

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004年7月29日 (29.07.2004)

PCT

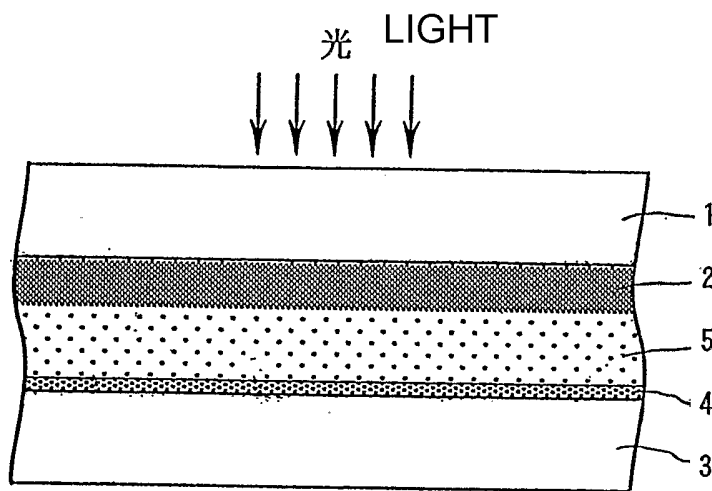
(10) 国際公開番号  
WO 2004/064192 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 14/00, H01L 31/04 (JP). 鈴木 祐輔 (SUZUKI, Yusuke) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 野田 和宏 (NODA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016731
- (22) 国際出願日: 2003年12月25日 (25.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 森 幸一, 外 (MORI, Koh-ichi et al.); 〒171-0022 東京都豊島区南池袋2丁目49番7号 池袋パークビル7階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (30) 優先権データ: 特願2003-1969 2003年1月8日 (08.01.2003) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 諸岡 正浩 (MOROOKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PROCESS FOR FABRICATING THE SAME, ELECTRONIC DEVICE AND PROCESS FOR FABRICATING THE SAME

(54) 発明の名称: 光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法



(57) Abstract: A photoelectric conversion element employing a semiconductor electrode composed of fine semiconductor particles, in which the semiconductor electrode is formed by coating a transparent conductive substrate with paste containing a binder and dispersed with fine semiconductor particles, drying the paste, and then pressing the paste while heating at a temperature between 30°C and the softening point of the transparent conductive substrate or between 30°C and the lower one of the softening point of the transparent conductive substrate and the deactivation point of sensitization dye when the fine semiconductor particles carry the sensitization dye, thereby pressure fixing the fine semiconductor particles onto the transparent conductive

substrate.

(57) 要約: 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子において、結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、ペーストを乾燥させた後、30°C以上、透明導電性基板の軟化温度以下の温度、または、半導体微粒子に増感色素を担持させる場合には30°C以上、透明導電性基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらそのペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に圧着して半導体電極を形成する。

WO 2004/064192 A1



パ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法

5

## 技術分野

この発明は、光電変換素子およびその製造方法ならびに電子装置およびその製造方法に関し、例えば、半導体微粒子からなる半導体電極を用いた湿式太陽電池に適用して好適なものである。

10

## 背景技術

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。

15

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。

20

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。

25

しかし、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、コスト面で不利であった。

5 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等の特徴があるが、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、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。

10 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、この太陽電池の光電変換効率は1%以下と非常に低く、耐久性にも問題があった。

15 こうした中で、Nature, 353, p. 737, 1991 (文献1)に、色素によって増感された多孔質半導体微粒子を用いた安価な太陽電池が報告された。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。この太陽電池の利点は、安価な酸化チタン等の酸化物半導体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高く、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20 真空プロセスが必要無いため、大型の設備等も必要無い。

しかし、この太陽電池は、多孔質半導体電極を作製する過程で約500℃での高温焼成プロセスを必要とするため、この焼成温度に耐える基板の使用が不可欠となり、基板選択の自由度が減少するという25 問題がある。これに関しては、300℃未満での低温焼成、さらには、乾式製膜法や湿式での電解析出法を応用した、焼成プロセスを用いな

い半導体電極の作製方法に関する研究も数多く報告されているが、これらの方法により作製された半導体電極は耐久性が乏しく、太陽電池の光電変換効率も数%未満に留まっているのが現状である。

5 こうした中で、A. Hagfeldt らは結着剤を含む酸化チタン微粒子のペーストを基板上に塗布後、このペーストをプレスすることで基板上に半導体微粒子を圧着するという、室温下で半導体電極を作製可能なプロセスを発表した (Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 145, p. 107, 2001 (文献 2))。

10 文献 2 によれば、室温下で半導体電極を作製した色素増感太陽電池の光電変換効率は約 4 ~ 5 % に達しているが、焼成プロセスを用いて半導体電極を作製した太陽電池と比較すると光電変換効率は低い。また、この方法によれば、室温下で半導体電極を作製するため、耐熱性の低いプラスチック基板も透明電極の支持体として使用可能となるが、ペーストのプレスによりプラスチック基板上に圧着形成した半導体微  
15 粒子層は基板に対する密着性および柔軟性が低く、湾曲や伸縮に対する耐久性に課題がある。また、結着剤にエチルセルロースを用いているが、このエチルセルロースはアルコールや有機溶媒に可溶であり、色素染色の際に用いる色素溶液や電解液中に溶解し、時間と共に著しく特性が劣化してしまう。

20 従って、この発明が解決しようとする課題は、半導体微粒子からなる半導体電極の基板に対する密着性および半導体電極の柔軟性が高く、湾曲や伸縮に対する耐久性が高く、しかも光電変換特性に優れた光電変換素子およびその製造方法を提供することである。

25 この発明が解決しようとする課題は、より一般的には、半導体微粒子からなる半導体電極の基板に対する密着性および半導体電極の柔軟性が高く、湾曲や伸縮に対する耐久性が高く、しかも特性に優れた電

子装置およびその製造方法を提供することである。

#### 発明の開示

本発明者は、従来技術が有する上記課題を解決すべく種々実験および検討を行った結果、半導体微粒子を分散させたペーストのプレス工程を常温ではなく、より高い温度で行うことが、半導体電極の基板に対する密着性および柔軟性の向上や光電変換効率の向上に有効であることを見出し、この発明を案出するに至ったものである。

