

(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
2012 年 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/033049 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01M 2/08 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070164
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 5 日(05.09.2011)
- (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 2010-199085 2010 年 9 月 6 日(06.09.2010) 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
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 古宮 良一
(KOMIYA, Ryoichi). 山中 良亮(YAMANAKA, Ry-
ohsuke). 三浦 純幸(MIURA, Yoshiyuki).
- (74) 代理人: 野河 信太郎, 外(NOGAWA, Shintaro et
al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満 5 丁目

1 6 - 3 西天満ファイブビル 野河特許事
務所 Osaka (JP).

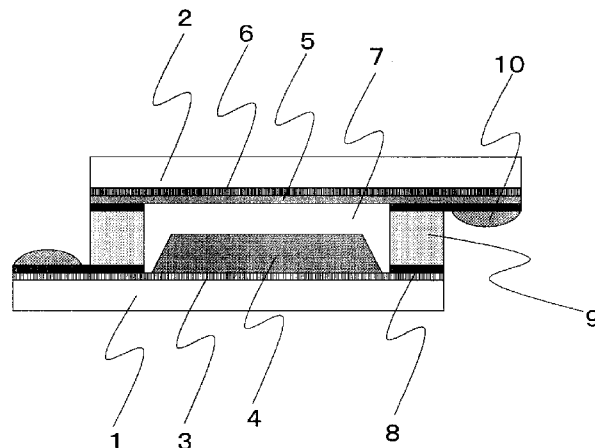
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,
PL, PT, 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, 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
(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).

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED SOLAR CELL AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池および色素増感太陽電池モジュール

[図1]



(57) Abstract: A dye-sensitized solar cell wherein a transparent conductive film layer, a porous semiconductor layer onto which a dye is adsorbed, a counter electrode catalyst layer, a counter electrode conductive film layer and a charge transport layer are arranged between a light-transmitting substrate and a supporting substrate that are arranged so as to face each other. A sealing member is disposed between the light-transmitting substrate and the supporting substrate. A metal film and a metal oxide film covering the metal film are disposed at least partially between the light-transmitting substrate and the sealing member or between the supporting substrate and the sealing member.

(57) 要約: 相対して設置された透光性基板と支持基板との間に、透明導電膜層、色素を吸着させた多孔質半導体層、対極触媒層、対極導電膜層および電荷輸送層が設置され、前記透光性基板と前記支持基板との間に封止材が設置され、前記透光性基板と前記封止材との間または前記支持基板と前記封止材との間の少なくとも一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜が設置されている色素増感太陽電池。



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それを用いた色素増感太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 色素増感太陽電池は、有機系太陽電池の中でも高い光電変換効率を示すため、広く注目されている。色素増感太陽電池では、表面に分光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半導体膜が光電変換材料として用いられている。

例えば、表面に遷移金属錯体からなる分光色素を吸着させた金属酸化物半導体膜を光電変換材料として用いた色素増感太陽電池が提案されている（例えば、日本特許第2664194号公報（特許文献1）参照）。

[0003] 色素増感太陽電池には、一般的にヨウ素を含む電解液が用いられているため、長期的な信頼性においては液漏れが生じるという問題があった。

このような問題を解決するために、様々な封止材料や封止構造が提案されている（例えば、日本特開2008-140759号公報（特許文献2）参照）。

特許文献2に記載の色素増感太陽電池では、2枚の基板の封止部分にプライマーを塗布・乾燥し、さらに樹脂を塗布した後、硬化して封止部を形成している。

また、封止材の封止性能を向上させるために、封止幅を広げるなどの検討がなされている（岸克彦 他1名、「色素増感型太陽電池用シール剤における電解液の封止特性（3P27）」、電気化学会第72回大会 講演要旨集、平成17年4月、p. 469（非特許文献1）参照）。

[0004] 上記の先行技術に記載されているような従来の封止構造では、発電部から

集電電極までの電子の輸送が透明導電膜のみによってなされるため、封止幅を広げると透明導電膜の抵抗が大きな影響を受け、内部抵抗が増加して、色素増感太陽電池の特性が低下するという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：日本特許第2664194号公報

特許文献2：日本特開2008-140759号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：岸克彦 他1名、「色素像感型太陽電池用シール剤における電解液の封止特性（3P27）」、電気化学会第72回大会 講演要旨集、平成17年4月、p. 469

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上述の課題に鑑みなされたものであり、優れた電池特性と封止性能を有する色素増感太陽電池および色素増感太陽電池モジュールを提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] かくして、本発明によれば、相対して設置された透光性基板と支持基板との間に、透明導電膜層、色素を吸着させた多孔質半導体層、対極触媒層、対極導電膜層および電荷輸送層が設置され、前記透光性基板と前記支持基板との間に封止材が設置され、前記透光性基板と前記封止材との間または前記支持基板と前記封止材との間の少なくとも一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜が設置されている色素増感太陽電池が提供される。

[0009] また、本発明によれば、上記の色素増感太陽電池の2つ以上が電氣的に直列接続されて形成されてなる色素増感太陽電池モジュールが提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、透光性基板と封止材との間または支持基板と封止材との

間の少なくとも一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜が設置されていることにより、発電部から集電電極までの抵抗を低減することが可能となり、さらに封止性能が向上し、優れた電池特性と封止性能を有する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得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の色素増感太陽電池（実施形態1）の要部の構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の色素増感太陽電池（実施形態2）の要部の構成を示す概略断面図である。

[図3]本発明の色素増感太陽電池（実施形態2）の作製工程を説明する概略平面図である。

[図4]本発明の色素増感太陽電池（実施例1）の製造工程を示す概略平面図である。

[図5]本発明の色素増感太陽電池モジュール（実施形態3）の要部の構成を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の色素増感太陽電池は、相対して設置された透光性基板と支持基板との間に、透明導電膜層、色素を吸着させた多孔質半導体層、対極触媒層、対極導電膜層および電荷輸送層が設置され、前記透光性基板と前記支持基板との間に封止材が設置され、前記透光性基板と前記封止材との間または前記支持基板と前記封止材との間の少なくとも一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜が設置されていることを特徴とする。

[0013] 以下、図面を参照しながら、本発明の色素増加太陽電池（以下「太陽電池」ともいう）およびそれを用いた色素増加太陽電池モジュール（以下「太陽電池モジュール」ともいう）の実施形態を詳しく説明する。なお、以下の実施形態は一例であり、本発明の範囲内で種々の実施形態での実施が可能である。

また、各図面の色素増感太陽電池は、必ずしも絶対的または相対的な縮尺率で示されている訳ではない。

[0014] (実施形態 1)

図 1 は、本発明の色素増感太陽電池の要部の構成を示す概略断面図である。

この色素増感太陽電池は、相対して設置された透光性基板 1 と支持基板 2 の間に、透明導電膜層 3、色素を吸着させた多孔質半導体層 4、対極触媒層 5、対極導電膜層 6 および電荷輸送層 7 が設置され、透明導電膜層 3、対極触媒層 5、対極導電膜層 6 を介して、透光性基板 1 と支持基板 2 上の一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜 8 が形成され、封止材 9 により接着することで封止部が形成されている。

図 1 に示すように、本発明の色素増感太陽電池は、封止部の外側に集電電極部 10 が形成されているのが好ましい。

図 1 では、金属膜および金属酸化物膜 8 は、封止材 9 および集電電極部 10 と接する部分まで形成されているが、封止材 9 と接する一部であってもよい。また、金属膜および金属酸化物膜 8 上に集電電極部 10 を形成する場合には、金属膜との導通をよくするため、研磨するなどして金属酸化物膜を部分的に除去するのが好ましい。

