

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5458271号
(P5458271)

(45) 発行日 平成26年4月2日 (2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P
HO 1 L 31/04 (2014.01)	HO 1 L 31/04 Z

請求項の数 8 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-526527 (P2010-526527)	(73) 特許権者	000006644
(86) (22) 出願日	平成21年8月24日 (2009.8.24)		新日鉄住金化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2009/004047		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(87) 国際公開番号	W02010/023860	(73) 特許権者	504174135
(87) 国際公開日	平成22年3月4日 (2010.3.4)		国立大学法人九州工業大学
審査請求日	平成24年8月9日 (2012.8.9)		福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2008-221170 (P2008-221170)	(74) 代理人	100112771
(32) 優先日	平成20年8月29日 (2008.8.29)		弁理士 内田 勝
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	山口 能弘
			福岡県北九州市戸畑区大字中原先の浜46番地の80 新日鉄化学株式会社内
		(72) 発明者	早瀬 修二
			福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板と、カソード極となる導電性基板と、該基板と該導電性基板の間に、該基板に近接してまたは接触して配置され色素を吸着した多孔質半導体層と、該多孔質半導体層と接触して配置されアノード極となる導電性金属層を備え、該基板および該導電性基板のうちの少なくともいずれか一方が透明基板であり、電解質が封止されてなる色素増感太陽電池であって、

該導電性金属層が、導電性金属部と、該導電性金属部の少なくとも該多孔質半導体層と接触する側に被覆される被覆部で構成され、

該被覆部が、該導電性金属部の側から前記多孔質半導体層の側に向けて酸化度が高くなる傾斜組成構造を有することを特徴とする色素増感太陽電池。

10

【請求項2】

前記被覆部が、Ti、W、Ni、PtおよびAuからなる群から選ばれる1種または2種以上の耐食性金属材料の酸化物で形成されてなることを特徴とする請求項1記載の色素増感太陽電池。

【請求項3】

前記導電性金属層が、前記多孔質半導体層の前記基板が設けられる側とは反対側に配置される集電部であり、該多孔質半導体層に前記電解質が自在に流通するための無数の孔が前記導電性金属部に形成されてなるとともに、外部電極に電氣的に接続されてなり、前記基板が透明基板であることを特徴とする請求項1または2に記載の色素増感太陽電池。

20

【請求項 4】

前記導電性金属層の前記導電性金属部がメッシュ部材であることを特徴とする請求項 3 記載の色素増感太陽電池。

【請求項 5】

前記導電性金属層が、前記基板の表面に設けられる集電部であり、該基板に接する側に前記導電性金属部が設けられおよび該導電性金属部を被覆して前記被覆部が設けられるとともに、前記導電性基板が透明基板であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の色素増感太陽電池。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
予め形成した導電性金属部に被覆部を被覆形成する工程において、O、N、S、P、B および C からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を含む化合物を少量導入しながら薄膜技術により導電性金属被覆の原料金属を成膜することにより傾斜組成構造を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。

10

【請求項 7】

請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
予め形成した導電性金属部に被覆部を被覆形成する工程において、スパッタ法によりスパッタ層を形成する段階と該スパッタ層の表面に真空蒸着法により蒸着層を形成する段階を含むことにより傾斜組成構造を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。

20

【請求項 8】

前記真空蒸着法が、アークプラズマ蒸着法または真空アーク蒸着法であることを特徴とする請求項 7 記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、色素増感太陽電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

色素増感太陽電池は、湿式太陽電池あるいはグレッツェル電池等と呼ばれ、シリコン半導体を用いることなくヨウ素溶液に代表される電気化学的なセル構造を持つ点に特徴がある。具体的には、透明な導電性ガラス板（透明導電膜を積層した透明基板）に二酸化チタン粉末等を焼付け、これに色素を吸着させて形成したチタニア層等の多孔質半導体層と導電性ガラス板（導電性基板）からなる対極の間に電解液としてヨウ素溶液等を配置した、簡易な構造を有する。透明な導電性ガラス板の側から色素増感太陽電池セル内に導入される太陽光が色素に吸収されることで電子が発生する。

30

色素増感太陽電池は、材料が安価であり、作製に大掛かりな設備を必要としないことから、低コストの太陽電池として注目されている。

【0003】

色素増感太陽電池は、太陽光の変換効率のさらなる向上が求められており、種々の観点から検討がなされている。

40

そのうちのひとつとして、電極の導電性の改善による電力取り出し効率の向上を図るために、光入射側に設けられる透明基板上に通常形成される透明導電膜を省略すること等が検討されている。電極の導電性の改善は、太陽電池を大型化する際に特に大きな意義を持つ。

【0004】

このような技術として、例えば、ガラス基板上に、半導体微粒子層、金属網、電荷移動層および対極をこの順番で含む積層部を有する構造の光電変換素子が開示されている（特許文献 1、2 参照）。

また、例えば、基材上に、透明導電膜と、透明導電膜よりも抵抗値の低い金属または合

50

金よりなるメッシュ状の導電体を設けることで電極の低抵抗化を図るとともに、さらに、メッシュ状の導電体が酸化することによって生じる抵抗値の増加を防ぐために、メッシュ状の導電体の表面に不動態膜を形成し、さらにはその上に半導体膜等の膜を形成した色素増感太陽電池用電極が開示されている（特許文献 3 参照）。

【 0 0 0 5 】

また、例えば、透明基板上に SUS を集電電極として設け、SUS の上にインシュレーターとして汎用される SiO_x 膜を、および SiO_x 膜の上に ITO を、それぞれスパッタリングした SUS 電極を有する色素増感太陽電池が開示されている（非特許文献 1 参照）。この太陽電池の太陽光の変換効率は 4 . 2 % と報告されている。