すなわち、上記課題を解決するために、この発明の第1の発明は、  
10 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子の製造方法において、

結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、

ペーストを乾燥させた後、30℃以上、透明導電性基板の軟化温度  
15 以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に圧着して半導体電極を形成するようにしたことを特徴とするものである。

この発明の第2の発明は、

半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子において、  
20 結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、

ペーストを乾燥させた後、30℃以上、透明導電性基板の軟化温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に圧着して半導体電極を形成した

25 ことを特徴とするものである。

この発明の第3の発明は、

半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子の製造方法において、

結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、

- 5      ペーストを乾燥させた後、30℃以上、透明導電性基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に圧着して半導体電極を形成するようにしたことを特徴とするものである。

- 10     この発明の第4の発明は、半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子において、結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、
- 15     ペーストを乾燥させた後、30℃以上、透明導電性基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に圧着して半導体電極を形成したことを特徴とするものである。

- 20     この発明において、乾燥させたペーストをプレスする際の温度は、半導体電極の基板に対する密着性および柔軟性の改善効果を十分に得るため、好ましくは40℃以上、より好ましくは50℃以上とする。一方、透明導電性基板の支持体として透明プラスチック基板を用いたり、ペーストに分散された半導体微粒子に予め増感色素が担持されている場合には、使用する透明導電性基板や増感色素にもよるが、この
- 25     プレスの際の温度の上限は一般的には150～200℃である。このプレスの際の温度は、典型的には50℃以上120℃以下である。ペ

ペーストの乾燥は、ペーストに含まれる溶媒を除去するために行われ、乾燥温度は、溶媒の沸点以下で、溶媒が水の場合は例えば50℃前後、溶媒が有機溶媒の場合は100℃前後が一般的である。

ペーストのプレス方法に特に制限は無く、平板式のプレス機等を用いるプレス成型法、ロール等を用いるロールプレス法や圧延（カレンダー）法等種々の方法を用いることができる。プレスの際にペーストに加える圧力に上限は無いが、高い圧力を加えた場合には半導体微粒子層の基板への密着性が高まるため、耐久性に優れた光電変換素子を実現することができる。この圧力は通常500 kg/cm<sup>2</sup>以上であり、好ましくは1000 kg/cm<sup>2</sup>以上であり、さらに好ましくは5000 kg/cm<sup>2</sup>以上である。加熱プレスする時間は特に制限されないが、通常1秒～600秒程度であり、生産性や半導体微粒子層の密着性を考慮すると好ましくは3秒～300秒である。

透明導電性基板は、導電性または非導電性の透明支持基板上に透明導電膜を形成したものであっても、全体が導電性の透明基板であっても良い。この透明支持基板の材質は特に制限されず、透明であれば種々の基材を用いることができる。この透明支持基板は、光電変換素子外部から侵入する水分やガスの遮断性、耐溶剤性、耐候性等に優れているものが好ましく、具体的には、石英、ガラス等の透明無機基板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリフッ化ビニリデン、テトラアセチルセルロース、ブROM化フェノキシ、アラミド類、ポリイミド類、ポリスチレン類、ポリアリレート類、ポリスルホン類、ポリオレフィン類等の透明プラスチック基板が挙げられるが、これらに限定されるものではない。この透明支持基板としては、加工性、軽量性等を考慮すると、



透明プラスチック基板を用いるのが好ましい。また、この透明支持基板の厚さは特に制限されず、光の透過率、光電変換素子内部と外部との遮断性等によって自由に選択することができる。

透明導電性基板の表面抵抗は低いほど好ましい。具体的には、透明導電性基板の表面抵抗は  $500 \Omega/\square$  以下が好ましく、 $100 \Omega/\square$  以下がさらに好ましい。透明支持基板上に透明導電膜を形成する場合、そ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)、フッ素ドープ  $\text{SnO}_2$  (FTO)、 $\text{SnO}_2$  等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、これらを2種類以上組み合わせて用いることができる。また、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、透明導電性基板上に導電性の高い金属の配線をパターンニングすることも可能である。

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等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、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{TiSrO}_3$ 、 $\text{SnO}_2$  等であり、これらのうち  $\text{TiO}_2$  が特に好ましい。また、半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、2種類以上混合して用いることもできる。

半導体微粒子の粒径に特に制限は無いが、一次粒子の平均粒径で  $1 \sim 200 \text{ nm}$  が好ましく、特に好ましくは  $5 \sim 100 \text{ nm}$  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。

5 結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストの作製方法に特に制限は無いが、物性、利便性、製造コスト等を考慮した場合、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等の溶媒に均一分散し、さらに結着剤を添加してペーストを調製し、透明導電性基板上に塗布する方法が好ましい。塗布方法は特に制限はなく、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、スクリーン印刷等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、スラリーでも良いし、あるいは酸化チタンアルコキシドを加水分解する等の公知の方法によって所定の粒径のものを作っても良い。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等を使用して粒子の粉碎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、キレート剤等を添加することができる。

10  
15  
20

ペーストに添加する結着剤は、色素染色の際の色素溶液や電解液に不溶であることが好ましい。この結着剤としては公知のものを使用することができ、セルロース類、ポリエーテル類、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、  
25 ポリエチレンイミン、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリフッ化ビ

ニリデン、スチレンブタジエンラバー、ポリアミドイミド、ポリテトラフルオロエチレン（フッ素樹脂）等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2種類以上混合して用いても構わない。

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  $\mu\text{m}$ であり、1～50  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、3～30  $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。半導体微粒子層の厚さを増すために、一度プレス成型した半導体微粒子層の上から再度ペーストを重ね塗りし、これを再度プレスすることにより半導体微粒子層を積層させることも可能である。半導体微粒子の表面積の増大や、半導体微粒子層の不純物を除去し、色素から半導体微粒子への電子注入効率を高める目的で、例えば四塩化チタン水溶液を用いた化学メッキや三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理を行っても良い。また、半導体微粒子層のインピーダンスを低減させる目的で導電助剤を添加しても良い。

