(アルドリッチ社製)が濃度0.5モル/リットル、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド(四国化成工業社製)が濃度0.6モル/リットルになるように添加し、溶解させて得た。
- [0126] 得られた太陽電池に集電電極部としてAgペースト(藤倉化成株式会社製、商品名: ドータイト)を塗布した。
- [0127] <実施例2>
- 実施例1において対極導電層6を形成した後、レーザーを用いて対極導電層6に孔を形成した。なお孔はマス目状に並べて、孔の径が $50\mu\text{m}$ 、間隔がX方向Y方向それぞれ $150\mu\text{m}$ になるように形成した。また孔は多孔性半導体層が投影される部分にのみ形成した。それ以外は実施例1に準じて色素増感太陽電池を作製した。
- [0128] <実施例3>
- 実施例1において蒸着装置を用いて形成した対極導電層6の作成方法を、

印刷法により形成した。まず市販のITOペースト（DX-400、住友金属鉱山株式会社製）を、蒸着により形成したものと同一パターンを有するスクリーン版とスクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製、型番：LS-150）を用いて市販のITOペースト（Solaronix社製、商品名：D/SP）を塗布し、室温で1時間レベリングを行った。その後、得られた塗膜を80℃に設定したオーブンで20分間乾燥し、さらに500℃に設定した焼成炉（株式会社デンケン製、型番：KDF-P-100）を用いて空気中で60分間焼成して、膜厚5μmの対極導電層6を得た。それ以外は実施例1に準じて色素増感太陽電池を作製した。

[0129] <実施例4>

実施例1において対極導電層6の膜厚を150μmとした以外は実施例1に準じて色素増感太陽電池を作製した。

[0130] <実施例5>

実施例1において対極導電層の膜厚を500μmとした以外は実施例1に準じて色素増感太陽電池を作製した。

[0131] <比較例1>

実施例1において多孔性絶縁層の上に触媒層を形成し、さらに触媒層の上に対極導電層を形成した以外は、実施例1に準じて色素増感太陽電池を作製したが、対極導電層が剥離していることが確認された。

[0132] （評価方法および結果）

実施例1～5および比較例1の太陽電池の受光面に、開口部の面積が1.0cm²である黒色のマスクを設置して、この太陽電池に1kW/m²の強度の光（AM1.5ソーラーシミュレータ）を照射して、光電変換効率を測定した。その結果を表1に示す。

[0133]

[表1]

	変換効率 (%)
実施例 1	8.7
実施例 2	9.0
実施例 3	7.8
実施例 4	8.5
実施例 5	8.6
比較例 1	3.2

[0134] 表 1 の結果から、実施例 1 ～ 5 の太陽電池は、比較例 1 の太陽電池と比較して顕著に高い熱交換率を示すことがわかる。

[0135] (太陽電池モジュールの作製)

<実施例 6 >

図 3 に示す色素増感太陽電池モジュールの作製を行った。

[0136] 先ず、表面に導電層 3 2 が形成された透明電極基板 3 1 (日本板硝子社製、商品名: SnO₂膜付ガラス: 縦 60 mm × 横 37 mm) を用意し、透明電極基板 3 1 表面の SnO₂膜をレーザースクライブにより縦方向に平行にスクライブライン 3 3 を形成することで、導電層 3 2 を切断した。スクライブライン 3 3 は支持体であるガラス基板の左端から 9.5 mm の位置と、そこから 7 mm 間隔で合計 4 箇所形成した。形成されたスクライブラインの幅は 100 μm である。

[0137] 次に、実施例 1 に準じて多孔性半導体層 3 4 の形成を行なった。形成された多孔性半導体層 3 4 の膜厚は 25 μm、幅 5 mm、長さ 50 mm のサイズのもものがガラス基板の左端から 6.9 mm の位置を中心として一つ形成され、この多孔性半導体膜の中心から 7 mm の間隔で同様のサイズのもものが 3 つ形成された。

[0138] 多孔性半導体層 3 4 上に実施例 1 に準じて多孔性絶縁層 3 5 を形成した。形成された多孔性絶縁層は、透光性基板 3 1 の左端から 6.9 mm の位置を中心として、幅 5.6 mm、長さ 50.4 mm のサイズで 1 つ形成され、その左端の多孔性絶縁層 5 の中心から 7 mm の間隔で同様のサイズで 3 つ形成