以下、本発明の色素増感太陽電池の各構成要素について説明する。

[0015] (透光性基板 1)

透光性基板を構成する材料は、少なくとも後述する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得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く、かつ太陽電池を支持し得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、ソーダ石灰フロートガラス、石英ガラスなどのガラス、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)、フェノキシ樹脂などの透明ポリマー

シートが挙げられる。但し、作製工程において熱処理を要する場合には、その必要な熱処理温度に耐え得る材料を用いることが好ましい。

透光性基板の厚さは、特に限定されないが、0.5～8 mm程度が適当である。

[0016] (支持基板2)

支持基板を構成する材料は、対極触媒層および対極導電膜層を保持できるものであれば特に限定されず、例えば、透光性基板1に記載された材料、セラミック基板、金属基板、プラスチック基板、ラミネートフィルムなどを用いることができる。また、金属基板を用いる場合には、後述する対極導電膜層6や金属膜8を金属基板で代用してもよい。

[0017] (透明導電膜層3)

透明導電膜層を構成する材料は、少なくとも後述する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得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。このような材料としては、例えば、インジウム錫複合酸化物(ITO)、酸化錫(SnO₂)、フッ素をドーピングした酸化錫(FTO)、酸化亜鉛(ZnO)、タンタルあるいはニオブをドーピングした酸化チタンなどが挙げられる。

[0018] 透明導電膜層は、スパッタ法、スプレー法などの公知の方法により、透光性基板1上に形成することができる。

透明導電膜層の膜厚は、0.02～5 μm程度であり、その膜抵抗は低いほどよく、40 Ω/□以下が好ましい。

透光性基板1としてのソーダ石灰フロートガラス上に、透明導電膜層3としてのFTOを積層した透光性導電基板を用いることが特に好ましく、このような透光性導電基板の市販品を用いてもよい。

[0019] (多孔質半導体層4)

多孔質半導体層を構成する材料は、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、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 、 SrCu_2O_2 などの半導体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、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。

[0020] 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。本発明においては、色素増感に関して、アナターゼ型の含有率の高いもの、例えば80%以上のものが特に好ましい。

[0021] 多孔質半導体層の形態としては、半導体微粒子の焼結により得られる多孔質半導体膜、ゾルーゲル法、スパッタ法、スプレー熱分解法などにより得られる薄膜状半導体膜、繊維状半導体膜および針状晶からなる半導体膜などが挙げられ、色素増感太陽電池の使用目的に応じて適宜選択することができる。これらの中でも、色素吸着量などの観点から、多孔質半導体膜、針状晶からなる半導体膜などの比表面積の大きな半導体膜が好ましい。また、半導体微粒子の粒径により入射光の利用率などを調整できる観点から、半導体微粒子から形成される多孔質半導体膜が特に好ましい。

半導体微粒子は、水熱合成法などのゾルーゲル法、硫酸法、塩素法などの公知の方法により製造することができ、目的の半導体微粒子を製造できる方法であれば特に限定されない。これらの中でも、結晶性の観点から、水熱合成法が特に好ましい。

[0022] 半導体微粒子の平均粒径は、1～500nm程度であり、多孔質半導体層の比表面積を大きくするという点から1～50nm程度が好ましい。また、色素増感太陽電池における入射光を効率的に利用するためには、平均粒径の

異なる半導体微粒子を混合してもよく、例えば、前記の半導体微粒子に平均粒径が200～400 nm程度の大きな半導体粒子を添加してもよい。

多孔質半導体層の膜厚は、特に限定されるものではないが、透過性、変換効率などの観点から、0.5～45 μ m程度が好ましい。

[0023] (多孔質半導体層4の形成方法)

多孔質半導体層は、例えば、半導体微粒子を任意に高分子などの有機化合物と共に分散剤、有機溶剤、水などに加え、分散させて懸濁液を得、その懸濁液を透光性基板1上に形成された透明導電膜層3上に塗布し、得られた塗膜を乾燥、焼成することにより形成することができる。

懸濁液に有機化合物を添加することにより、有機化合物が焼成工程で燃焼して多孔質半導体層4中に空隙を確保することができる。また、有機化合物の分子量や添加量を選択することにより多孔質半導体層4の空隙率を変化させることができる。

このような有機化合物は、懸濁液中に溶解し、焼成工程で燃焼して除去できるものであれば特に限定されず、例えば、ポリエチレングリコール、エチルセルロースなどの高分子が挙げられる。

[0024] 有機化合物の種類や量は、使用する半導体微粒子の種類や懸濁液の総重量に対する割合により適宜設定すればよい。半導体微粒子の割合が小さ過ぎる場合には、太陽電池の多孔質半導体層4としての所望の強度が得られないことがあり、半導体微粒子の割合が大き過ぎる場合には、多孔質半導体層4としての所望の空隙率が得られないことがある。したがって、懸濁液の総重量に対する半導体微粒子の割合は、例えば、10～40重量%程度が適当である。

[0025] 有機溶剤としては、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。

懸濁液の塗布方法は、貫通孔の有する多孔質半導体膜を形成できる方法であれば特に限定されず、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法

、スクリーン印刷法などの公知の方法が挙げられる。

[0026] 多孔質半導体層は、特定の平均粒径を有する単一の半導体微粒子を用いて形成した単層膜のみならず、種類や平均粒径の異なる半導体微粒子を含む懸濁液を用いて形成した単層膜、種類や平均粒径の異なる半導体微粒子を含む個々の懸濁液を連続塗布した多層膜であってもよい。また、1回の塗布で所望の膜厚が得られない場合には、同一の懸濁液を連続塗布して膜厚を増加させてもよい。

[0027] 多孔質半導体層の形成において、懸濁液の塗膜を乾燥および焼成に付すが、各工程における温度、時間、雰囲気などの条件は、透光性基板の種類や半導体微粒子の種類などにより適宜設定すればよい。乾燥および焼成は、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。

[0028] 色素増感太陽電池の光電変換効率を向上させるためには、多孔質半導体層に後述する色素をより多く吸着させることが必要となる。このため、多孔質半導体層4は、比表面積がある程度大きなものが好ましく、例えば10～200 m²/g程度が好ましい。

また、多孔質半導体層4の空隙率は、色素の吸着および後述する電荷輸送層7（電解質）中のイオンの拡散、すなわち電荷輸送の観点から、40～80%程度が好ましい。

なお、「空隙率」とは、多孔質半導体層4の体積の中で、細孔が占める体積の割合を%で示した値を意味する。

[0029] （色素）

多孔質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、本発明ではこれらの色素の1種または2種以上を選択的に用いることができる。

[0030] 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、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素などが挙げられる。