半導体微粒子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、エリスロシン等のキサンテン系色素、キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素、フェノサフラニン、カブリブルー、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料、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等のポルフィリン系化合物、その他アゾ色素、フタロシアニン化合物、クマリン系化合物、ルテニウム（Ru）ビピリジン錯化合物、アントラキノン系色素、多環キノン系色素等が挙げられる。この中でも、Ruビピリジン錯化合物は量子

収率が高く特に好ましいが、これに限定されるものではなく、単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。

上記色素の半導体微粒子層への担持方法に特に制限は無く、例えば上記色素をアルコール類、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、水等の溶媒に溶解させ、これに半導体微粒子層を浸漬し、もしくは色素溶液を半導体微粒子層に塗布する方法が一般的である。また、上記色素を半導体微粒子の分散されたペーストへ溶解させ、予め色素が担持された状態の半導体微粒子を塗布、プレス成型する方法がより好ましい。この場合、1半導体微粒子に対する色素分子の仕込み量は1~1000分子であり、1~100分子がさらに好ましい。また、色素分子が半導体微粒子に対して大過剰に担持された場合、光エネルギーによって励起された電子が半導体微粒子に注入されず、電解質を還元するためエネルギーロスの原因となる。従って、色素分子は半導体微粒子に対して単分子吸着が理想的な状態であり、必要に応じて担持させる温度や圧力を変化させることが可能である。色素同士の会合を低減する目的でデオキシコール酸等のカルボン酸類を添加しても良い。また紫外線吸収剤を併用することもできる。

過剰に担持された色素の除去を促進する目的で、色素が担持された半導体微粒子層に対し、アミン類を用いて表面を処理しても良い。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等が挙げられ、これらが液体の場合は、そのまま用いても良いし、有機溶媒に溶解して用いても良い。

対極は導電性物質であれば任意のものを用いることができるが、絶

縁性の物質でも、半導体電極に面している側に導電層が設置されてい  
れば、これも使用可能である。ただし、電気化学的に安定である材料  
を電極として用いることが好ましく、具体的には、白金、金、カーボ  
ン等を用いることが望ましい。また、酸化還元の触媒効果を向上させ  
5 る目的で、半導体電極に面している側は微細構造で表面積が増大して  
いることが好ましく、例えば、白金であれば白金黒状態に、カーボン  
であれば多孔質状態になっていることが望まれる。白金黒状態は、白  
金の陽極酸化法、塩化白金酸処理などによって、また、多孔質状態の  
カーボンは、カーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成等の方法に  
10 より形成することができる。

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/フェリシニウムイオンなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、ア  
15 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、ビオロ  
ゲン色素、ヒドロキノン/キノン等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  $Li$ 、 $Na$ 、 $K$ 、 $Mg$ 、 $Ca$ 、 $Cs$  等、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、イミダゾリウム類等の 4 級アンモニウム化合物が好適  
20 であるが、これらに限定されるものではなく、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  
ミダゾリウムヨウダイド等の 4 級アンモニウム化合物を組み合わせた  
電解質が好適である。電解質塩の濃度は、溶媒に対して  $0.05 M \sim$   
 $5 M$  が好ましく、さらに好ましくは  $0.2 M \sim 1 M$  である。 $I_2$  や  $Br_2$   
25  $Br_2$  の濃度は  $0.0005 M \sim 1 M$  が好ましく、さらに好ましくは  $0.$   
 $001 \sim 0.1 M$  である。また、開放電圧、短絡電流を向上させる目

的で4-tert-ブチルピリジンやカルボン酸等の各種添加剤を加えることもできる。

上記電解質組成物を構成する溶媒としては、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ノン、3-メチルオキサゾリジノン、炭化水素等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、単独もしくは2種類以上混合して用いることができる。また、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室温イオン性液体を用いることも可能である。

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、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、機械的強度は低下する。また、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50wt%~99wt%が望ましく、80wt%~97wt%がより好ましい。また、上記電解質と可塑剤を用いて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光電変換素子を実現することも可能である。

光電変換素子の製造方法は特に限定されないが、例えば電解質組成物が液状、もしくは光電変換素子内部でゲル化させることが可能であり、導入前は液状の電解質組成物の場合、半導体電極と対極とを向かい合わせ、2つの電極が接しないように半導体電極が形成されてい

- い基板部分を封止する。このとき、半導体電極と対極との隙間に特に制限は無いが、通常1～100 $\mu$ mであり、より好ましくは1～50 $\mu$ mである。この電極間の距離が長すぎると、導電率の低下から光電流が減少してしまう。封止方法は特に制限されないが、対光性、絶縁性、防湿性を備えた材料が好ましく、種々の溶接法、エポキシ樹脂、紫外線硬化樹脂、アクリル系接着剤、EVA（エチレンビニルアセテート）、アイオノマー樹脂、セラミック、熱融着フィルム等を用いることができる。また、電解質組成物の溶液を注液する注入口が必要であるが、半導体電極層およびそれに対向する部分の対極上でなければ、
- 5
- 10 注入口の場所は特に限定されない。注液方法に特に制限は無いが、予め封止され、溶液の注入口を開けられた上記セルの内部に注液を行う方法が好ましい。この場合、注入口に溶液を数滴垂らし、毛細管現象により注液する方法が簡便である。また、必要に応じて減圧もしくは加熱下で注液の操作を行うこともできる。完全に溶液が注入された後、
- 15 注入口に残った溶液を除去し、注入口を封止する。この封止方法にも特に制限は無いが、必要であればガラス板やプラスチック基板を封止剤で貼り付けて封止することもできる。また、ポリマーなどを用いたゲル状電解質、全固体型の電解質の場合、色素を担持した半導体電極上で電解質組成物と可塑剤を含むポリマー溶液をキャスト法により揮
- 20 発除去させる。可塑剤を完全に除去した後、上記方法と同様に封止を行う。この封止は真空シーラーなどを用いて、不活性ガス雰囲気下、もしくは減圧中で行うことが好ましい。封止を行った後、電解質を半導体微粒子層へ十分に含浸させるため、必要に応じて加熱、加圧の操作を行うことも可能である。
- 25 光電変換素子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。

半導体微粒子からなる半導体電極を形成する場合に、結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、30℃以上、透明導電性基板の軟化温度以下の温度に加熱しながらそのペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に  
5 圧着して半導体電極を形成する等の上記の方法は、光電変換素子のみならず、およそ半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置全般に適用することができるものである。