【 0 0 0 6 】

なお、対極を導電性透明基板で形成し、対極側から色素増感太陽電池セル内に光を導入する種々の技術が開示されている（例えば特許文献 4 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 1 - 2 8 3 9 4 1 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 7 - 7 3 5 0 5 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 5 - 1 9 7 1 7 6 号公報

【特許文献 4】特許 2 6 6 4 1 9 4 号公報

【非特許文献】

【 0 0 0 8 】

【非特許文献 1】Kang-Jin Kim, et al., A4.2% efficient flexible dye-sensitized TiO₂ solar cells using stainlesssteel substrate, Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 574-581

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、上記した従来技術は、いずれも、電力取り出し効率の一層の向上を図るためにはさらなる改善が必要である。

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであり、電力取り出し効率の一層の向上を図ることができる色素増感太陽電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明に係る色素増感太陽電池は、基板と、カソード極となる導電性基板と、該基板と該導電性基板の間に、該基板に近接してまたは接触して配置され色素を吸着した多孔質半導体層と、該多孔質半導体層と接触して配置されアノード極となる導電性金属層を備え、該基板および該導電性基板のうちの少なくともいずれか一方が透明基板であり、電解質が封止されてなる色素増感太陽電池であって、

該導電性金属層が、導電性金属部と、該導電性金属部の少なくとも該多孔質半導体層と接触する側に被覆される被覆部で構成され、

該被覆部が、該導電性金属部の側から前記多孔質半導体層の側に向けて酸化度が高くなる傾斜組成構造を有することを特徴とする。

【 0 0 1 3 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、好ましくは、前記被覆部が、Ti、W、Ni、Pt および Au からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の耐食性金属材料の酸化物で形成されてなることを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、好ましくは、前記導電性金属層が、前記多孔質半導体層の前記基板が設けられる側とは反対側に配置される集電部であり、該多孔質半

10

20

30

40

50

導体層に前記電解質が自在に流通するための無数の孔が前記導電性金属部に形成されてなるとともに、外部電極に電氣的に接続されてなり、前記基板が透明基板であることを特徴とする。

【0015】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、好ましくは、前記導電性金属層の前記導電性金属部がメッシュ部材であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、好ましくは、前記導電性金属層が、前記基板の表面に設けられる集電部であり、該基板に接する側に前記導電性金属部が設けられおよび該導電性金属部を被覆して前記被覆部が設けられるとともに、前記導電性基板が透明基板であることを特徴とする。

10

【0017】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、上記の色素増感太陽電池の製造方法であって、

予め形成した導電性金属部に被覆部を被覆形成する工程において、O、N、S、P、BおよびCからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素を含む化合物を少量導入しながら薄膜技術により導電性金属被覆の原料金属を成膜することにより傾斜組成構造を形成することを特徴とする。

【0018】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、上記の色素増感太陽電池の製造方法であって、

20

予め形成した導電性金属部に被覆部を被覆形成する工程において、スパッタ法によりスパッタ層を形成する段階と該スパッタ層の表面に真空蒸着法により蒸着層を形成する段階を含むことにより傾斜組成構造を形成することを特徴とする。

【0019】

また、本発明に係る色素増感太陽電池は、好ましくは、前記真空蒸着法が、アークプラズマ蒸着法または真空アーク蒸着法であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0021】

本発明に係る色素増感太陽電池は、多孔質半導体層と接触して配置されアノード極となる導電性金属層が、導電性金属部と、導電性金属部の少なくとも多孔質半導体層と接触する側に被覆される被覆部で構成され、被覆部が、導電性金属部の側から多孔質半導体層の側に向けて酸化度が高くなる傾斜組成構造を有するため、高い電力取り出し効率を得ることができる。

30

また、本発明に係る色素増感太陽電池の製造方法は、予め形成した導電性金属部に被覆部を被覆形成する工程において、O、N、S、P、BおよびCからなる群から選ばれる1種または2種以上の元素を含む化合物を少量導入しながら薄膜技術により成膜することにより傾斜組成構造を形成するため、本発明に係る色素増感太陽電池を好適に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0022】

【図1】本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池の断面構造の模式図である。

【図2】メッシュ部材で形成される導電性金属部と、導電性金属部に被覆される被覆部で構成される導電性金属層を説明するための図である。

【図3】予め孔あけ加工したシート状の導電性金属部と、導電性金属部に被覆される被覆部で構成される導電性金属層を説明するための図である。

【図4】本実施の形態の第二の例に係る色素増感太陽電池の断面構造の模式図である。

【図5】本実施の形態の色素増感太陽電池の製造方法の一例を説明するための図である。

【図6】本実施の形態の色素増感太陽電池の製造方法の他の一例を説明するための図である。

50

【図 7】色素増感太陽電池の作製方法を説明するための図である。

【図 8】被覆部となる層の S E M 表面観察結果を示す図であり、(a) は従来技術の塗布法により、(b) は本実施の形態のスパッタ法により、(c) は本実施の形態のアーケプラズマ蒸着法により、それぞれ成膜したものである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 3 】

本発明に係る色素増感太陽電池およびその製造方法の好適な実施の形態について、図を参照して、以下に説明する。

【 0 0 2 4 】

本発明者らは、前記した従来の色素増感太陽電池の電力取り出し効率が低い原因について種々検討した。

従来技術は、透明導電膜に代えて酸化腐食防止用の保護膜等を被覆した低抵抗な導電性金属にチタニアペーストを塗布し、その後焼結を行う場合に、例えば、熱膨張率（線膨張率、線膨張係数）が $16 \times 10^{-6} /$ 程度のステンレス材を導電性金属として用いる。このとき、導電性金属と熱膨張率が $5 \times 10^{-6} /$ 程度のチタニア焼成層との熱膨張の差が大きいために、チタニア焼成時の加熱時や冷却時に熱膨張率の違いにより生じる導電性金属とチタニア焼成層の膨張率差および収縮率の違いから導電性金属とチタニア焼成層の間に生じるせん断力によって、保護膜等に部分的な剥離が生じて保護膜等の効果が損なわれ、光電変換効率が十分に得られないおそれがあることに思い至った。