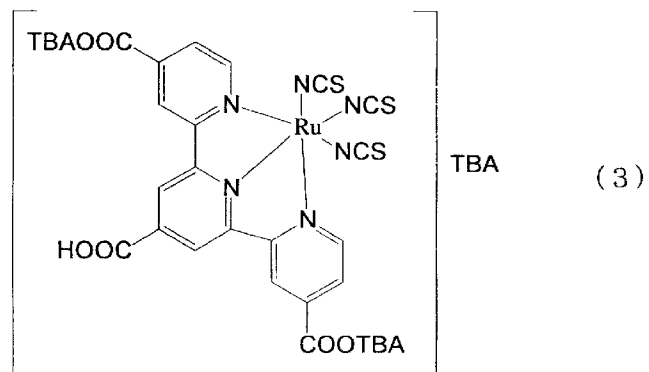
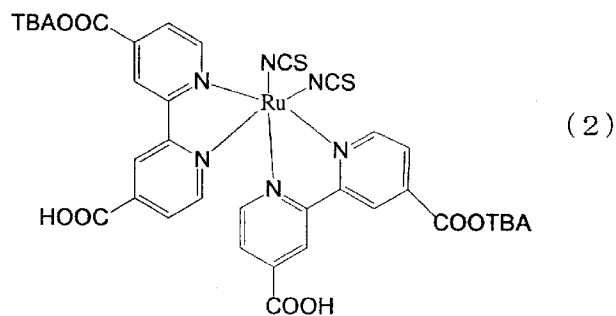
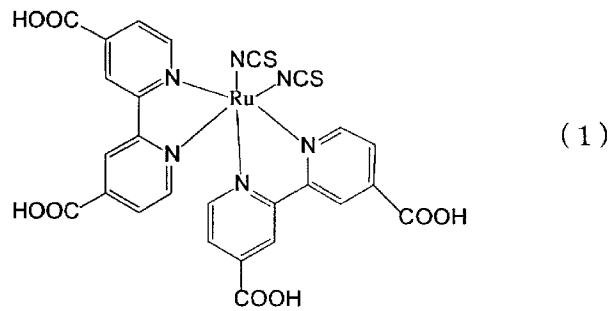
[0031] 金属錯体色素としては、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、Ta、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、Rhなどの金属分子が配位結合した形態のものが挙げられ、具体的には、ルテニウムビピリジン系金属錯体色素、ルテニウムターピリジン系金属錯体色素、ルテニウムクォーターピリジン系金属錯体色素などのルテニウム系金属錯体色素が挙げられる。

[0032] また、多孔質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キシル基、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く、これらの中でもカルボキシル基（COOH基）が特に好ましい。一般に、インターロック基は、励起状態の色素と多孔質半導体層の伝導帯との間の電子移動を容易にする電氣的結合を供給する。

このようなインターロック基を有する色素としては、上述の有機色素および金属錯体色素が挙げられ、これらの中でも次式（1）～（3）で表わされるルテニウム系金属錯体色素が特に好ましい。

[0033]

[化1]



[0034] (色素の吸着法)

多孔質半導体層に色素を吸着させる方法としては、例えば、透光性基板 1 上に透明導電膜層 3 および多孔質半導体層 4 を形成して得られた積層体、または透明導電膜層 3、多孔質半導体層 4 対極触媒層 5 および対極導電膜層 6 を形成して得られた積層体を、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。前者は実施の形態 1、後者は後述する実施の形態 2 を示す。

[0035] 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、例えば、エタノール、メ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、酢酸ブチルなどのエステル類、水などが挙げられる。本発明では、これらの溶剤の２種類以上を混合して用いることもできる。

[0036] 色素吸着用溶液中の色素濃度は、使用する色素および溶剤の種類など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ある程度高濃度である方が好ましく、例えば、 5×10^{-5} モル／リットル以上の濃度が好ましい。

また、色素の吸着状態や多孔質半導体層の表面状態を変性するために、色素吸着用溶液に共吸着剤としてデオキシコール酸などの有機化合物を添加してもよい。

[0037] 多孔質半導体層４への色素吸着時における色素吸着用溶液の温度、浸漬時間、雰囲気などの条件は、多孔質半導体層４を構成する材料や状態、色素吸着用溶液の構成材料などにより適宜設定すればよい。浸漬は、例えば大気雰囲気下、室温程度で行うことができるが、加熱下（ $30 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 程度）で浸漬することにより、多孔質半導体層に色素を効率よく吸着させることができる。

[0038] （対極触媒層５）

対極触媒層を構成する材料は、その表面で電子の受け渡しができ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（Pt）、フラーレンなどのカーボン系材料などが挙げられる。

[0039] （対極導電膜層６）

対極導電膜層は、電子を輸送でき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、透明導電膜層で示された材料、金属材料（チタンなど）が挙げられる。

[0040] （電荷輸送層７）

電荷輸送層は、イオンを輸送できる導電性材料で構成され、例えば、電解

液、高分子電解質などのイオン導電体が好ましい。

イオン導電体としては、酸化還元性電解質を含むものが好ましく、具体的には、鉄系、コバルト系など金属類、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン物質を酸化還元種として用いることができ、これらの中でもヨウ素が特に好ましい。

[0041] ヨウ素を酸化還元種として用いる場合、一般に電池などに使用できるものであれば特に限定されないが、ヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化カルシウムなどの金属ヨウ化物とヨウ素との組み合わせが最も好ましい。さらに、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイドといったイミダゾール塩を混入してもよい。

[0042] また、溶媒としては、プロピレンカーボネートといったカーボネート化合物、アセトニトリルといったニトリル化合物、エタノールといったアルコール類、水、非プロトン極性物質等が挙げられるが、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好ましい。これらの溶剤は1種または2種類以上を混合して用いることができる。

なお、電解液の揮発が問題となる場合は、溶媒の代わりに溶融塩を用いてもよい。

電解質濃度としては、種々の電解質により選択されるが、0.01～1.5モル／リットルの範囲が好ましい。

[0043] なお、図では電荷輸送層7は、多孔質半導体膜層4と対極触媒層5の間に設置されているが、電荷輸送層7は多孔質半導体層4と対極触媒層5の間の電荷の輸送を担うものであるため、多孔質半導体膜層4の内部にも形成されている。

[0044] (金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜8)

金属膜は、少なくともその一部が金属酸化膜で覆われている。

金属膜を構成する材料は、電子を輸送できるものであれば特に限定されない。具体的には、金属膜の材料として、チタン、タングステン、アルミニウム、鉄、ニッケル、およびこれらを含む合金などが挙げられ、これらの中で

も膜形成の点でチタン、アルミニウム、ニッケルが特に好ましい。

これらの金属膜の形成方法としては、金属膜を形成できる方法であれば特に限定されず、蒸着法、スパッタ法、電析などが挙げられる。

図 1 では、対極導電膜層 16 と金属膜 20 が別々に形成されているが、対極導電膜層を金属膜として用いることもできる。

[0045] 金属酸化物膜は、金属膜を構成する金属と同種の金属または異種の金属の金属酸化物からなり、その形成が容易であることから前者が好ましい。

すなわち、金属酸化物膜は、金属膜を構成する金属材料からなる金属酸化物であるのが好ましい。

金属酸化物膜の形成方法としては、金属酸化物膜を形成できる方法であれば特に限定されず、金属膜を大気中などでの放置または加熱処理などに付して、金属膜の表面を酸化させる方法が挙げられる。

また、金属酸化物膜はゾルーゲル法などの方法を用いて形成してもよい。

[0046] (封止材 9)

封止材は、多孔質半導体層 4 と電荷輸送層 7 を封止して、作製した太陽電池または太陽電池モジュールからの電荷輸送層 7 の漏洩や揮発の防止および外部からの不純物の進入を防ぐと共に、透光性基板 1 と支持基板 2 とを接着する機能を有する。

封止材を形成する材料としては、透光性基板 1、支持基板 2、透明導電膜層 3、対極触媒層 5、対極導電膜層 6、金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜 8 の中から選ばれるものと接着可能な絶縁材料であることが好ましく、具体的には、熱融着フィルム、熱硬化樹脂、紫外線硬化樹脂などの高分子材料が挙げられる。

[0047] (集電電極部 10)

本発明の色素増感太陽電池は、金属膜の少なくとも一部を介して集電電極部に電氣的に接続されてなるのが好ましく、金属膜または金属酸化物膜が、少なくともその一部で前記集電電極部と接しているのが特に好ましい。

[0048] (実施形態 2)