そこで、この発明の第5の発明は、  
半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置の製造方法にお  
10 いて、

結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

ペーストを乾燥させた後、30℃以上、基板の軟化温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を基板  
15 上に圧着して半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とするものである。

この発明の第6の発明は、

半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置において、  
結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布  
20 し、

ペーストを乾燥させた後、30℃以上、基板の軟化温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を基板  
上に圧着して半導体電極を形成した

ことを特徴とするものである。

この発明の第7の発明は、

半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置の製造方法にお



いて、

結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

ペーストを乾燥させた後、30℃以上、基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を基板上に圧着して半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とするものである。

この発明の第8の発明は、

10 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置において、

結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

ペーストを乾燥させた後、30℃以上、基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらペーストをプレスすることにより半導体微粒子を基板上に圧着して半導体電極を形成した

ことを特徴とするものである。

第1～第4の発明に関連して述べた上記のことは、その性質に反しない限り、第5～第8の発明にも同様に成立する。ただし、電子装置の用途や機能によっては、半導体電極が形成される基板は必ずしも導電性や透明性を有している必要は無い。

上述のように構成されたこの発明によれば、30℃以上、透明導電性基板あるいは基板の軟化温度以下の温度、あるいは、30℃以上、透明導電性基板あるいは基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながら、結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストをプレスすることにより半導体微粒子

を基板上に圧着して半導体電極を形成するようにしていることにより、半導体電極の基板に対する密着性および柔軟性の向上を図ることができ、湾曲や屈曲に対する半導体電極の耐久性の向上を図ることができる。

5

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子の要部の断面図、第2図は、この発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子の要部の断面図、第3図Aおよび第3図Bは、この発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子の製造方法を説明す  
10 ための断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、この発明の一実施形態について図面を参照しながら説明する。

15 第1図はこの発明の一実施形態による色素増感湿式光電変換素子を示す。

第1図に示すように、この色素増感湿式光電変換素子においては、透明導電性基板1上に増感色素を担持した半導体微粒子層2（半導体電極）が形成されたものと、透明導電性基板3上に白金または白金触媒層4が形成されたものとが、それらの半導体微粒子層2および白金または白金触媒層4が所定の間隔をおいて互いに対向するように配置されており、それらの間の空間に電解質層（電解液）5が封入されている。この電解質層5は、図示省略した所定の封止部材により封入さ  
20 れている。ここで、半導体微粒子層2は、結着剤を含む、増感色素が予め担持されている半導体微粒子が分散されたペーストをプレスによ  
25 り圧着することで形成されたものである。

第2図に、特に、透明導電性基板1が透明基板1a上に透明電極1bが形成されたものであり、透明導電性基板3が透明基板3a上に透明電極3bが形成されたものである場合の色素増感湿式光電変換素子を示す。

- 5 透明導電性基板1（あるいは透明基板1aおよび透明電極1b）、半導体微粒子層2、透明導電性基板3（あるいは透明基板3aおよび透明電極3b）および電解質層5としては、すでに挙げたものの中から、必要に応じて選択することができる。

次に、この色素増感湿式光電変換素子の製造方法について説明する。

- 10 すなわち、まず透明導電性基板1を用意する。次に、第3図Aに示すように、この透明導電性基板1上に、結着剤を含む、増感色素を担持した半導体微粒子が分散されたペースト6を所定のギャップ（厚さ）に塗布する。次に、30℃以上、透明導電性基板1の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下、好ましくは50℃以上
- 15 120℃以下の温度に加熱しながら、このペースト6を所定の方法および圧力でプレスする。この圧力は500kg/cm<sup>2</sup>以上であり、好ましくは5000kg/cm<sup>2</sup>以上20000kg/cm<sup>2</sup>以下である。この加熱プレスにより、第3図Bに示すように、透明導電性基板1上に色素担持半導体微粒子層2が圧着形成される。

- 20 一方、別途透明導電性基板3を用意し、その上に白金または白金触媒層4を形成する。

- そして、上記の透明導電性基板1とこの透明導電性基板3とをそれらの半導体微粒子層2および白金または白金触媒層4が所定の間隔、例えば1～100μm、好ましくは1～50μmの間隔をおいて互い
- 25 に対向するように配置するとともに、所定の封止部材を用いて電解質層5が封入される空間を作り、この空間に予め形成された注液口から

電解質層 5 を注入する。その後、この注液口を塞ぐ。これによって、色素増感湿式光電変換素子が製造される。

次に、この色素増感湿式光電変換素子の動作について説明する。

透明導電性基板 1 側からこの透明導電性基板 1 を透過して入射した  
5 光は、半導体微粒子層 2 の表面に担持された増感色素を励起して電子  
を発生する。この電子は、速やかに増感色素から半導体微粒子層 2 の  
半導体微粒子に渡される。一方、電子を失った増感色素は、電解質層  
5 のイオンから電子を受け取り、電子を渡した分子は、再び対極の白  
金または白金触媒層 4 で電子を受け取る。この一連の過程により、半  
10 導体微粒子層 2 と電氣的に接続された透明導電性基板 1 と、白金また  
は白金触媒層 4 と電氣的に接続された透明導電性基板 3 との間に起電  
力が発生する。このようにして光電変換が行われる。

以上のように、この一実施形態によれば、30℃以上、透明導電性  
基板 1 の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以  
15 下、好ましくは 50℃以上 120℃以下の温度に加熱しながら、結着  
剤を含む、増感色素が予め担持された半導体微粒子が分散されたペー  
スト 6 をプレスして透明導電性基板 1 上に半導体微粒子層 2 を圧着形  
成するので、半導体微粒子層 2 の基板に対する密着性および柔軟性の  
向上を図ることができ、それによって半導体微粒子層 2 の湾曲や伸縮  
20 に対する耐久性が高くなり、しかも光電変換効率が十分に高い。この  
ため、耐久性および光電変換特性に優れた色素増感湿式光電変換素子、  
特に色素増感湿式太陽電池を実現することができる。また、この色素  
増感湿式光電変換素子は高温焼成プロセスを用いずに製造すること  
ができるため、基板の材料の選択の自由度が高い。

