

(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12月16日(16.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/143548 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/JP2010/059176
- (22) 国際出願日: 2010年5月31日(31.05.2010)
- (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 2009-137279 2009年6月8日(08.06.2009) JP
- (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]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1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): 折橋 正樹 (ORIHASHI Masaki) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 米屋 麗子 (YONEYA Reiko) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 諸岡 正浩 (MOROOKA Masahiro) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo

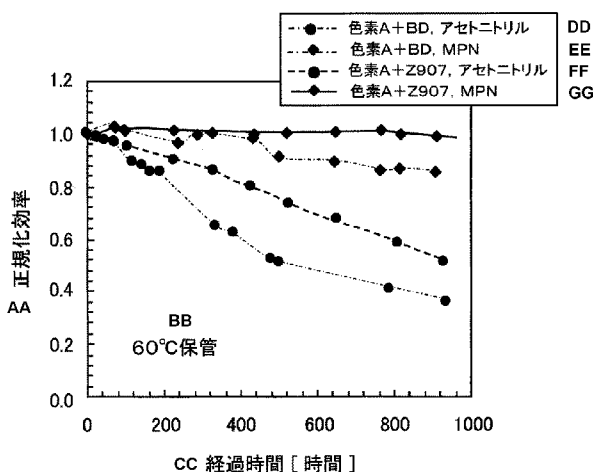
- (JP). 一色 裕介 (ISSHIKI Yusuke) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 祐輔 (SUZUKI Yusuke) [JP/JP]; 〒1080075 東京都港区港南1丁目7番1号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 稲本 義雄 (INAMOTO Yoshio); 〒1600023 東京都新宿区西新宿7丁目11番18号 711ビルディング4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: DYE-SENSITIZED PHOTOELECTRIC CONVERTER, MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 色素増感光電変換素子およびその製造方法ならびに電子機器

[図8]



AA NORMALIZATION EFFICIENCY  
 BB STORAGE AT 60°C  
 CC ELAPSED TIME (HOURS)  
 DD DYE-A + BD, ACETONITRILE  
 EE DYE-A + BD, MPN  
 FF DYE-A + Z907, ACETONITRILE  
 GG DYE-A + Z907, MPN

(57) Abstract: Disclosed is a dye-sensitized photoelectric converter, a manufacturing method thereof, and an electronic device, which provide a dye-sensitized photoelectric converter and manufacturing method thereof, wherein an issue of the photoelectric conversion efficiency declining with the elapse in time can be resolved, and wherein it will be possible to significantly improve durability. The dye-sensitized photoelectric converter has a structure wherein an electrolyte layer (7) is filled in between a semiconductor layer (3) and a counter electrode (6). Z907 and dye-A are bonded to the semiconductor layer (3) in mutually different configurations as photosensitization dyes. The electrolyte layer (7) has 3-Methoxypropionitrile contained in it as a solvent.

(57) 要約: 本発明は、光電変換効率が時間の経過とともに低下する問題を解消することができ、耐久性の大幅な向上を図ることができる色素増感光電変換素子およびその製造方法を提供する色素増感光電変換素子およびその製造方法ならびに電子機器に関する。色素増感光電変換素子は、半導体層3と対極6との間に電解質層7が充填された構造を有する。半導体層3には光増感色素としてZ907および色素Aが互いに異なる立体配置で結合している。電解質層7には溶媒として3-メトキシプロピオニトリルが含まれている。

WO 2010/143548 A1

(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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調查報告 (條約第 21 條(3))

## 明 細 書

発明の名称：

色素増感光電変換素子およびその製造方法ならびに電子機器

### 技術分野

[0001] この発明は、色素増感光電変換素子およびその製造方法ならびに電子機器に関する。より詳細には、この発明は、耐久性が要求される色素増感太陽電池などに用いて好適な色素増感光電変換素子およびその製造方法ならびにこの色素増感光電変換素子を用いる電子機器に関するものである。

### 背景技術

[0002] 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。

従来より、太陽電池としては、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および非晶質（アモルファス）シリコン系太陽電池が主に用いられている。

[0003] 一方、1991年にグレッツェルらが提案した色素増感太陽電池は、高い光電変換効率を得ることができ、しかも従来のシリコン系太陽電池とは異なり製造の際に大掛かりな装置を必要とせず、低コストで製造することができることなどにより注目されている（例えば、非特許文献1参照。）。