図 2 は、本発明の色素増感太陽電池の要部の構成を示す概略断面図である。

この色素増感太陽電池は、透光性基板 11 上に透明導電膜層 13、スクライプライン 13a が形成され、透明導電膜層 13 上に、色素を吸着させた多孔質半導体層 14、多孔質絶縁層 17、対極触媒層 15、対極導電膜層 16 が順に積層されており、透光性基板 11 と支持基板 12 との間に電荷輸送層 18 が設置され、さらに透光性基板 11 に形成された透明導電膜層 13 上と支持基板 12 上に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜 20 が形成され、封止材 19 を介して封止部が形成されている。

上記のように、本発明の色素増感太陽電池は、金属膜が、同一の透光性基板または支持基板上において電氣的に絶縁された複数の部分に分離されているのが好ましい。

[0049] 図 2 のように同一基板上に取り出し電極が形成されている場合、金属膜 20 を多孔質半導体層 14 の周囲全体に形成すると短絡するため、図 3 に示すように、電氣的に絶縁された複数の部分に分ける必要がある。具体的には、表面に透明導電膜層が形成された透光性基板 21 上に、多孔質半導体膜層 23 と金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜 24 が形成され、金属膜と透明導電膜層がスクライプライン 22 を介して電氣的に絶縁されている。透明導電膜や金属膜を電氣的に絶縁された複数の部分に分ける方法としては、形成時にマスクなどを用いてパターン化する方法、形成した後にエッチングやレーザーを用いて部分的に除去する方法などが挙げられるが、最終形態として電氣的に絶縁された複数の部分に分けることができる方法であればどのような方法を用いてもよい。

また、図 2 の色素増感太陽電池では、多孔質半導体層 14 と対極触媒層 15 や対極導電膜層 16 との物理接触および電氣的接続を防ぐために、多孔質絶縁層 17 を設けるのが好ましい。

[0050] (多孔質絶縁層 17)

多孔質絶縁層は、多孔質半導体層 14 と対極触媒層 15 や対極導電膜層 1

6との物理接触および電氣的接続を防ぐ機能を有するものであり、電荷輸送層中の酸化還元種が移動する必要があるため、孔を有する形状であることが好ましく、多孔体であることがより好ましい。

[0051] 物理的に接触を防ぐ手法としては、多孔質半導体層14上にある程度の膜厚の多孔質絶縁層17を形成することが好ましい。ある程度の膜厚を得るため、場合によっては2回以上の膜形成工程を行う。多孔質絶縁層17の厚みとしては、1～100 μ mが適当である。

電氣的に接続を防ぐ手法としては、多孔質絶縁層の材料として高抵抗材料を用いる、あるいは多孔質絶縁層と多孔質半導体層との接触面積および多孔質絶縁層と多孔性対極層との接触面積を低下させることが考えられる。

高抵抗材料としては、一般的に金属酸化物の多くは高抵抗であるため好ましく、より好ましくは、高抵抗材料である酸化ジルコニウムや酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ケイ素などである。なお、多孔質絶縁層は、反射率が高く、多孔質半導体層を通り抜けてきた光を反射する機能を有することが好ましく、このような材料を用いれば反射率の高い多孔質絶縁層を形成することができる利点もある。

[0052] また、接触面積を低下させる場合、膜表面の表面積を減少させることが好ましい。具体的には、多孔質絶縁層17の表面の凹凸を減少させることや、材料微粒子のサイズを大きくするなどの方法が考えられる。

また、電荷輸送層は、多孔質絶縁層を介した多孔質半導体膜層と対極触媒層の間の電荷の輸送を行う必要があるため、これらの空隙に充填されている。

他の構成、形成方法は、実施の形態1に準ずる。

[0053] 以上のことから、本発明の色素増感太陽電池の一実施形態として、
相対して設置された透光性基板と支持基板の間に、前記透光性基板側から、透明導電膜層、色素を吸着させた多孔質半導体層、電荷輸送層、対極触媒層および対極導電膜層、または透明導電膜層、色素を吸着させた多孔質半導体層、多孔質絶縁層、対極触媒層、対極導電膜層および電荷輸送層が積層さ

れ、

前記透光性基板と前記支持基板との間の前記多孔質半導体層の周囲部が封止材により封止され、

前記透光性基板と前記封止材との間または前記支持基板と前記封止材との間の少なくとも一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜が形成されている

色素増感太陽電池が挙げられる。

[0054] (実施形態3)

図5は、本発明の色素増感太陽電池モジュールの要部の構成を示す概略断面図である。

この太陽電池モジュールは、図2の構造の色素増感太陽電池（「単セル」ともいう）の2つ以上が電氣的に直列接続され、これらの単セルが同一の透光性基板41上に形成されてなる。

透光性基板41上に透明導電膜層43、スクライブライン43a、多孔質半導体膜層44、多孔質絶縁層47、対極触媒層46、対極導電膜層47が形成されており、その上に支持基板42が設置され、透明導電膜層43が形成された透光性基板41と支持基板上に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜48が形成されており、これを介して封止材49により封止部が形成されている。さらにこれらの空隙を電荷輸送層50が充填されている。図中、図番51は集電電極部を示す。

上記のように、本発明の色素増感太陽電池モジュールは、異なる基板上に形成されていてもよいが、同一の透光性基板上に形成されてなるのが好ましい。

[0055] より具体的には、この太陽電池モジュールは、単セルの対極導電膜層47の一端が、隣接する他の単セルの透明導電膜層43または金属膜48と電氣的に接続されている。

なお、図5に示す太陽電池モジュールの代りに、図1や図2などに示される単セルの複数個を別の透光性基板上に貼り合せ、隣接する単セルを外部回

路により電氣的に直列接続してもよいが、集積率向上の観点から、複数の太陽電池単セルが同じ透光性基板 4 1 上に形成されている図 3 の構造の太陽電池モジュールが好ましい。

他の構成、形成方法は、実施の形態 1 に準ずる。

実施例

[0056] 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。なお、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。

[0057] (実施例 1)

図 4 に示される製造工程により、図 2 に示される色素増感太陽電池を作製した。

ソーダ石灰フロートガラスからなる透光性基板上にフッ素をドーブした酸化錫 (F T O) からなる膜厚 5 0 0 n m の透明導電膜層が成膜された、3 0 m m (図中 a) × 3 0 m m (図中 b) × 厚さ 1. 0 m m の透明電極基板 5 1 (日本板硝子株式会社製、S n O₂膜付ガラス) を用意した。

まず、図 4 (A) に示すように、所定の大きさの開口部 (1 0. 6 m m × 1 0. 6 m m : 図中 c = 9. 7 m m) を設けてその周囲に金属膜 5 2 として膜厚 3 0 0 n m のチタン (T i) を蒸着により形成した。

次いで、図 4 (B) に示すように、透明電極基板 5 8 の透明電極をレーザースクライブにより切断し、スクライブライン 5 3 (幅 1 0 0 n m) を形成した。

[0058] 次いで、図 4 (C) に示すように、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 : L S - 1 5 0) および多孔質半導体膜 5 4 のパターンを有するスクリーン版 (1 0 m m (図中 d) × 1 0 m m (図中 e) の開口部) を用いて、市販の酸化チタンペースト (S o l a r o n i x 社製、商品名 : D / S P) を透明導電膜層上 (図中 f = 1 0 m m の位置) に塗布し、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 8 0 °C に設定したオーブンで 2 0 分間予備乾燥し、さらに 5 0 0 °C に設定した焼成炉 (株式会社デンケン製、型番 : K D F P - 1 0 0) を用いて空気中で 6 0 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、合計膜厚 $25\mu\text{m}$ の多孔質半導体膜54を得た。また、この焼成工程により金属膜52の表面が酸化されて金属酸化物（酸化チタン）膜が形成された。