25 色素増感湿式光電変換素子の実施例について説明する。実施例の条  
件を表 1 にまとめて示す。また、実施例の測定結果を、比較例の測定

結果とともに表 2 に示す。

表 1

	プレス温度(°C)	プレス圧力(kg/cm <sup>2</sup> )	結着剤	
5	実施例1	120	10000	ヒドロキシエチルセルロース
	実施例2	120	5000	同上
	実施例3	120	1000	同上
	実施例4	70	10000	同上
	実施例5	70	5000	同上
	実施例6	70	1000	同上
	実施例7	120	10000	同上
10	実施例8	120	5000	同上
	実施例9	120	1000	同上
	実施例10	70	10000	同上
	実施例11	70	5000	同上
	実施例12	70	1000	同上
	実施例13	120	10000	エチルセルロース
	実施例14	120	10000	カルボキシメチルセルロース
	実施例15	120	10000	ポリビニルアルコール
15	実施例16	120	10000	ポリアクリル酸
	実施例17	120	10000	ポリアクリルアミド
	実施例18	120	10000	ポリエチレンイミン
	実施例19	120	10000	ポリエチレングリコール
	実施例20	120	10000	ポリフッ化ビニリデン
	実施例21	120	10000	ポリメタクリル酸メチル
	実施例22	120	10000	スチレンブタジエンラバー
	実施例23	120	10000	ヒドロキシエチルセルロース
20	比較例1	室温	10000	同上
	比較例2	室温	5000	同上
	比較例3	室温	1000	同上
	比較例4	室温	10000	同上
	比較例5	室温	5000	同上
	比較例6	室温	1000	同上

25

表 2

	作製直後	1ヵ月後	2ヵ月後	3ヵ月後	
5	実施例1	7.5%(○)	7.3%(○)	7.2%(○)	7.2%(○)
	実施例2	6.2%(○)	6.0%(○)	5.7%(○)	5.5%(○)
	実施例3	5.8%(○)	5.4%(○)	5.2%(△)	5.0%(△)
	実施例4	5.9%(○)	5.5%(○)	5.2%(○)	5.0%(○)
	実施例5	5.5%(○)	5.2%(○)	4.8%(○)	4.6%(○)
	実施例6	5.1%(○)	4.5%(○)	4.0%(△)	3.7%(△)
	実施例7	7.2%(○)	7.0%(○)	6.9%(○)	6.8%(○)
10	実施例8	6.0%(○)	5.7%(○)	5.5%(○)	5.3%(○)
	実施例9	5.6%(○)	5.2%(○)	5.0%(○)	4.7%(△)
	実施例10	5.4%(○)	5.1%(○)	4.9%(○)	4.8%(○)
	実施例11	5.2%(○)	4.9%(○)	4.7%(○)	4.5%(○)
	実施例12	4.9%(○)	4.7%(○)	4.4%(△)	4.1%(△)
	実施例13	7.3%(○)	7.1%(○)	7.0%(○)	6.9%(○)
	実施例14	7.4%(○)	7.3%(○)	7.2%(○)	7.2%(○)
	実施例15	7.2%(○)	7.2%(○)	7.1%(○)	7.1%(○)
15	実施例16	7.1%(○)	7.0%(○)	7.0%(○)	6.9%(○)
	実施例17	6.8%(○)	6.7%(○)	6.6%(○)	6.6%(○)
	実施例18	6.6%(○)	6.5%(○)	6.4%(○)	6.3%(○)
	実施例19	7.0%(○)	6.8%(○)	6.6%(○)	6.4%(○)
	実施例20	7.2%(○)	7.2%(○)	7.1%(○)	7.1%(○)
	実施例21	6.9%(○)	6.8%(○)	6.8%(○)	6.7%(○)
	実施例22	6.7%(○)	6.6%(○)	6.5%(○)	6.3%(○)
	実施例23	7.5%(-)	7.3%(-)	7.3%(-)	7.2%(-)
20	比較例1	4.5%(△)	4.1%(△)	3.8%(×)	3.4%(×)
	比較例2	4.2%(△)	3.6%(×)	3.4%(×)	3.0%(×)
	比較例3	3.9%(×)	3.7%(×)	3.5%(×)	3.0%(×)
	比較例4	4.5%(△)	4.0%(△)	3.7%(×)	3.5%(×)
	比較例5	4.1%(×)	3.7%(×)	3.5%(×)	3.3%(×)
	比較例6	3.9%(×)	3.6%(×)	3.4%(×)	3.2%(×)
	比較例7	7.5%(-)	7.4%(-)	7.4%(-)	7.4%(-)
	比較例8	2.6%(-)	2.0%(-)	1.5%(-)	1.1%(-)
25	比較例9	1.2%(×)	0.6%(×)	0.3%(×)	0.2%(×)

○内は膜の状態を示す ○：良好 △：クラック発生 ×：剥離発生

実施例 1

半導体微粒子として  $TiO_2$  微粒子を用いた。結着剤を含む、 $TiO_2$  微粒子が分散されたペーストを荒川裕則「色素増感太陽電池の最新技術」(シーエムシー) p.45-47(2001)を参考にして以下のように作製した。125mlのチタンイソプロポキシドを750mlの0.1M硝酸水溶液に室温で攪拌しながらゆっくり滴下した。滴下が終了したら、この溶液を80℃の恒温槽に移し、8時間攪拌して、白濁した半透明のゾル溶液を得た。このゾル溶液を室温まで放冷し、ガラスフィルターでろ過した後、700mlにメスアップした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220℃で12時間水熱処理を行った後、1時間超音波処理を行うことにより分散処理した。次いでこの溶液をエバポレーターにより40℃で濃縮し、 $TiO_2$ の含有量が20wt%になるように調製した。この濃縮ゾル溶液に、ペースト中の $TiO_2$ の重量に対して5wt%となるようにヒドロキシエチルセルロースを添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘した $TiO_2$ ペーストを得た。

この $TiO_2$ ペーストに、シスービス(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)二水和物を、1 $TiO_2$ 微粒子に対して10分子の仕込み比で溶解させ、 $TiO_2$ 微粒子に色素を吸着させた。