[0004] この色素増感太陽電池の一般的な構造は、透明導電性基板上に形成した酸化チタンなどの多孔質半導体層に光増感色素を担持させた色素増感多孔質半導体層と、白金層などを基板上に形成して得られる対極とを対向させ、これらの外周部を封止材で封止し、両極間にヨウ素やヨウ化物イオンなどの酸化・還元種を含む電解質を充填したものである。

[0005] 近年、複数種の光増感色素を半導体層に保持させることにより光電変換効率の向上を図った色素増感光電変換素子が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。そして、半導体層に保持させる複数種の光増感色素の具体例

としては、N 7 1 9 および色素 A、ブラックダイ (N 7 4 9) および色素 A、色素 B および色素 A などの組み合わせが挙げられている。ここで、N 7 1 9 はビピリジン錯体の 1 種のシス-ビス (イソチオシアナト) ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボン酸) ルテニウム(II)ニテトラブチルアンモニウム錯体である。ブラックダイはターピリジン錯体の 1 種のトリス (イソチオシアナト) (2,2' :6',2"-テルピリジル-4,4',4"-トリカルボン酸) ルテニウム(II)三テトラブチルアンモニウム錯体である。色素 B は 5-[[4-[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]methylene]-2-(3-ethyl-4-oxo-2-thioxo-5-thiazolidinylidene)-4-oxo-3-Thiazolidineacetic acid である。色素 A は 2-Cyano-3-[4-[4-(2,2-diphenylethenyl)phenyl]-1,2,3,3a,4,8b-hexahydrocyclopent[b]indol-7-yl]-2-propenoic acid である。特許文献 1 によれば、N 7 1 9 および色素 A を半導体層に保持させた場合には、N 7 1 9 だけを半導体層に保持させた場合に比べて高い光電変換効率を得られる。また、ブラックダイおよび色素 A を半導体層に担持させた場合には、ブラックダイだけを半導体層に保持させた場合に比べて高い光電変換効率を得られる。また、色素 B および色素 A を半導体層に保持させた場合には、色素 B だけを半導体層に保持させた場合に比べて高い光電変換効率を得られる。

### 先行技術文献

### 非特許文献

[0006] 非特許文献 1 : Nature, 353, p. 737-740, 1991

### 特許文献

[0007] 特許文献 1 : 特開 2007-234580 号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、本発明者らの研究によれば、半導体層に保持させる複数種の光増感色素として、N 7 1 9 および色素 A、ブラックダイおよび色素 A、

色素Bおよび色素Aの組み合わせなどを用いた色素増感光電変換素子は、耐久性が不十分である。より詳細には、この色素増感光電変換素子では、初期の光電変換効率は、それぞれN719だけ、ブラックダイだけ、色素Bだけを半導体層に保持させた場合に比べて高い光電変換効率が得られるものの、時間の経過とともに光電変換効率が低下してしまう。

[0009] そこで、この発明が解決しようとする課題は、光電変換効率が時間の経過とともに低下する問題を解消することができ、耐久性の大幅な向上を図ることができる色素増感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。

この発明が解決しようとする他の課題は、上記のような色素増感光電変換素子を用いた優れた電子機器を提供することである。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、複数種の色素を保持させた半導体層を用いた色素増感光電変換素子の耐久性の向上を図るべく鋭意研究を行った。その中で、本発明者らは、全く偶然に、光電変換効率が時間の経過とともにほとんど低下しない耐久性に優れた色素増感光電変換素子を得ることができる光増感色素の組み合わせ、および、この光増感色素の組み合わせに用いて最適な電解質層用溶媒を見出した。

[0011] すなわち、上記課題を解決するために、この発明は、半導体層と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、上記半導体層に光増感色素としてZ907および色素Aが結合しており、上記電解質層に溶媒として3-メトキシプロピオニトリルが含まれている色素増感光電変換素子である。

[0012] また、この発明は、半導体層に光増感色素としてZ907および色素Aを結合させる工程と、上記半導体層と対極との間に電解質層が充填された構造を形成し、この際、上記電解質層に溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを含ませる工程と