そして、上記の不具合を改善するために、保護膜等に相当するものについて、導電性金属に近い側を導電性金属の熱膨張率に近い材料で形成するとともにチタニア焼成層に近い側をチタニア焼成層の熱膨張率に近い材料で形成することに想達した。

【 0 0 2 5 】

すなわち、本実施の形態に係る色素増感太陽電池の基本原理は、以下のとおりである。

色素増感太陽電池は、基板と、カソード極となる導電性基板と、基板と導電性基板の間に、基板に近接してまたは接触して配置され色素を吸着した多孔質半導体層と、多孔質半導体層と接触して配置されアノード極となる導電性金属層を備える。基板および導電性基板のうちの少なくともいずれか一方は透明基板であり、色素増感太陽電池には電解質が封止される。

導電性金属層は、導電性金属部と、導電性金属部の少なくとも多孔質半導体層と接触する側に被覆される被覆部で構成される。被覆部は、導電性金属部の側から多孔質半導体層の側に向けて熱膨張率が低くなる傾斜組成構造を有する。

上記の構成により、導電性金属部と多孔質半導体層（チタニア焼成層）の膨張率差および収縮率の違いから導電性金属部とチタニア焼成層の間にせん断力を生じても、被覆部に加えられる応力が緩和され、被覆部にクラックを生じさらには導電性金属部から被覆部が剥離する現象が軽減される。これにより、被覆部の機能が損なわれることなく保持され、高い電力取り出し効率（変換効率）を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

まず、本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池について、図 1 の模式図を参照して説明する。

本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池 10 は、基板 12 と、基板 12 上（図 1 では下方向。以下同じ。）に配置される色素を吸着した多孔質半導体層 14 と、多孔質半導体層 14 の透明基板 12 とは反対側の表面に配置される導電性金属層 16 と、基板 12 と対向して設けられる導電性基板 18 を備える。

導電性金属層 16 と導電性基板 18 の間には内部スペーサ 21（支持体）が設けられる。スペーサ 20 で密閉される色素増感太陽電池 10 の空間に電解質（電解液）22 が充填される。

基板 12 は、透明基板であり、基板 12 の側から入射光が色素増感太陽電池 10 のセル内に導入される。

多孔質半導体層 14 は、図 1 に示すように基板 12 と接触して配置されてもよく、また

10

20

30

40

50

基板 12 と近接して配置されてもよい。

導電性金属層 16 は、外部電極 26 に電氣的に接続される。なお、外部電極 26 は、基板 12 とは独立して適宜の位置に設けてもよい。

導電性基板 18 は、基板 28 と、基板 28 上に形成される透明導電膜 30 と、透明導電膜 30 上に形成される触媒膜（触媒層）32 で構成される。ただし、これに限らず、通常採用される適宜の構成としてもよい。

内部スペーサ 21 は、導電性金属層 16 および導電性基板 18 の間の電氣的絶縁をより確実に行うために設けるものである。内部スペーサ 21 は、例えばジルコニア材料で形成した直径が 20 μm 程度の球状物や電解液に対し不溶性の樹脂製あるいはガラス製の不織布等を用いることができる。ただし、スペーサ 20 により導電性金属層 16 および導電性基板 18 を確実に離間配置させて絶縁する限り、内部スペーサ 21 は必ずしも設ける必要はない。

【0027】

基板 12 および基板 28 は、例えば、ガラス板であってもよくあるいはプラスチック板であってもよい。プラスチック板を用いる場合、例えば、PET、PEN、ポリイミド、硬化アクリル樹脂、硬化エポキシ樹脂、硬化シリコン樹脂、各種エンジニアリングプラスチック、メタセシス重合で得られる環状ポリマ等が挙げられる。

透明導電膜 30 は、例えば、ITO（スズをドーブしたインジウム膜）であってもよく、またFTO（フッ素をドーブした酸化スズ膜）であってもよく、あるいはまた SnO_2 膜であってもよい。

触媒膜 32 は、白金膜や良導電性炭素等を用いることができる。

【0028】

多孔質半導体層 14 は、300 以上の温度で焼成されたものであり、より好ましくは 450 以上の温度で焼成されたものである。一方、焼成温度の上限は特にないが、多孔質半導体層 14 の材料の融点よりは十分に低い温度とし、より好ましくは 550 以下の温度とする。

多孔質半導体層 14 は、その厚みを特に限定するものではないが、好ましくは、14 μm 以上の厚みとする。

【0029】

多孔質半導体層 14 に吸着させる色素は、多孔質半導体層 14 を形成する半導体材料に吸着させる色素であり、400nm ~ 1000nm の波長に吸収を持つものである。このような色素として、例えば、COOH基を有する、ルテニウム色素、フタロシアニン色素などの金属錯体、シアニン色素などの有機色素を挙げることができる。多孔質半導体層 14 には光吸収領域が異なる色素が複数混合されて吸着されてもよいし、異なる色素が層状に複数吸着されてもよい。

【0030】

電解質 22 は、ヨウ素、リチウムイオン、イオン液体、t-ブチルピリジン等を含むものであり、例えばヨウ素の場合、ヨウ化物イオンおよびヨウ素の組み合わせからなる酸化還元体を用いることができる。酸化還元体は、これを溶解可能な適宜の溶媒を含む。