された。

[0139] 次に、対極導電層 36 を実施例 1 に準じて形成した。形成された対極導電層は、透明電極基板 31 の左端から 7.2 mm の位置を中心として、幅 5.6 mm、長さ 50 mm のサイズで 1 つ形成され、その左端の多孔性絶縁層 5 の中心から 7 mm の間隔で同様のサイズで 3 つ形成された。

次に、実施例 1 に準じて対極導電層 36 上に Pt を成膜して、触媒層 37 を得た。なお触媒層の大きさ、位置は多孔性半導体層 34 と同じとした。

[0140] 得られた積層体を実施例 1 で用いた色素溶液に室温で 120 時間浸漬し、多孔性半導体層 34 に色素を吸着させた。

[0141] 次に、積層体の間及びセルの周囲に紫外線硬化樹脂（スリーボンド社製 31X-101）をディスペンサー（EFD社製 ULTRAS AVER）により塗布し、カバー層 38 として縦 60 mm × 横 30 mm のガラス基板を貼り合わせた後、紫外線ランプ（EFD社製 NOVACURE）を用いて紫外線を照射することにより、感光性樹脂を硬化させて封止材 39 を形成した。

[0142] その後、カバー層として用いたガラス基板にあらかじめ設けてあった電解液注入孔より、実施例 1 と同じ電解液を注入し、さらに紫外線硬化樹脂を塗布し、封止材と同様に紫外線を照射することで硬化させて封止しキャリア輸送層 40 を形成し、モジュールを完成させた。

[0143] 得られたモジュールに集電電極部 41 として Ag ペースト（藤倉化成株式会社製、商品名：ドータイト）を塗布した。

[0144] <実施例 7>

実施例 6 において対極導電層 36 を形成した後、レーザーを用いて前記対極導電層に孔を形成した。なお孔はマス目状に並べて、孔の径が 50 μm 、間隔が X 方向 Y 方向それぞれ 150 μm になるように形成した。また孔は多孔性半導体層が投影される部分にのみ形成した。それ以外は実施例 1 に準じて色素増感太陽電池を作製した。

[0145] <実施例 8>

実施例 6 において対極導電層 36 を実施例 3 に準じて作製した以外は、実施例 6 に準じてモジュールを作製した。

[0146] <比較例 2>

実施例 6 において多孔性絶縁層の上に触媒層を形成し、さらに触媒層の上に対極導電層を形成した以外は、実施例 6 に準じてモジュールを作製したが、対極導電層が剥離していることが確認された。

[0147] (評価方法および結果)

実施例 6～8 および比較例 2 の太陽電池モジュールの受光面に、開口部の面積が 13 cm^2 である黒色のマスクを設置して、この太陽電池に 1 kW/m^2 の強度の光 (AM1.5 ソーラーシミュレータ) を照射して、光電変換効率を測定した。その結果を表 2 に示す。

[0148] [表2]

	変換効率 (%)
実施例 6	7.0
実施例 7	7.2
実施例 8	6.6
比較例 2	2.8

[0149] 表 2 の結果から、実施例 6～8 の太陽電池モジュールは、比較例 2 の太陽電池モジュールと比較して顕著に高い熱交換率を示すことがわかる。

[0150] 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

[0151] 1 支持体、2, 32 導電層、3, 33 スクライブライン、4 光電変換層、5, 35 多孔性絶縁層、6, 36 対極導電層、7, 37 触媒層、8, 38 カバー層、9, 39 封止材、10, 40 キャリア輸送層、11 色素増感太陽電池、12 透明電極基板、31 透明電極基板、3