を有する色素増感光電変換素子の製造方法である。

[0013] また、この発明は、  
少なくとも一つの色素増感光電変換素子を有し、  
上記色素増感光電変換素子が、  
半導体層と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、  
上記半導体層に光増感色素としてZ907および色素Aが結合しており、  
上記電解質層に溶媒として3-メトキシプロピオニトリルが含まれている  
色素増感光電変換素子である電子機器である。

[0014] 光増感色素であるZ907および色素Aは、典型的には、互いに異なる立体配置で半導体層に吸着により結合している。典型的には、Z907は半導体層に結合する官能基としてカルボキシ基(-COOH)を有し、色素Aは半導体層に結合する官能基として同一炭素に結合したカルボキシ基(-COOH)およびシアノ基(-CN)を有する。

[0015] 半導体層と対極との間に充填される電解質層は、典型的には、電解液またはゲル状もしくは固体状の電解質である。好適には、電解質層は、電解液とナノ粒子とからなるナノコンポジットゲルからなり、ナノ粒子は典型的にはTiO<sub>2</sub>またはSiO<sub>2</sub>からなるものが用いられるが、これに限定されるものではない。

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

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

[0016] 上述のように構成されたこの発明においては、半導体層に結合させる光増感色素としてZ907および色素Aを用い、電解質層に含ませる溶媒、言い

換えれば電解質層の調製時に用いる溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを用いることにより、色素増感光電変換素子の光電変換効率が時間の経過とともに低下するのを抑えることができる。

### 発明の効果

[0017] この発明によれば、光電変換効率が時間の経過とともに低下するのを防止することができることにより、耐久性が高い色素増感光電変換素子を得ることができる。そして、この優れた色素増感光電変換素子を用いることにより、高性能の電子機器を実現することができる。

### 図面の簡単な説明

[0018] [図1]この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す断面図である。

[図2]この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子において半導体層に光増感色素として結合させるZ907の構造式を示す略線図である。

[図3]Z907を単独で半導体層に結合させた色素増感光電変換素子のI P C Eスペクトルの測定結果を示す略線図である。

[図4]この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子において半導体層に光増感色素として結合させる色素Aの構造式を示す略線図である。

[図5]色素Aを単独で半導体層に結合させた色素増感光電変換素子のI P C Eスペクトルの測定結果を示す略線図である。

[図6]この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子の動作原理を説明するための略線図である。

[図7]この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子のI P C Eスペクトルを測定した結果を比較例の測定結果とともに示す略線図である。

[図8]この発明の第1の実施の形態による色素増感光電変換素子の光電変換効率の経過時間による変化を測定した結果を比較例の測定結果とともに示す略線図である。

### 発明を実施するための形態

[0019] 以下、発明を実施するための形態（以下「実施の形態」とする）について

説明する。なお、説明は以下の順序で行う。

1. 第1の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）
2. 第2の実施の形態（色素増感光電変換素子およびその製造方法）

[0020] 〈1. 第1の実施の形態〉

[色素増感光電変換素子]

図1は第1の実施の形態による色素増感光電変換素子を示す要部断面図である。

図1に示すように、この色素増感光電変換素子においては、透明基板1の一主面に透明電極2が設けられ、この透明電極2上に半導体層（半導体電極）3が設けられている。この半導体層3には、後述のように、光増感色素としてZ907および色素Aが、互いに異なる立体配置で吸着している。一方、対向基板4の一主面に透明導電層5が設けられ、この透明導電層5上に対極6が設けられている。そして、透明基板1上の半導体層3と対向基板4上の対極6との間に電解質層7が充填され、これらの透明基板1および対向基板4の外周部が封止材（図示せず）で封止されている。

[0021] 半導体層3としては、典型的には、半導体微粒子を焼結させた多孔質膜が用いられ、光増感色素としてのZ907および色素Aはこの半導体微粒子の表面に吸着している。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、化合物半導体、ペロブスカイト構造を有する半導体などを用いることができる。これらの半導体は、光励起下で伝導帯電子がキャリアとなり、アノード電流を生じるn型半導体であることが好ましい。具体的には、例えば、酸化チタン（ $TiO_2$ ）、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）、酸化タングステン（ $WO_3$ ）、酸化ニオブ（ $Nb_2O_5$ ）、チタン酸ストロンチウム（ $SrTiO_3$ ）、酸化スズ（ $SnO_2$ ）などの半導体を用いられる。これらの半導体の中でも、 $TiO_2$ 、取り分けアナターゼ型の $TiO_2$ を用いることが好ましい。ただし、半導体の種類はこれらに限定されるものではなく、必要に応じて、2種類以上の半導体を混合または複合化して用いることができる。また、半導体微粒子の形態は粒状、チューブ状、棒状などのいずれであってもよい。