【0031】

導電性金属層 16 は、多孔質半導体層 14 の基板 12 が設けられる側とは反対側に配置される集電部である。導電性金属層 16 は、図 2 に示すように、導電性金属部 17 と、導電性金属部 17 に被覆される被覆部 19 で構成される。被覆部 19 は内層 19a と外層 19b で構成される。導電性金属層 16 は、多孔質半導体層 14 に電解質 22 が自在に流通するための無数の孔 24 が導電性金属部 17 に形成されている。

図 2 に示す導電性金属部 17 はメッシュ部材である。被覆部 19 は、後述する成膜法によって導電性金属部 17 の全面を被覆しているが、これに限らず、導電性金属部 17 の耐食性強化をさほど要しない場合等には、必要に応じて導電性金属部 17 の少なくとも多孔質半導体層 14 と接触する側を被覆すればよい。このことは、以下に説明する他の実施の形態においても同様である。

10

20

30

40

50

被覆部 19 は、導電性金属部 17 の側から多孔質半導体層 14 の側に向けて酸化度が高くなる傾斜組成構造を有する。この傾斜組成構造は、組成が連続的に変化するものであってもよく、また、組成が段階的（階段的）に変化するものであってもよい。すなわち、被覆部 19 は、単層構造として、成膜時に内側から外側に向けて徐々に酸化度を变化させたものであってもよい。また、2 以上の酸化度が異なる材料を用い、導電性金属部 17 の側の内層を酸化度が小さい材料で形成するとともに多孔質半導体層 14 の側の外層を酸化度が大きい材料で形成した、異種材料層からなる多層構造であってもよい。

図 2 の被覆部 19 の場合、内層 19 a に比べて外層 19 b の酸化度が高い。

導電性金属部 17 の厚みは、特に限定するものではなく例えば数十 nm ~ 数十 μ m 程度とすることができるが、低い電気抵抗（抵抗）を得る観点からは、数 μ m ~ 十 μ m 程度であることが適当であり、かつ十分である。

10

被覆部 19 の厚みは、特に限定するものではなく例えば数百 nm 程度とすることができるが、少なくとも 20 nm 以上であると、導電性金属層 16 から電解質 22 への逆電子移動を防止し、かつ導電性金属部 17 との熱膨張係数との違いを緩和できる点で、より好ましい。

【0032】

導電性金属部 17 は、適度の導電性を有するものである限り、適宜の金属を選定して用いることができ、例えば、Ti、Pt、Au、Ag 等の金属、その合金類および金属酸化物等の金属化合物や、ステンレス、鉄、銅、アルミ、スズ等を用いることができる。これらのうち、材料の低コスト化およびより高い導電性を得る観点からは、ステンレスを用い

20

被覆部 19 は、耐食性金属を用いることが好ましく、Ti、W、Ni、Pt および Au からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の耐食性金属材料の酸化物であることがより好ましい。

【0033】

図 2 の導電性金属層 16 に代えて、図 3 に示すような導電性金属部 17 a を有する導電性金属層 16 a を用いてもよい。

導電性金属層 16 a は、例えば予め孔あけ加工したシート状の導電性金属部 17 a を用い、この導電性金属部 17 a に被覆部 19 を被覆したものである。この場合、所望の寸法、形状および配列の孔を形成することができる。

30

【0034】

上記のように構成される本実施の形態の第一の例に係る色素増感太陽電池 10 は、被覆部 19 が導電性金属部 17、17 a の側から多孔質半導体層 14 の側に向けて酸化度が高くなる傾斜組成構造を有することにより、導電性金属部 17 の側から多孔質半導体層 14 の側に向けて熱膨張率が低くなる傾斜組成構造を有する。すなわち、被覆部 19 の内層 19 a は導電性金属部 17 に近い高い熱膨張率を有し、被覆部 19 の外層 19 b は多孔質半導体層 14 に近い低い熱膨張率を有する。

なお、導電性金属部 17 の側から多孔質半導体層 14 の側に向けて熱膨張率が低くなる被覆部 19 の傾斜組成構造は、例えば 2 以上の熱膨張率が異なる材料を用い、導電性金属部 17 の側を熱膨張率が大きい材料で形成するとともに多孔質半導体層 14 の側を熱膨張率が小さい材料で形成することによっても得ることができる。

40

これにより、色素増感太陽電池 10 は、製造時の過酷な温度変化によって被覆部にクラックを生じさらには導電性金属部から被覆部が剥離する現象や導電性金属被覆部と多孔質半導体層が分離する現象が軽減されることで、被覆部の機能が損なわれることなく保持されるとともに多孔質半導体層と導電性金属層の良好な密着性が保持され、高い電力取り出し効率を得ることができる。

また、通常、基板 12 上に配置したチタニアペーストを焼成して多孔質半導体層 14 を形成するプロセスを採用するため、例えば 450 を超える高温に耐えるために基板 12 としてガラス基板を用いる必要がある。これに対して、色素増感太陽電池 10 は、多孔質半導体層 14 を載置した導電性金属層 16、16 a をセル組み立て時に基板 12 と接合す

50

ることができ、これにより、基板 12 として、フレキシブルなプラスチック材料を用いることができる。

また、色素増感太陽電池 10 は、導電性金属層 16 を介して多孔質半導体層 14 内を電子が容易に移動し、さらにまた、導電性金属層 16 と電解質 22 の界面での逆電子移動が起こりにくい。