[0059] 次いで、図4（D）に示すように、上記のスクリーン印刷機および多孔性絶縁膜55のパターンを有するスクリーン版（ 10.4mm （図中g） $\times$ 10.2mm （図中h）の開口部）を用いて、ジルコニア粒子（平均粒径 50nm ）を含むペーストを多孔質半導体層54上（図中i= 9.9mm およびj= 9.8mm の位置）に塗布し、その後、得られた塗膜を 500°C に設定した上記の焼成炉を用いて60分間で焼成し、平坦部分の膜厚 $13\mu\text{m}$ の多孔質絶縁層55を得た。

[0060] 次いで、図4（E）に示すように、多孔質半導体膜層と位置および大きさが同じになるように対極触媒層56として 10.4mm （図中k） $\times$ 10mm （図中l） $\times$ 膜厚 50nm の白金（Pt）を多孔質絶縁層56（図中m= 10mm およびn= 10mm の位置）上に蒸着により形成した。さらに、図4（F）に示すように、対極導電膜層57として 10.4mm （図中o） $\times$ 10mm （図中p） $\times$ 膜厚 300nm のチタン（Ti）を対極触媒層56（図中q= 9.6mm およびr= 10mm の位置）上に蒸着により形成した。

[0061] 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、多孔質半導体膜54に色素を吸着させた。

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。

[0062] 次いで、支持基板として $21\text{mm}\times 21\text{mm}$ のソーダ石灰フロートガラスからなる基板を用意し、ガラスの端から 5mm の幅で金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜を上記と同様の方法で形成した。

積層体が形成された透光性基板と、金属膜および金属酸化物膜が形成され

た支持基板とを、支持基板の金属膜部分と同じ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℃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封止部を形成した。

[0063] 次いで、支持基板に予め設けておい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、上記と同様の方法で封止部を形成し、図 2 に示す太陽電池（単セル）を完成した。

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。

[0064] その後、得られた太陽電池の外部に露出した金属膜および金属酸化物膜の表面を研磨し、金属酸化物膜の一部を除去した後、集電電極として 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。

次いで、得られた太陽電池の受光面に、開口部の面積が 1.0 cm^2 である黒色のマスクを設置し、 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、光電変換効率（%）を測定した。得られた結果を表 1 に示す。

また、得られた太陽電池を 85℃、85% の恒温恒湿条件下で保持し、液漏れの有無についても検討した。得えられた結果を表 1 に示す。

[0065] （実施例 2）

対極触媒層と対極導電膜層の形成順を逆にすること以外は、実施例 1 と同様にして色素増感太陽電池を作製し、評価した。得えられた結果を表 1 に示す。

[0066] （実施例 3）

対極導電膜層の形成位置および大きさを $q = 0 \text{ mm}$ および $\phi = 20 \text{ mm}$ に

すること以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製し、評価した。得えられた結果を表１に示す。

[0067] (比較例１)

金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜を形成しないこと以外は、実施例１と同様にして色素増感太陽電池を作製し、評価した。得えられた結果を表１に示す。

[0068] (実施例４)

図１に示される色素増感太陽電池を作製した。

ソーダ石灰フロートガラスからなる透光性基板１上にフッ素をドーピングした酸化錫（ＦＴＯ）からなる膜厚５００ｎｍの透明導電膜層３が成膜された、３０ｍｍ×２０ｍｍ×厚さ１．０ｍｍの透明電極基板（日本板硝子株式会社製、ＳｎＯ₂膜付ガラス）を用意した。

まず、実施例１の方法に準じて、多孔質半導体膜４を形成する部分に開口部（１０ｍｍ×１０ｍｍ）を設け、金属膜８として膜厚３００ｎｍのチタン（Ｔｉ）を蒸着により形成した。

次いで、実施例１の方法に準じて、上記の開口部に合計膜厚２５μｍの多孔質半導体膜４を形成した。なお、多孔質半導体膜４の形成時の焼成工程により金属膜８の表面が酸化されて金属酸化物（酸化チタン）膜が形成された。

[0069] 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℃で約５分間乾燥させて、多孔質半導体膜４に色素を吸着させた。

吸着用色素溶液は、前記式（２）の色素（Solaronix社製、商品名：Ruthenium 620 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。

[0070] 次いで、ソーダ石灰フロートガラスからなる支持基板２上にフッ素をドーピングした酸化錫（ＦＴＯ）からなる膜厚５００ｎｍの対極導電膜層６が成膜

された、30mm×20mm×厚さ1mmの透明電極基板（日本板硝子株式会社製、FTO膜付ガラス）を用意した。

この透明電極基板の対極導電膜層6上に、対極触媒層5として膜厚200nmの白金（Pt）を蒸着により形成した。

次いで、支持基板2に開口部（10mm×10mm）を設け、実施例1の方法に準じて、金属膜8として膜厚500nmのチタン（Ti）を蒸着により形成した。実施例1の方法に準じて、得られた支持基板2を500℃に設定した焼成炉を用いて60分間で焼成し、金属膜8の表面を酸化させて金属酸化物（酸化チタン）膜を形成させた。

[0071] 上記の方法で作製した2枚の基板を、多孔質半導体膜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、封止幅5mm）を用いて貼り合せ、約100℃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封止部を形成した。

次いで、実施例1の方法に準じて、支持基板2に予め設けておい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、上記と同様の方法で封止部を形成し、図1に示す太陽電池（単セル）を完成した。

[0072] その後、得られた太陽電池の外部に露出した金属膜および金属酸化物膜の表面を研磨し、金属酸化物膜の一部を除去した後、集電電極として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。

次いで、得られた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、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。得られた結果を表1に示す。

また、得られた太陽電池を85℃、85%の恒温恒湿条件下で保持し、液漏れの有無についても検討した。得えられた結果を表1に示す。

[0073] （実施例5）

ソーダ石灰フロートガラスからなる支持基板2上に、金属膜8を兼ねる対極導電膜層6として膜厚500μmのチタン（Ti）を蒸着し、透光性基板

1の多孔質半導体膜4が対向する部分（10mm×10mm）に膜厚200nmの白金（Pt）を蒸着により形成し、得られた支持基板2を500℃に設定した焼成炉を用いて60分間で焼成し、金属膜8の表面を酸化させて金属酸化物（酸化チタン）膜を形成させること以外は、実施例4と同様にして色素増感太陽電池を作製し、評価した。得えられた結果を表1に示す。

[0074]（比較例2）

金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜を形成しないこと以外は、実施例4と同様にして色素増感太陽電池を作製し、評価した。得えられた結果を表1に示す。

[0075] [表1]

	光電変換効率 (%)	電解液の保持時間 (h：時間)
実施例1	8.6	1000h>
実施例2	9.0	1000h>
実施例3	8.9	1000h>
比較例1	8.0	>250h
実施例4	9.3	1000h>
実施例5	9.1	1000h>
比較例2	8.2	>200h

[0076]（実施例6）

図5に示される色素増感太陽電池モジュールを作製した。

ソーダ石灰フロートガラスからなる透光性基板41上に酸化錫（SnO₂）からなる膜厚500nmの透明導電膜層43が成膜された、65mm×47mm×厚さ1mmの透明電極基板（日本板硝子株式会社製、SnO₂膜付ガラス）を用意した。

実施例1の方法に準じて、透明電極基板の左端から9.1mmの幅、右端から11.3mmの幅、上端および下端から5mmの幅で、金属膜48として膜厚500μmのチタン（Ti）を蒸着により形成した。