得られた色素担持 $TiO_2$ ペーストをブレードコーティング法により、表面を $SnO_2$ で被覆した導電性PET基板(シート抵抗50Ω/□)に大きさ1cm×1cm、ギャップ200μmで塗布した後、プレス成型機により120℃、10000kg/cm<sup>2</sup>の条件で30秒間圧着した。こうして圧着形成された色素担持 $TiO_2$ 微粒子層の上にさらにギャップ200μmで上記色素担持 $TiO_2$ ペーストをブ

レードコーティングし、上記と同様の条件で色素担持  $TiO_2$  微粒子層を圧着形成した。

対極は、予め 1 mm の注液口が開けられた、表面を  $SnO_2$  で被覆した導電性 PET 基板（シート抵抗  $50 \Omega/\square$ ）に白金を厚さ 100 nm スパッタしたものを用いた。

上記のように形成された色素担持  $TiO_2$  微粒子層、すなわち半導体電極と対極の白金面とを向かい合わせ、その外周を厚さ  $30 \mu m$  の EVA フィルムとエポキシ接着剤とによって封止した。

一方、メトキシプロピオニトリル 3 g に、ヨウ化リチウム ( $LiI$ ) 0.04 g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウダ  
10 イド 0.479 g、ヨウ素 ( $I_2$ ) 0.0381 g、4-tert-ブチルピリジン 0.2 g を溶解させて混合溶液を作製し、電解質組成物を調製した。

上記の電解質組成物を上記のように予め形成した注液口に数滴垂らし、減圧することで素子内部に注液した後、注液口を EVA フィルム、  
15 エポキシ接着剤および PET 基板で封止し、色素増感湿式光電変換素子を得た。

#### 実施例 2 ~ 6

表 1 に示す条件でペーストをプレスした以外は実施例 1 と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。

#### 実施例 7

実施例 1 と同様に調製した  $TiO_2$  ペーストをそのままレードコーティング法により、表面を  $SnO_2$  で被覆した導電性 PET 基板（シート抵抗  $50 \Omega/\square$ ）に大きさ  $1 cm \times 1 cm$ 、ギャップ  $200 \mu m$  で塗布した後、プレス成型機により  $120^\circ C$ 、 $10000 kg/cm^2$  の条件で 30 秒間圧着した。こうして圧着形成された色素担持



TiO<sub>2</sub> 微粒子層の上にさらにギャップ200 μmで上記色素担持TiO<sub>2</sub> ペーストをブレードコーティングし、上記と同様の条件で色素担持TiO<sub>2</sub> 微粒子層を圧着形成した。

次いで、0.5 mMのシスービス（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）二水和物および20 mMのデオキシコール酸を溶解した脱水エタノール溶液に12時間浸漬し、TiO<sub>2</sub> 微粒子層に色素を担持させた。こうして得られた色素担持TiO<sub>2</sub> 微粒子層を4-tert-ブチルピリジンのエタノール溶液、脱水エタノールの順で洗浄し、  
10 暗所で乾燥させた。

光電変換素子の組み立て、電解質組成物の調製は実施例1と同様に行った。

#### 実施例8～12

表1に示す条件でペーストをプレスした以外は実施例10と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。  
15

#### 実施例13～19

表1に示す結着剤を用いたこと以外は実施例1と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。

#### 実施例20

20 実施例1と同様に調製したTiO<sub>2</sub> 濃縮ゾル溶液をエバポレーター、減圧乾燥器で乾燥させた後、TiO<sub>2</sub> 20 wt%、ポリフッ化ビニリデン1 wt%、N-メチルピロリドン79 wt%を遊星ボールミルで混合し、TiO<sub>2</sub> ペーストを作製した。

色素の担持方法、プレス成型、光電変換素子の組み立て、電解質組成物の調製は実施例1と同様に行った。  
25

#### 実施例21～22

表 1 に示す結着剤を用いたこと以外は実施例 20 と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。

### 実施例 23

透明導電性基板にフッ素ドーパ導電性ガラス基板（シート抵抗 10  
5  $\Omega/\square$ ）を用い、対極に、予め 1 mm の注液口が開けられたフッ素ドーパ導電性ガラス基板（シート抵抗 10  $\Omega/\square$ ）に白金を厚さ 100 nm スパッタし、その上に塩化白金酸のエタノール溶液を数滴垂らし、385°C に加熱して塩化白金酸処理したものを用いた以外は実施例 1 と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。

### 10 比較例 1～6

表 1 に示す条件（室温下）でペーストをプレスした以外は実施例 1 と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。

### 比較例 7

実施例 1 で調製した  $TiO_2$  濃縮ゾル溶液に分子量が 50 万のポリエチレングリコール（PEG）を添加し、遊星ボールミルで均一に混合し、増粘した  $TiO_2$  ペーストを得た。

得られた  $TiO_2$  ペーストをブレードコーティング法によりフッ素ドーパ導電性ガラス基板（シート抵抗 10  $\Omega/\square$ ）に大きさ 1 cm × 1 cm、ギャップ 200  $\mu m$  で塗布した後、450°C に 30 分間保持  
20 し、 $TiO_2$  を導電性ガラス基板上に焼結した。

次いで、0.5 mM のシスービス（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)二水和物および 20 mM のデオキシコール酸を溶解した脱水エタノール溶液に 12 時間浸漬し、 $TiO_2$  微粒子に色素を吸着させた。  
25 こうして得られた色素担持  $TiO_2$  微粒子層を 4-tert-ブチルピリジンのエタノール溶液、脱水エタノールの順で洗浄し、暗所

で乾燥させた。

対極は、予め1 mmの注液口が開けられたフッ素ドーピング導電性ガラス基板（シート抵抗 $10 \Omega/\square$ ）に白金を厚さ100 nmスパッタし、その上に塩化白金酸のエタノール溶液を数滴垂らし、385℃に加熱  
5 することにより塩化白金処理したものを用いた。

上記のように形成された色素担持 $TiO_2$ 微粒子層と対極の白金面とを向かい合わせ、その外周を厚さ30  $\mu m$ のEVAフィルムとエポキシ接着剤とによって封止した。

一方、メトキシプロピオニトリル3 gに、ヨウ化リチウム（LiI）  
10 0.04 g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウダ  
イド0.479 g、ヨウ素（ $I_2$ ）0.0381 g、4-tert-  
ブチルピリジン0.2 gを溶解させて混合溶液を作製し、電解質組成  
物を調製した。