また、色素増感太陽電池 10 は、透明導電膜付きのガラス基板を用いないため、安価な基板 12 を用いることができる。

また、色素増感太陽電池 10 は、被覆部の材料を適宜選択し、あるいは成膜条件を調整することにより、被覆部と多孔質半導体層とのより良好な密着性を得ることができる。

また、色素増感太陽電池 10 は、導電性金属層 16 にチタニアペーストを塗布、焼成して得られる多孔質半導体層 14 付き導電性金属層 16 を、例えば Ti 箔からなる導電性基板 18 とプラスチックシートからなる基板 12 で挟んで製造することができるため、いわゆるロール・ツー・ロール方式を採用して安価に大量生産することが可能である。

【0035】

つぎに、本実施の形態の第二の例に係る色素増感太陽電池について、図 4 の模式図を参照して説明する。

本実施の形態の第二の例に係る色素増感太陽電池 10a は、およそその構成は色素増感太陽電池 10 と同様であるため、重複する構成要素についての説明は省略する。また、作用効果についても以下に格別に言及するもの以外は色素増感太陽電池 10 と同様であるため、重複する作用効果の説明は省略する。

【0036】

色素増感太陽電池 10a は、太陽電池セル組み立てに先立ち基板 12a と導電性金属層（以下、参照番号 23 で示す。）を一体的に設けて構成部材点数を減らすことができるように、対極である導電性基板 18 の側から入射光をセル内へ導入する点が、色素増感太陽電池 10 と大きく異なる。

上記の構造を実現するために、導電性基板 18 として透明基板が用いられる。なお、基板 12a は、透明基板であってもよく、また、不透明基板であってもよい。導電性金属層 23 は、基板 12a の表面に設けられる集電部であり、基板 12a に接する側にシート状の導電性金属部 23a が設けられ、さらに導電性金属部 23a を被覆してシート状の被覆部 23b が設けられる。

導電性金属層 23 に一定の剛性がある限り、基板 12a を省略することも可能である。また、基板 12a の存在を前提として、導電性金属部 23a としてメッシュ部材を用いることを排除するものではない。

【0037】

つぎに、上記本実施の形態の各例の色素増感太陽電池を好適に製造することができる、本実施の形態の色素増感太陽電池の製造方法について、図 5 および図 6 の模式図を参照して説明する。

【0038】

色素増感太陽電池 10 を例にとって、製造方法を説明する。

導電性金属層の導電性金属部 17 は、図 2 のメッシュ部材（金網）を用いる。なお、導電性金属層として図 3 の孔あきシート状の導電性金属層を用いる場合も、以下の工程に変わりはない。説明の都合上、導電性金属層の作製工程については後述するものとし、作製した導電性金属層を用いて色素増感太陽電池セルを作製する工程について、先に説明する。この工程は、従来の色素増感太陽電池セルを作製する工程と変わらない。

【0039】

図 5 に示すように、作製した導電性金属層 16 の上に例えばチタニアペーストを塗布し、例えば 450 の温度で焼成して、導電性金属層 16 上に多孔質半導体層 14 を形成する。

ついで、色素溶液に多孔質半導体層 14 付き導電性金属層 16 を例えば 48 時間含浸して、多孔質半導体層 14 に色素を付着させる。

【 0 0 4 0 】

ついで、図 6 に示すように、別途作製した、透明導電膜および触媒膜付きの基板からなる導電性基板 1 8 と、同じく別途作製した基板 1 2 とで色素を付着した多孔質半導体層 1 4 付き導電性金属層 1 6 を挟み込むようにして、図示しないスペーサを用いてセルを組み立て、電解液をセル内に注入して色素増感太陽電池セルを作製する。なお、この場合、電解液を含浸した多孔質プラスチックシートを、色素を付着した多孔質半導体層 1 4 付き導電性金属層 1 6 と導電性基板 1 8 の間に配置する構成とすると、セル完成後に電解液をセル内に注入する工程が省略され、前記したロール・ツー・ロール方式を採用するうえで好適である。

なお、色素増感太陽電池 1 0 a を作製する場合は、図 7 に示すように、基板 1 2 上に薄膜技術によってシート状の導電性金属層 1 6 を形成して導電性金属層 1 6 付きの基板 1 2 を作製し、ついで、導電性金属層 1 6 付きの基板 1 2 上に例えばチタニアペーストを塗布し、例えば 4 5 0 の温度で焼成して、導電性金属層 1 6 上に多孔質半導体層 1 4 を形成する点以外は、上記の製造方法と同様である。ここで、図 7 では、図示の便宜上、導電性金属層 1 6 と基板 1 2 を分離して表示しているが、実際には導電性金属層 1 6 が基板 1 2 に密着して形成されることは上記したとおりである。

【 0 0 4 1 】

つぎに、導電性金属層の作製方法について説明する。

【 0 0 4 2 】

色素増感太陽電池 1 0 の場合、メッシュ部材等の導電性金属部に O、N、S、P、B および C からなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上の元素を含む化合物を少量導入しながら薄膜技術により被覆部の原料金属を成膜することにより、酸化度、言い換えれば熱膨張率の傾斜組成構造を有する被覆部を導電性金属部上に形成する。導入する元素は、O または N であると、より好ましい。

一方、色素増感太陽電池 1 0 a の場合、基板上に導電性金属部であるシート状の導電膜を成膜し、ついで、上記の方法と同様にして、導電膜上にシート状の被覆部を形成する。

また、先に説明したように、2 以上の熱膨張率が異なる材料を用いて傾斜組成構造を形成してもよく、さらにまた、同一材料を用いて異なる成膜方法で二段階以上の成膜を行うことで、2 以上の熱膨張率が異なる層を形成してもよい。