次いで、透明電極基板の透明導電膜層43の左端から14.5mmの位置と、そこから7mm間隔で合計4箇所をレーザースクライブにより縦方向に平行に切断し、幅100μmのスクライブライン43aを形成して、透明導

電膜層 4 3 および金属膜 4 8 をパターニングした。

[0077] 次いで、実施例 1 の方法に準じて、4 分割された透明導電膜層 4 3 上の各分割領域に、膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ × 幅 5 mm × 長さ 50 mm の多孔質半導体層 4 4 を形成した。すなわち、多孔質半導体層 4 4 は、透光性基板 4 1 の左端から 11.9 mm の位置を中心として 1 つ、この多孔質半導体層 4 4 の中心から 7 mm の間隔で 3 つ形成された。

[0078] 次いで、実施例 1 の方法に準じて、4 つの多孔質半導体層 4 4 上の各分割領域に、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ × 幅 5.6 mm × 長さ 50.4 mm の多孔質絶縁層 4 5 を形成した。すなわち、多孔質絶縁層 4 5 は、透光性基板 4 1 の左端から 11.9 mm の位置を中心として 1 つ、この多孔質絶縁層 4 5 の中心から 7 mm の間隔で 3 つ形成された。

[0079] 次いで、実施例 1 の方法に準じて、4 つの多孔質絶縁層 4 5 上の多孔質半導体層 4 4 と同じ位置に同じ大きさで、対極触媒層 4 6 として膜厚 100 nm × 幅 5.6 mm × 長さ 50 mm の白金 (Pt) を蒸着により形成した。さらに、実施例 1 の方法に準じて、対極触媒層 4 6 上に対極導電膜層 4 7 として膜厚 300 nm のチタン (Ti) を蒸着により形成した。すなわち、対極導電膜層 4 7 は、透光性基板 4 1 の左端から 12.2 mm の位置を中心として 1 つ、この多孔質絶縁層 3 5 の中心から 7 mm の間隔で 3 つ形成された。

[0080] 次いで、実施例 1 の方法に準じて、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 120 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、多孔質半導体膜 4 5 に色素を吸着させた。

吸着用色素溶液は、前記式 (2) の色素 (Solaronix 社製、商品名: Ruthenium 620-1H3TBA) 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。

[0081] 次いで、支持基板 4 2 として縦 65 mm × 横 36.5 mm のソーダ石灰フロートガラスからなる基板を用意し、実施例 1 の方法に準じて、ガラスの端

から5 mmの幅で金属膜およびその金属酸化物膜48を形成した。

次いで、実施例1の方法に準じて、積層体が形成された透光性基板41と、金属膜および金属酸化物膜48が形成された支持基板42とを貼り合せて封止部を形成した。

次いで、支持基板42に予め形成した電解液注入孔から、実施例1で用いた電解液を注入して封止部49を形成し、電荷輸送層50を形成して、図5に示す太陽電池モジュールを完成した。

[0082] その後、得られた太陽電池モジュールの外部に露出した金属膜および金属酸化物膜の表面を研磨し、金属酸化物膜の一部を除去した後、集電電極58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。

次いで、得られた太陽電池モジュールの受光面に、開口部の面積が13 cm²である黒色のマスクを設置し、1 kW/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。得られた結果を表2に示す。

また、得られた太陽電池を85℃、85%の恒温恒湿条件下で保持し、液漏れの有無についても検討した。得えられた結果を表2に示す。

[0083] （実施例7）

対極触媒層と対極導電膜層の形成順を逆にすること以外は、実施例6と同様にして色素増感太陽電池モジュールを作製し、評価した。得えられた結果を表2に示す。

[0084] （比較例2）

金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜を形成しないこと以外は、実施例1と同様にして色素増感太陽電池モジュールを作製し、評価した。得えられた結果を表2に示す。

[0085]

[表2]

	光電変換効率 (%)	電解液の保持時間 (h : 時間)
実施例 6	7. 6	1 0 0 0 h >
実施例 7	7. 4	1 0 0 0 h >
比較例 3	7. 0	> 1 5 0 h

[0086] 表 1 および表 2 の結果から、金属膜および金属酸化物膜を有する本発明の色素増感太陽電池および色素増感太陽電池モジュールが優れた電池特性と封止性能を有することがわかる。

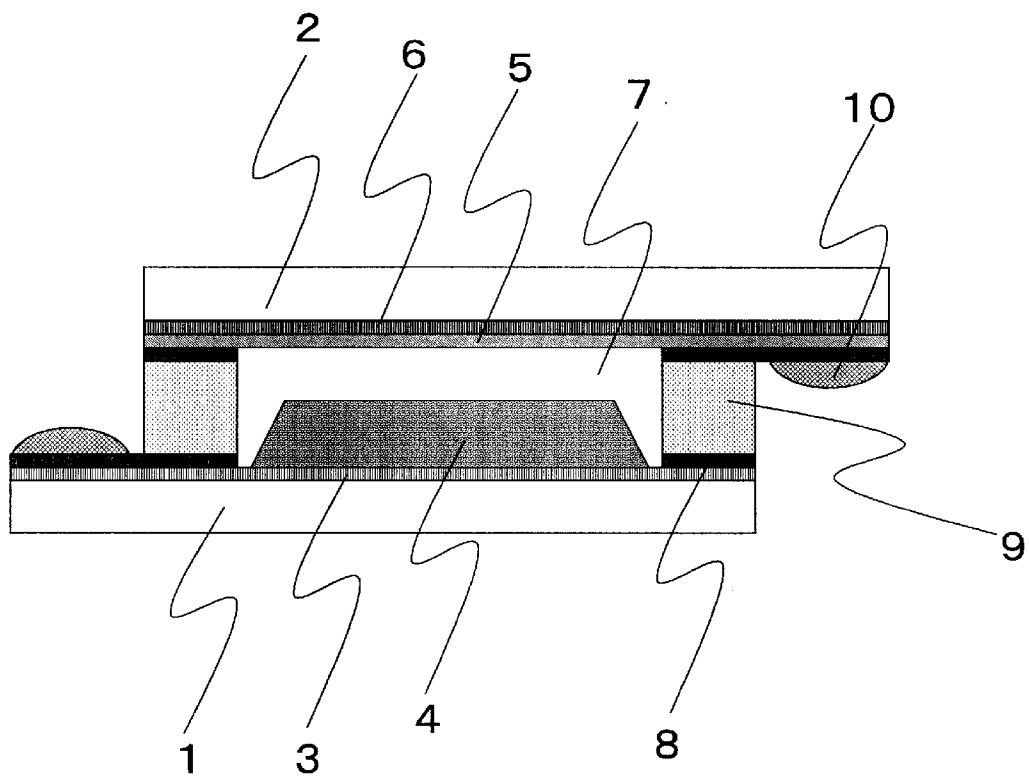
符号の説明

- [0087] 1、11、41 透光性基板
 2、12、42 支持基板
 3、13、43 透明導電膜層
 13a、22、43a、53 スクライブライン
 4、14、23、44、54 多孔質半導体層
 5、15、46、56 対極触媒層
 6、16、47、57 対極導電膜層
 7、18、50 電荷輸送層
 8、20、24、48、52 金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜
 9、19、49 封止材
 10、51 集電電極（集電電極部）
 17、45、55 多孔質絶縁層
 21、58 透明導電膜層が形成された透光性基板（透明電極基板）