上記の電解質組成物を上記のように予め形成した注液口に数滴垂ら  
15 し、減圧することで素子内部に注液した後、注液口をEVAフィルム、  
エポキシ接着剤およびPET基板で封止し、色素増感湿式光電変換素  
子を得た。

#### 比較例 8

$TiO_2$ の焼成温度を150℃としたこと以外は比較例1と同様に  
20 して色素増感湿式光電変換素子を作製した。

#### 比較例 9

透明導電性基板に表面を $SnO_2$ で被覆した導電性PET基板（シ  
ート抵抗 $50 \Omega/\square$ ）を用い、対極に、予め1 mmの注液口が開けら  
れた、表面を $SnO_2$ で被覆した導電性PET基板（シート抵抗 $50$   
25  $\Omega/\square$ ）に白金を厚さ100 nmスパッタしたものを用いた以外は比  
較例8と同様にして色素増感湿式光電変換素子を作製した。

以上のように作製した実施例 1～23 および比較例 1～9 の色素増感湿式光電変換素子において、擬似太陽光（AM1.5、100 mW/cm<sup>2</sup>）照射時における光電変換効率を 1 ヶ月ごと、3 ヶ月後まで測定した。透明導電性基板の支持体にプラスチック基板を用いたもの  
5 については測定期間内に、光電変換素子の受光面側を外側に向け、曲率 1/5 mm に湾曲させたままの状態室温下、暗所に保存した。支持体にガラス基板を用いているものは、そのまま室温下、暗所に保存した。

上記光電変換素子のうち、湾曲させたものについて TiO<sub>2</sub> 微粒子層の状態を目視により確認した。以上の測定結果を表 2 に示す。  
10

表 2 から、実施例 1～23 による色素増感湿式光電変換素子は従来の焼成プロセスを用いた比較例 7～9 による色素増感湿式光電変換素子と比較して、光電変換効率は同等であり、低温焼成プロセスのもの  
15 と比較すると遥かに特性が優れているが分かる。また、プラスチック基板を用いて湾曲させた場合もクラックや剥離が起こらず、耐久性に優れていることが分かる。さらに、実施例 1～23 による色素増感湿式光電変換素子は室温下でプレスを行った比較例 1～6 による色素増感湿式光電変換素子と比較して、光電変換効率および耐久性に優れていることが分かる。

20 以上、この発明の一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。  
25

具体的には、例えば、上述の実施形態においては、半導体微粒子に予め増感色素が担持されたペーストを塗布しているが、半導体微粒子に増感色素が担持されていないペーストを塗布した後、この塗布されたペーストに色素染色を施してペースト中の半導体微粒子に色素を担持させるようにしてもよい。

以上説明したように、この発明によれば、結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、ペーストを乾燥させた後、30℃以上、透明導電性基板の軟化温度以下の温度、あるいは、透明導電性基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらこのペーストをプレスすることにより半導体微粒子を透明導電性基板上に圧着して半導体電極を形成することにより、半導体電極の基板に対する密着性および柔軟性が高く、湾曲や伸縮に対する耐久性が高く、しかも光電変換特性に優れた光電変換素子を得ることができる。

また、この発明によれば、結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、ペーストを乾燥させた後、30℃以上、基板の軟化温度以下の温度、あるいは、基板の軟化温度および増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながらこのペーストをプレスすることにより半導体微粒子を基板上に圧着して半導体電極を形成することにより、半導体電極の基板に対する密着性および柔軟性が高く、湾曲や伸縮に対する耐久性が高く、しかも例えば光電変換特性などの特性に優れた電子装置を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子の製造方法において、
- 5 結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、  
上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記透明導電性基板の軟化温度以下の温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記透明導電性基板上に圧着して上記半導体  
10 電極を形成するようにした  
ことを特徴とする光電変換素子の製造方法。
2. 上記温度が50℃以上であることを特徴とする請求の範囲1記載の光電変換素子の製造方法。
3. 上記温度が200℃以下であることを特徴とする請求の範囲1記載  
15 載の光電変換素子の製造方法。
4. 上記温度が50℃以上120℃以下であることを特徴とする請求の範囲1記載の光電変換素子の製造方法。
5. 上記透明導電性基板が透明プラスチック基板を用いたものであることを特徴とする請求の範囲1記載の光電変換素子の製造方法。
- 20 6. 上記ペーストに分散された上記半導体微粒子に増感色素が予め担持されていることを特徴とする請求の範囲1記載の光電変換素子の製造方法。
7. 上記光電変換素子は湿式太陽電池であることを特徴とする請求の範囲1記載の光電変換素子の製造方法。
- 25 8. 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子において、  
結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基

板上に塗布し、

上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記透明導電性基板の軟化温度以下の温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記透明導電性基板上に圧着して上記半導体電極を形成した

5

ことを特徴とする光電変換素子。

9. 上記光電変換素子は湿式太陽電池であることを特徴とする請求の範囲8記載の光電変換素子。

10. 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子の製造方法において、

10

結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、

上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記透明導電性基板の軟化温度および上記増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記透明導電性基板上に圧着して上記半導体電極を形成するようにした

15

ことを特徴とする光電変換素子の製造方法。

11. 上記光電変換素子は色素増感湿式太陽電池であることを特徴とする請求の範囲10記載の光電変換素子の製造方法。

20

12. 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる光電変換素子において、

結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを透明導電性基板上に塗布し、

上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記透明導電性基板の軟化温度および上記増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の

25

温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記透明導電性基板上に圧着して上記半導体電極を形成したことを特徴とする光電変換素子。

1 3 . 上記光電変換素子は色素増感湿式太陽電池であることを特徴とする請求の範囲 1 2 記載の光電変換素子。

1 4 . 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置の製造方法において、

結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

10 上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記基板の軟化温度以下の温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記基板上に圧着して上記半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とする電子装置の製造方法。

15 1 5 . 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置において、結着剤を含む、半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

20 上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記基板の軟化温度以下の温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記基板上に圧着して上記半導体電極を形成した