例えば Ti を原料金属として成膜する場合、多孔質半導体層 1 4 の側の被覆部部分を高い酸化度の TiO_2 に近い組織とすることで、多孔質半導体層 1 4 の熱膨張率 $5 \times 10^{-6} /$ に近い熱膨張率とし、一方、導電性金属部 1 7 の側の被覆部部分を低い酸化度の Ti に近い組織とすることで、 $8.4 \times 10^{-6} /$ に近い熱膨張率とすることができる。

なお、必要に応じて熱膨張率および酸化度の値を測定するには、適宜の方法を用いることができる。

酸化度については、例えばオージェ電子分光法（走査型オージェ電子分光分析装置 ULVAC PHI-700）を使用し、標準物質である金属および酸素のピーク強度と、サンプルのピーク強度の比から酸化度を算出することができる。

熱膨張率については、例えば酸化度の測定により求められた酸化度に対応する熱膨張率を、金属便覧第 5 版（丸善）等に記載されている値から算出することができる。

【 0 0 4 3 】

被覆部を形成する際の薄膜技術は、特に限定するものではないが、好ましくは、スパッタ法または真空蒸着法を用いる。

このとき、これらのうちのいずれか一方の方法のみを用いて、傾斜組成構造を有する被覆部を形成することができる。好ましくは、スパッタ法により導電性金属部の表面にスパッタ層を形成する段階とスパッタ層の表面に真空蒸着法により蒸着層を形成する段階を含む。

スパッタ法により形成される被覆部の内層の微粒子金属の集合体に比べて真空蒸着法により形成される外層の微粒子金属の集合体は、微粒子金属のサイズが小さい。このことも一因となって、大きな組成変化をもった傾斜組成構造が好適に形成されるものと考えられ

10

20

30

40

50

る。また、蒸着層は、その後の焼成時に膜厚が大きく増加しており、このことは、焼成時に蒸着層内の酸化が十分に進行していること、および焼成時に蒸着層にクラックが入ることを軽減することに寄与していることを示すものと考えられる。

真空蒸着法は、アークプラズマ蒸着法（プラズマアークデポジション法）または真空アーク蒸着法であると、平坦性に優れ、また、より緻密な被覆部を得ることができて、より好ましい。

【 0 0 4 4 】

図 8 に、4 5 0 で 3 0 分焼成した後の被覆部となる層の S E M 表面観察結果を示す。図 8 中、(a) は従来技術の塗布法により、(b) は本実施の形態のスパッタ法により、(c) は本実施の形態のアークプラズマ蒸着法により、それぞれ成膜したものである。なお、平坦性の一例として、(a) 塗布法で成膜したものの表面粗さ R a が 5 . 2 8 n m、(b) 本実施の形態のスパッタ法で成膜したものの表面粗さ R a が 1 . 9 6 n m、(c) 本実施の形態のアークプラズマ蒸着法で成膜したものの表面粗さ R a が 0 . 5 5 n m という結果が得られた。

また、図示等を省略するが、S E M 観察によれば、被覆部で被覆しないステンレスメッシュに多孔質半導体層を形成したものは、ステンレスメッシュに明瞭なクラックが生じ、塗布法で形成した被覆部で被覆したステンレスメッシュに多孔質半導体層を形成したものは、被覆部あるいはステンレスメッシュにクラックが観察されるとともに多孔質半導体層のムラが観察され、本実施の形態のスパッタ法およびアークプラズマ蒸着法で積層形成した被覆部で被覆したステンレスメッシュに多孔質半導体層を形成したものは、クラックが見られず、多孔質半導体層が均一にステンレスメッシュ上に形成されることが観察された。

また、データを省略するが、接触角を測定したところ、塗布法で形成した被覆部で被覆したステンレスメッシュに比べて本実施の形態のスパッタ法およびアークプラズマ蒸着法で積層形成した被覆部で被覆したステンレスメッシュは大きな値が得られた。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施例に限定されるものではない。

【 0 0 4 6 】

(使用したステンレスメッシュ)

N B C 社製ステンレスメッシュ # 5 0 0 (線径 0 . 0 2 5 m m、目開き (開き目、空間目) 0 . 0 2 6 m m、空間率 2 5 . 8 %、厚み 5 5 μ m、材質 S U S 3 1 6) を使用した。

【 0 0 4 7 】

(実施例 1)

4 0 m m $\times$ 5 0 m m のステンレスメッシュの両面に、原料金属として T i を用い、スパッタ法により、出力 2 5 0 W で 5 0 分間処理して膜厚 2 0 0 n m のスパッタ膜を形成した。このとき、チャンバー内圧 $2 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a の成膜装置に酸素ガスを少量導入、流通させて、チャンバー内圧を $4 . 0 \times 1 0^{-4}$ P a に保持した。

成膜したステンレスメッシュを 2 0 m m $\times$ 2 5 m m にカットした後、Solaronix SA 社製スクリーンプリント用 T i O₂ ペースト (T i - N a n o x i d e D / S P) をメタルマスク (2 0 m m $\times$ 5 m m) を用い、スキージ法で塗布した。その後、電気炉で 4 5 0 の温度で 3 0 分間焼成した。冷却後、色素 (N 7 1 9) 溶液へ 4 8 時間浸漬し、ついで、アセトニトリルと t - ブチルアルコールの混合溶液 (1 : 1 (v / V)) で十分にリンスした後、2 5 m m $\times$ 5 m m にカットして、色素の付着した多孔質半導体層が載置された導電性金属層を得た。

一方、1 5 m m $\times$ 1 0 m m にカットした日本板硝子社製ポリエチレン多孔質フィルム (膜厚 4 0 μ m、空間率 8 0 %) に有機溶媒系電解液 (L i l 5 0 0 m M、I₂ 5 0 m M、t - B u p y 5 8 0 m M、M e E t l m N (C N)₂ 6 0 0 m M、in A c e t o n i t r i l e) を浸漬させて多孔質フィルムを作製するとともに、白金スパッタ T i 対極 (白金スパッタの出力 2 0 0 W / 5 0 m i n、T i 板厚み