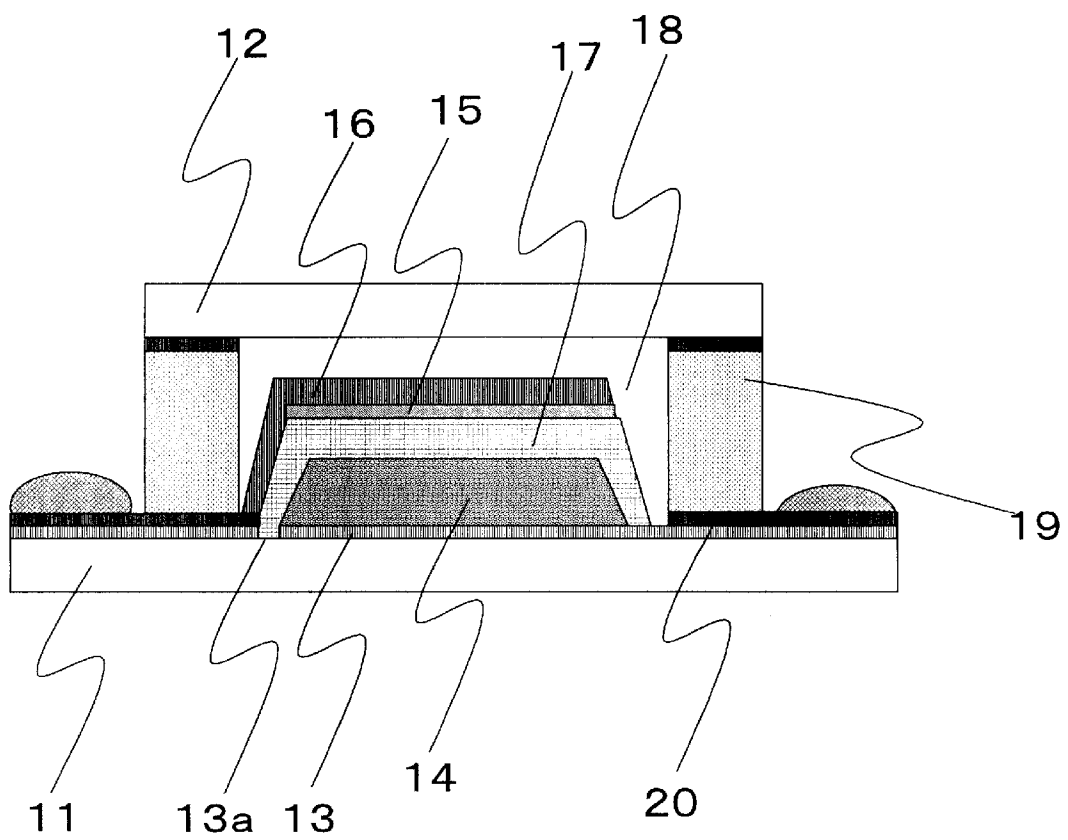
請求の範囲

- [請求項1] 相対して設置された透光性基板と支持基板との間に、透明導電膜層、色素を吸着させた多孔質半導体層、対極触媒層、対極導電膜層および電荷輸送層が設置され、前記透光性基板と前記支持基板との間に封止材が設置され、前記透光性基板と前記封止材との間または前記支持基板と前記封止材との間の少なくとも一部に金属膜およびその金属膜を被覆する金属酸化物膜が設置されている色素増感太陽電池。
- [請求項2] 前記金属酸化物膜が、前記金属膜を構成する金属の酸化物膜である請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項3] 前記色素増感太陽電池が集電電極部をさらに備え、前記集電電極部が前記金属膜の少なくとも一部を介して前記集電電極部に電氣的に接続されてなる請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項4] 前記金属膜および金属酸化物膜が、前記透光性基板または支持基板上において電氣的に絶縁された複数の部分に分離されている請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項5] 前記金属膜および金属酸化物膜の金属が、チタン、タングステン、アルミニウム、鉄、ニッケルおよびこれらを含む合金から選択される請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項6] 前記封止材が、高分子材料からなる請求項1に記載の色素増感太陽電池。
- [請求項7] 請求項1に記載の色素増感太陽電池の2つ以上が電氣的に直列接続されて形成されてなる色素増感太陽電池モジュール。
- [請求項8] 前記2つ以上の色素増感太陽電池が同一の透光性基板上に形成されてなる請求項7に記載の色素増感太陽電池モジュール。

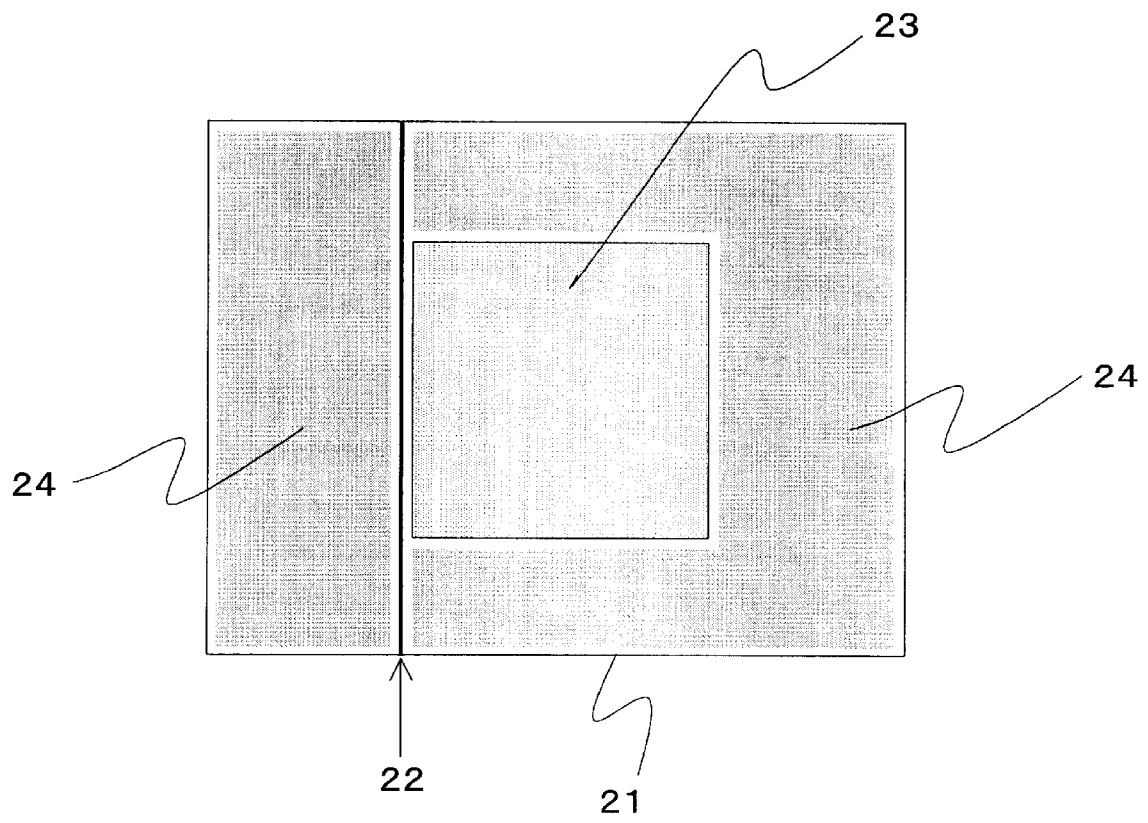
[図1]