4 多孔性半導体層、4 1 集電電極部、4 3 太陽電池モジュール。

請求の範囲

- [請求項1] 光透過性の材料からなる支持体（１）と、
導電層（２）、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層（４）、
多孔性絶縁層（５）、対極導電層（６）、触媒層（７）が前記の順
に積層される積層体とを備え、
前記光電変換層（４）と前記多孔性絶縁層（５）はキャリア輸送材料
が充填されている
色素増感太陽電池（１１）。
- [請求項2] 前記対極導電層（６）に孔が形成されていることを特徴とする請求
の範囲１に記載の色素増感太陽電池（１１）。
- [請求項3] 前記対極導電層（６）の孔の径が $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、
該対極導電層（６）の孔の間隔が $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ で形成される請
求の範囲２に記載の色素増感太陽電池（１１）。
- [請求項4] 前記対極導電層（６）が、チタン、タングステンおよびニッケルか
らなる群から選ばれる１種の方法から形成される請求の範囲１に記載
の色素増感太陽電池（１１）。
- [請求項5] 前記対極導電層（６）がインジウム錫複合酸化物、フッ素をドーブ
された酸化錫および酸化亜鉛からなる群から選ばれる１種の方法から
なる請求の範囲１に記載の色素増感太陽電池（１１）。
- [請求項6] 光透過性の材料からなる支持体（１）の一方の面に形成された導電
層（２）上に、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層（４）
、多孔性絶縁層（５）、対極導電層（６）、触媒層（７）が前記の順
に積層された積層体を形成する工程と、
前記積層体の外周に封止材（９）を形成する工程と、
前記封止材（９）に支持されるカバー層（８）を、前記触媒層（７）
に対向して配置する工程と、
前記封止材（９）の内側の前記導電層（２）と前記カバー層（８）と
の間に挟持され、前記封止材（９）により担持される空間内にキャリ

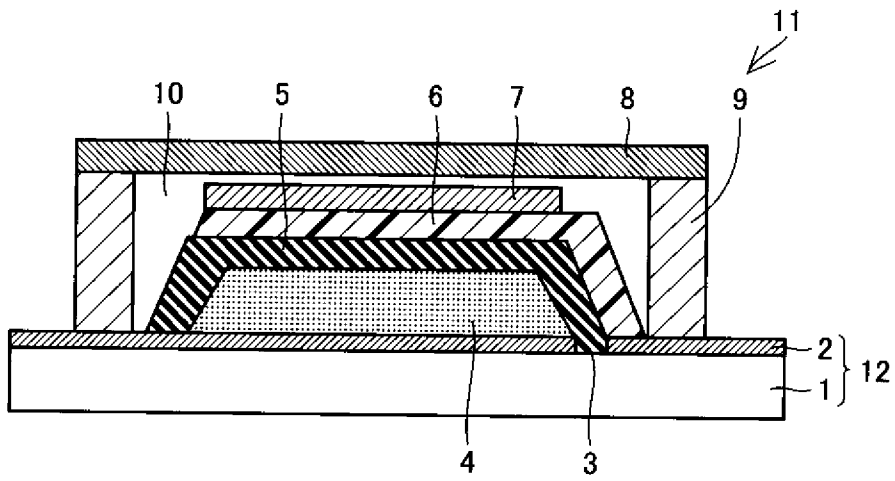
ア輸送材料を注入する工程と
を有する色素増感太陽電池（11）の製造方法であって、
前記対極導電層（6）を蒸着法にて形成する工程を有する色素増感太陽電池（11）の製造方法。

[請求項7] 光透過性の材料からなる支持体（1）の一方の面に形成された導電層（2）上に、多孔性半導体層に色素を吸着させた光電変換層（4）、多孔性絶縁層（5）、対極導電層（6）、触媒層（7）が前記の順に積層された積層体を形成する工程と、
前記積層体の外周に封止材（9）を形成する工程と、
前記封止材（9）に支持されるカバー層（8）を、前記触媒層（7）に対向して配置する工程と、
前記封止材（9）の内側の前記導電層（2）と前記カバー層（8）との間に挟持され、前記封止材（9）により担持される空間内にキャリア輸送材料を注入する工程と
を有する色素増感太陽電池（11）の製造方法であって、
前記対極導電層（6）に孔を形成する工程を有する色素増感太陽電池（11）の製造方法。

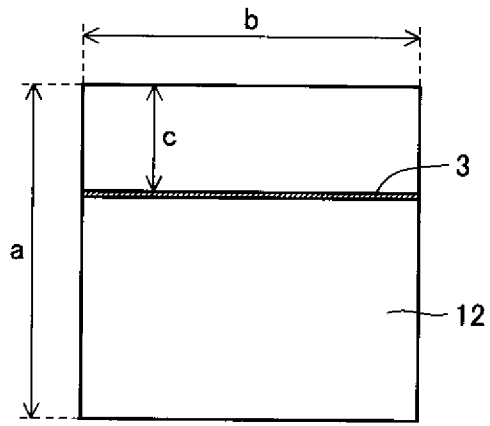
[請求項8] 前記対極導電層（6）の孔がレーザーを用いて形成される請求の範囲7に記載の色素増感太陽電池（11）の製造方法。