3 mm) を作製した。

導電性金属層の多孔質半導体層が載置された側とは反対側に多孔質フィルムおよび白金スパッタ対極をこの順に重ね、26 mm × 10 mm にカットしたMATSHNAMI社製マイクロスライドガラス (S1127, 厚み 1.2 mm) 2 枚で両側から挟みこんだ状態で、エポキシ樹脂で封止して太陽電池セルを得た。

得られた太陽電池セルの性能評価は、分光計器社製ソーラーシュミレーター (色素増感型分光感度測定装置KHP-1型) を用いて行った。

性能評価の結果を表 1 に示す。表 1 中、効率に変換効率を、FF はフィルファクターを、 V_{oc} は光開放電圧を、 J_{sc} は光短絡電流密度を、それぞれ示す。なお、以下の他の実施例および比較例の性能評価の結果も同様に表 1 に示す。

【0048】

(実施例 2)

スパッタ膜に代えてアークプラズマ蒸着法により形成したアークプラズマ膜でステンレスメッシュを被覆したほかは、実施例 1 と同様の方法で太陽電池セルを作製し、性能評価を行った。

アークプラズマ蒸着法は、酸素ガスを成膜装置のチャンバーに少量導入し、チャンバー内圧を 4.0×10^{-4} Pa に保持しながら、2000 ショットで膜厚 100 nm のアークプラズマ膜を成膜した。

【0049】

(実施例 3)

実施例 1, 2 の条件でステンレスメッシュをスパッタ膜で被覆し、さらにアークプラズマ膜で被覆したほかは、実施例 1 と同様の方法で太陽電池セルを作製し、性能評価を行った。

【0050】

(実施例 4)

ステンレスメッシュに代えて、穴径 75 μ m、穴間ピッチ 150 μ m の穴を NC ドリルで開けた膜厚 20 μ m の多孔 Ti 箔を使用し、アークプラズマ蒸着法により形成したアークプラズマ膜で多孔 Ti 箔を被覆したほかは、実施例 1 と同様の方法で太陽電池セルを作製し、性能評価を行った。

【0051】

(実施例 5)

40 mm × 50 mm のステンレスメッシュの両面に、原料金属として W を用い、スパッタ法により、出力 200 W で 60 分間処理して膜厚 300 nm のスパッタ膜を形成した。このとき、チャンバー内圧 2.5×10^{-4} Pa の成膜装置に酸素ガスを少量導入、流通させて、チャンバー内圧を 4.0×10^{-4} Pa に保持した。

成膜したステンレスメッシュを 20 mm × 25 mm にカットした後、Solaronix SA 社製スクリーンプリント用 TiO₂ ペースト (Ti-Nanoxide D/SP) をメタルマスク (20 mm × 5 mm) を用い、スキージ法で塗布した。その後、電気炉で 450 °C の温度で 60 分間焼成した。冷却後、色素 (ブラックダイ) 溶液へ 24 時間浸漬し、ついで、アセトニトリルと t-ブチルアルコールの混合溶液 (1:0.9 (v/v)) で十分にリンスした後、25 mm × 5 mm にカットして、色素の付着した多孔質半導体層が載置された導電性金属層を得た。

一方、15 mm × 10 mm にカットした日本板硝子社製ポリエチレン多孔質フィルム (膜厚 40 μ m、空間率 80%) に有機溶媒系電解液 (LiI 500mM, I₂ 50mM, t-Bupy 580mM, MeEtImN(CN)₂ 600mM, in Acetonitrile) を浸漬させて多孔質フィルムを作製するとともに、白金スパッタ Ti 対極 (白金スパッタの出力 250 W / 50 min、Ti 板厚み 4 mm) を作製した。

導電性金属層の多孔質半導体層が載置された側とは反対側に多孔質フィルムおよび白金スパッタ対極をこの順に重ね、26 mm × 10 mm にカットしたMATSHNAMI社製マイクロ