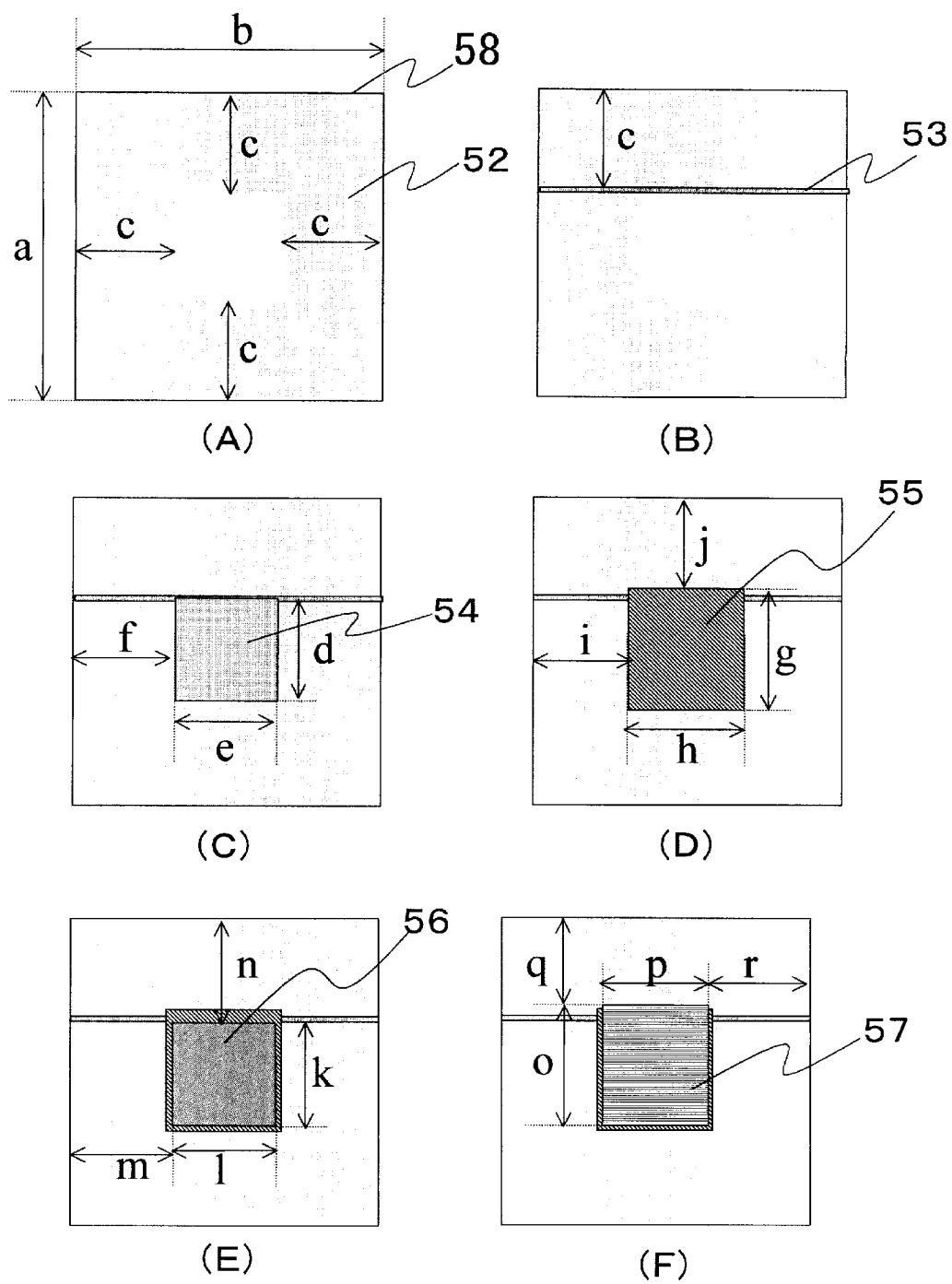
[図2]



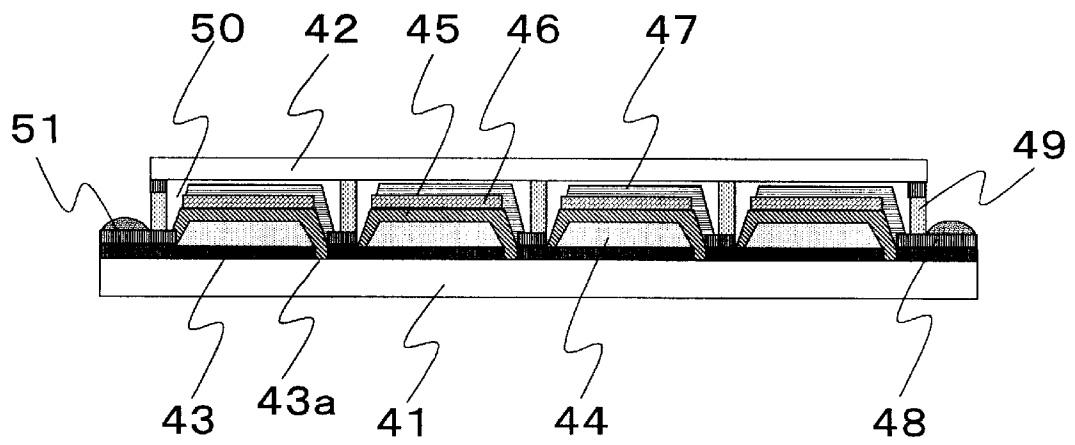
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00 (2006.01) i, H01L31/04 (2006.01) i, H01M2/08 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, H01L31/04, H01M2/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 4504456 B1 (Fujikura Ltd.), 14 July 2010 (14.07.2010), claims; paragraphs [0046] to [0048], [0090] to [0093] & WO 2011/013423 A & KR 10-2011-0037938 A & CN 102084536 A	1, 3, 6 7-8 2, 4-5
Y	JP 2009-289571 A (Kyocera Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; fig. 1 (Family: none)	7-8
A	JP 2010-55935 A (Institute of National Colleges of Technology, Japan), 11 March 2010 (11.03.2010), claims; paragraphs [0020] to [0021], [0034] (Family: none)	1-8

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September, 2011 (29.09.11)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070164

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

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

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

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

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

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

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

In order that a group of inventions set forth in claims comply with the requirement of unity, it is required that a special technical feature for so linking the group of inventions as to form a single general inventive concept is present, but the inventions set forth in claims 1-8 are considered to be linked with one another by only the matter set forth in claim 1.

However, the matter cannot be a special technical feature, since the matter is described in the prior-art documents, for example, JP 4504456 B1 (Fujikura Ltd.), 14 July 2010 (14.07.2010).

(continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

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

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070164

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

Consequently, there is no special technical feature among the group of inventions in claims 1-8 for so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions in claims 1-8 does not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M2/08(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.Cl. H01M14/00, H01L31/04, H01M2/08

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 4504456 B1（株式会社フジクラ）2010.07.14, 【特許請求の範囲】、【0046】－【0048】、【0090】－【0093】 & WO 2011/013423 A & KR 10-2011-0037938 A & CN 102084536 A	1、3、6 7－8 2、4－5
Y	JP 2009-289571 A（京セラ株式会社）2009.12.10, 【特許請求の範囲】、【図1】（ファミリーなし）	7－8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 1

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

4 X

2 9 3 0

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	JP 2010-55935 A (独立行政法人国立高等専門学校機構) 2010.03.11, 【特許請求の範囲】、【0020】－【0021】、【0034】 (ファミリーなし)	1－8

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲の請求項1－8に係る一群の発明は、請求項1に記載されている事項でのみ関連していると認める。

しかしながら、この事項は、先行技術文献、例えば、JP 4504456 B1（株式会社フジクラ）2010.07.14 に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求項1－8に係る一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなる。そのため、請求項1－8に係る一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。