[請求項9] 2つ以上の色素増感太陽電池（11）が直列に接続されている色素増感太陽電池モジュール（43）であって、色素増感太陽電池（11）の少なくとも1つが、請求の範囲1～5のいずれかに記載の色素増感太陽電池（11）であり、色素増感太陽電池（11）の触媒層（37）または対極導電層（36）と、隣接する色素増感太陽電池（11）の導電層（32）とが電氣的に接続されている、色素増感太陽電池モジュール（43）。

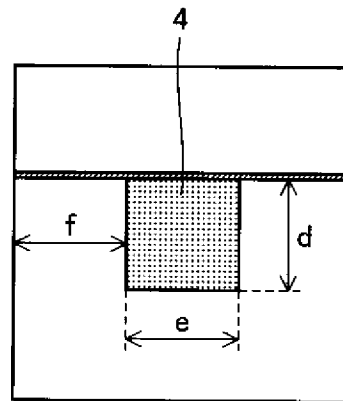
[図1]



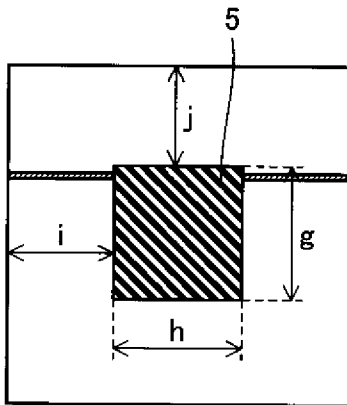
[図2]



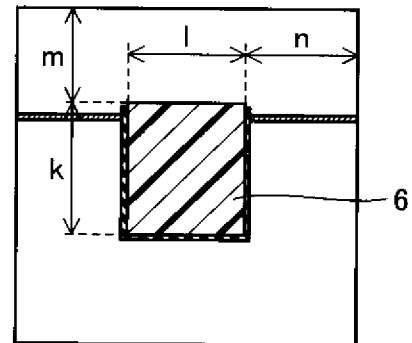
(A)



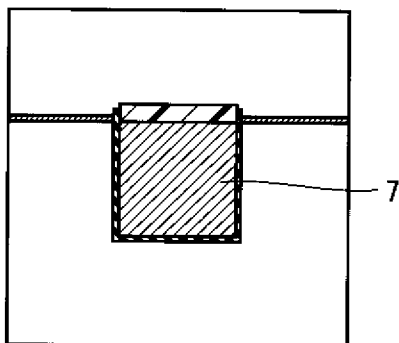
(B)



(C)

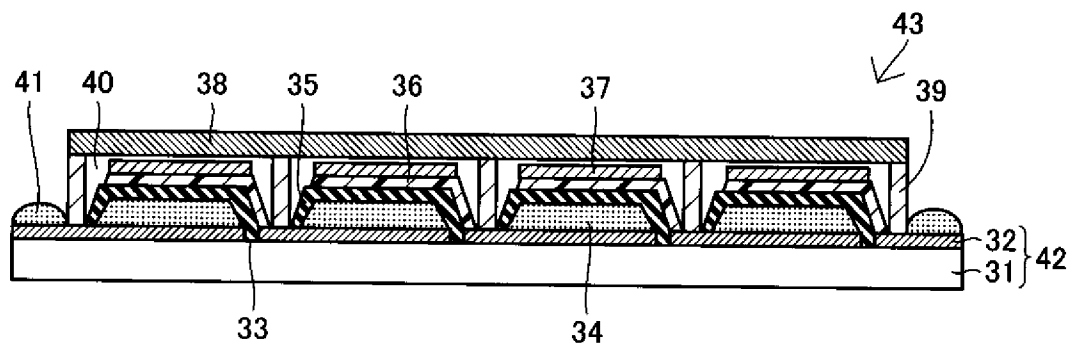


(D)



(E)

[図3]



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-134870 A (シャープ株式会社) 2006.05.25, 【特許請求の範囲】、【図1】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2004-247158 A (株式会社豊田中央研究所) 2004.09.02, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2007-194039 A (シャープ株式会社) 2007.08.02, 【特許請求の範囲】、【図1】 & EP 1976051 A1 & WO 2007/083461 A1	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

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.08.2009

国際調査報告の発送日

08.09.2009

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930