10

20

30

40

50

スライドガラス（S1127，厚み 1 . 2 mm）2 枚で両側から挟みこんだ状態で、エポキシ樹脂で封止して太陽電池セルを得た。

得られた太陽電池セルの性能評価は、実施例 1 と同様の方法で行った。

【 0 0 5 2 】

（比較例 1）

成膜を行わないステンレスメッシュを用いたほかは、実施例 1 と同様の方法で太陽電池セルを作製し、性能評価を行った。

【 0 0 5 3 】

（比較例 2）

ステンレスメッシュに塗布法により膜厚 2 0 0 nm の TiO_2 膜を被覆したほかは、実施例 1 と同様の方法で太陽電池セルを作製し、性能評価を行った。

【 0 0 5 4 】

（比較例 3）

成膜を行わない多孔 Ti 箔をそのまま用いたほかは、実施例 4 と同様の方法で太陽電池セルを作製し、性能評価を行った。

【 0 0 5 5 】

【表 1】

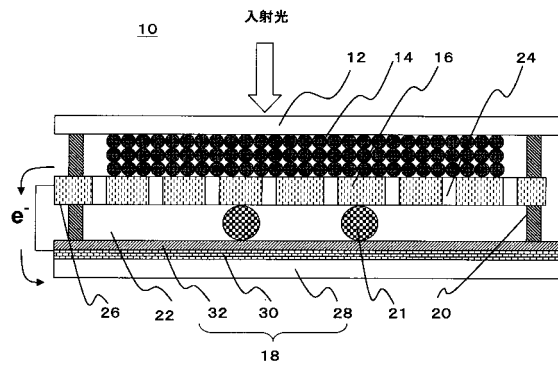
	効率 (%)	FF	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)
実施例 1	3. 8 5	0. 5 9	0. 7 5	8. 7 5
実施例 2	3. 4 2	0. 5 2	0. 6 7	9. 8 2
実施例 3	4. 6 8	0. 6 5	0. 7 4	9. 8
比較例 1	2. 2 1	0. 5 1	0. 6 5	6. 7 4
比較例 2	2. 8 7	0. 5 2	0. 6 6	8. 4 3
実施例 4	4. 6 0	0. 7 0	0. 8 2	8. 1
比較例 3	3. 6 0	0. 6 3	0. 7 8	7. 4
実施例 5	4. 5 0	0. 6 5	0. 7 5	9. 2 5

【符号の説明】

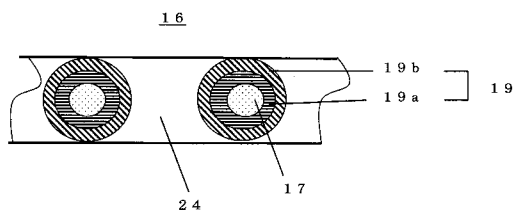
【 0 0 5 6 】

- 1 0 色素増感太陽電池
- 1 2、2 8 基板
- 1 4 多孔質半導体層
- 1 6、1 6 a、2 3 導電性金属層
- 1 7、1 7 a、2 3 a 導電性金属部
- 1 8 導電性基板
- 1 9、2 3 b 被覆部
- 1 9 a 内層
- 1 9 b 外層
- 2 1 内部スペーサ
- 2 0 スペーサ
- 2 2 電解質
- 2 3 a 導電性金属部
- 2 6 外部電極
- 3 0 透明導電膜
- 3 2 触媒膜

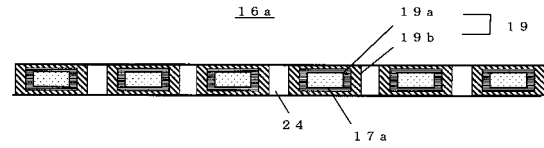
【図 1】



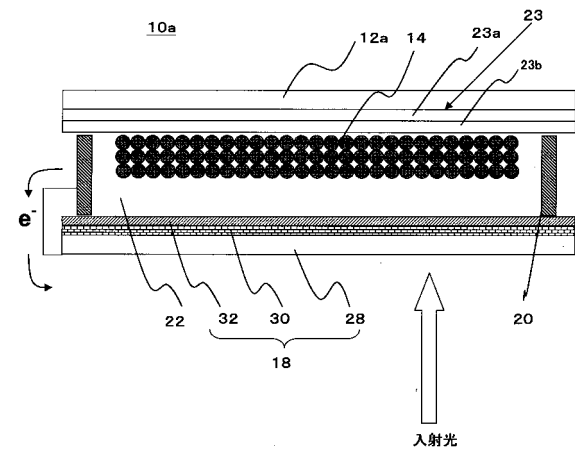
【図 2】



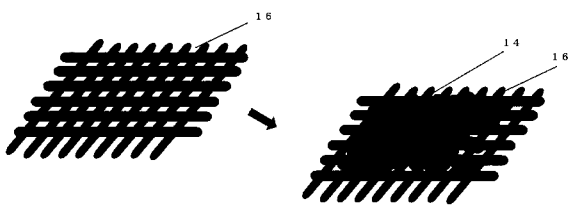
【図 3】



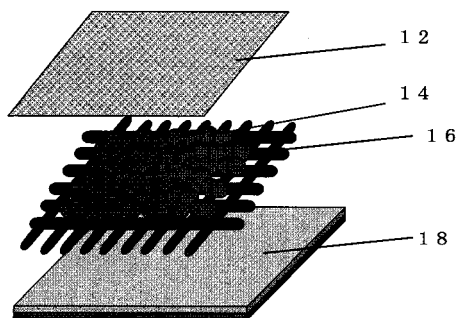
【図 4】



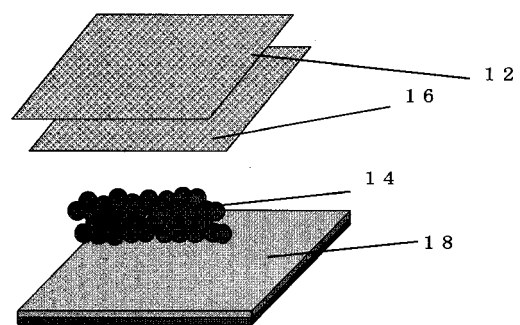
【図 5】



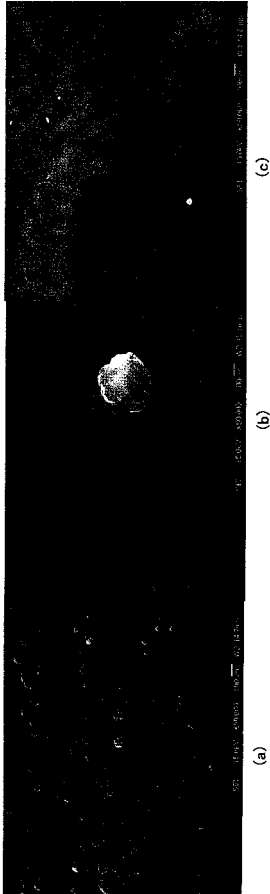
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願(平成19年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム未来技術研究開発 立体的多層構造を有するハイブリッド色素増感太陽電池の研究開発」委託契約、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願)

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特開2006-059680(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04