ことを特徴とする電子装置。

1 6 . 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置の製造方法において、

25 結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記基板の軟化温度お



よび上記増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記基板上に圧着して上記半導体電極を形成するようにした

ことを特徴とする電子装置の製造方法。

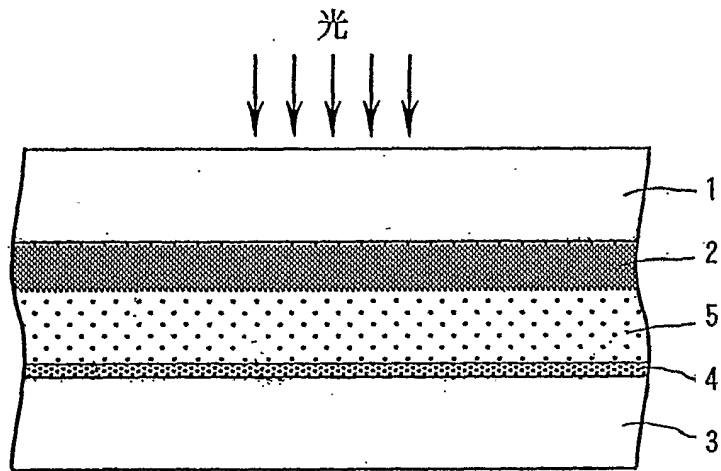
- 5 17. 半導体微粒子からなる半導体電極を用いる電子装置において、  
結着剤を含む、増感色素を担持する半導体微粒子が分散されたペーストを基板上に塗布し、

上記ペーストを乾燥させた後、30℃以上、上記基板の軟化温度および上記増感色素の失活温度のうちの低い方の温度以下の温度に加熱

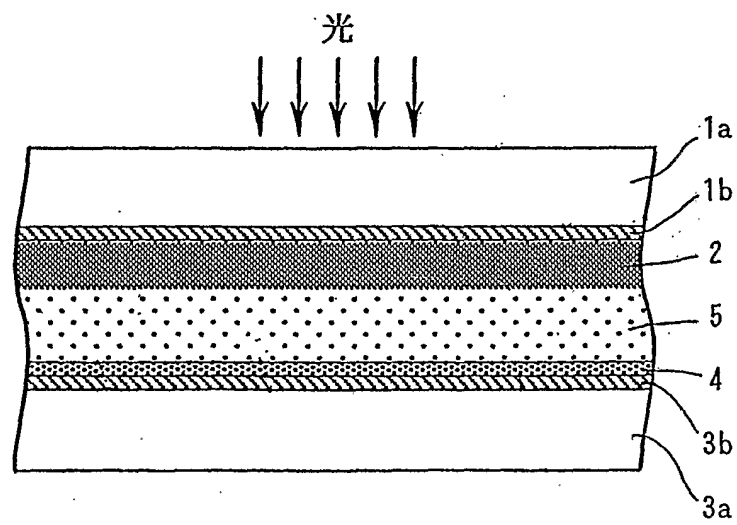
- 10 しながら上記ペーストをプレスすることにより上記半導体微粒子を上記基板上に圧着して上記半導体電極を形成した

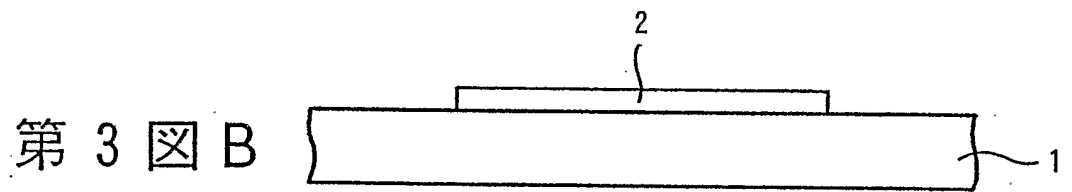
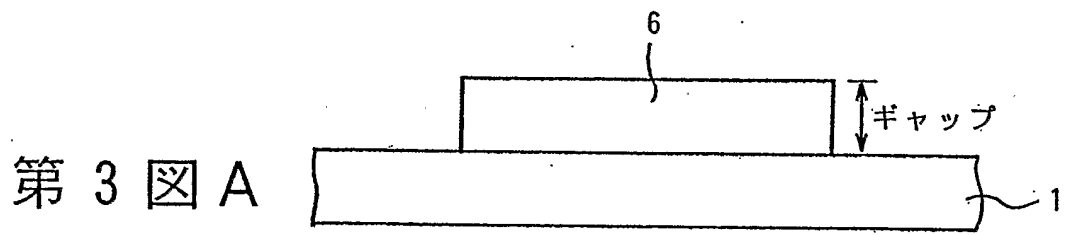
ことを特徴とする電子装置。

第 1 図



第 2 図





## 符号の説明

- 1 透明導電性基板
- 1 a 透明基板
- 1 b 透明電極
- 2 半導体微粒子層
- 3 透明導電性基板
- 3 a 透明基板
- 3 b 透明電極
- 4 白金または白金触媒層
- 5 電解質層

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16731

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

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)  
Int.Cl.<sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-175843 A (Japan Gore-Tex Inc.), 21 June, 2002 (21.06.02), Claims; Par. Nos. [0040] to [0045] (Family: none)	1-5, 7-17  6
Y	JP 2002-353432 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 06 December, 2002 (06.12.02), Par. No. [0038] (Family: none)	6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
02 February, 2004 (02.02.04)

Date of mailing of the international search report  
17 February, 2004 (17.02.04)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup> H01M14/00, H01L31/04		
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 <sup>7</sup> 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 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004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)		
WPI/L		
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 請求の範囲の番号
X	JP 2002-175843 A (ジャパングアテックス株式会社) 2002.06.21 【特許請求の範囲】、【0040】 -	1-5, 7-17
Y	【0045】 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2002-353432 A (富士写真フィルム株式会社) 2002.12.06 【0038】 (ファミリーなし)	6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	「T」 日の後に公表された文献	
「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	「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	
「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)	「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	
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「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	
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日	02.02.2004	国際調査報告の発送日
		17.2.2004
国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官 (権限のある職員)	4X 2930
日本国特許庁 (ISA/JP)	前田 寛之	
郵便番号100-8915		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	電話番号 03-3581-1101 内線 3477	