- [0022] 上記の半導体微粒子の粒径に特に制限はないが、一次粒子の平均粒径で1～200nmが好ましく、特に好ましくは5～100nmである。また、半導体微粒子よりも大きいサイズの粒子を混合し、この粒子で入射光を散乱させ、量子収率を向上させることも可能である。この場合、別途混合する粒子の平均サイズは20～500nmであることが好ましいが、これに限定されるものではない。
- [0023] 半導体層3は、できるだけ多くの光増感色素を吸着することができるように、多孔質膜内部の空孔に面する微粒子表面も含めた実表面積の大きいものが好ましい。このため、半導体層3を透明電極2の上に形成した状態での実表面積は、半導体層3の外側表面の面積（投影面積）に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがさらに好ましい。この比に特に上限はないが、通常1000倍程度である。
- [0024] 一般に、半導体層3の厚さが増し、単位投影面積あたりに含まれる半導体微粒子の数が増加するほど、実表面積が増加し、単位投影面積に保持することができる光増感色素の量が増加するため、光吸収率が高くなる。一方、半導体層3の厚さが増加すると、光増感色素から半導体層3に移行した電子が透明電極2に達するまでに拡散する距離が増加するため、半導体層3内での電荷再結合による電子のロスも大きくなる。従って、半導体層3には好ましい厚さが存在するが、一般的には0.1～100 $\mu$ mであり、1～50 $\mu$ mであることがより好ましく、3～30 $\mu$ mであることが特に好ましい。
- [0025] 半導体層3の表面には、光増感色素としてZ907および色素Aが、互いに異なる立体配置で吸着し、結合している。図2にZ907の構造式を示し、図3にZ907を単独で半導体層3の表面に吸着させたときのIPCE（Incident Photon-to-current Conversion Efficiency）スペクトルの測定結果を示す。また、図4に色素Aの構造式を示し、図5に色素Aを単独で半導体層3の表面に吸着させたときのIPCEスペクトルの測定結果を示す。図3および図5に示すように、Z907は広範囲の波長の光を吸収することができるが、短波長領域に吸光度が不足する領域があり、この短波長領域では、

この短波長領域で大きな吸光度を有する色素Aが光吸収を補助する関係にある。すなわち、色素Aは、短波長領域では大きな吸光度を有する光増感色素として働いている。

[0026] 図2に示すように、Z907は、半導体層3と強く結合する官能基としてカルボキシ基(-COOH)を有し、このカルボキシ基が半導体層3と結合している。これに対し、図4に示すように、色素Aは、半導体層3と強く結合する官能基であるカルボキシ基(-COOH)と半導体層3と弱く結合する官能基であるシアノ基(-CN)とが同一炭素に結合している。そして、色素Aは、同一炭素に結合したこれらのカルボキシ基およびシアノ基が半導体層3と結合している。すなわち、色素Aは、同一炭素に結合しているカルボキシ基とシアノ基とによって半導体層3に吸着し、カルボキシ基のみによって半導体層3に吸着するZ907とは異なる立体配置で半導体層3に吸着する。ここで、もし仮に、色素Aの同一炭素に結合した複数個の官能基が、いずれも半導体層3に強く結合する官能基であると、半導体層3に吸着されたこの色素Aの立体配置は自由度が少なくなり、同一炭素に結合した複数個の官能基が存在する効果が発現しにくくなる。これに対し、色素Aでは、半導体層3に弱く結合するシアノ基が補助的に機能し、しかも、強く結合するカルボキシ基の、半導体層3への結合を妨げることがない。この結果、色素Aでは、カルボキシ基およびシアノ基が同一炭素に結合している効果が効果的に発現する。すなわち、色素AとZ907とは、半導体層3の表面上で互いに隣接していても、強い相互作用を及ぼし合うことなく共存することができるため、互いの光電変換性能を損なうことがない。一方、色素Aは、同じ半導体層3の表面に結合したZ907間に効果的に介在し、Z907の会合を抑制して、Z907間での無駄な電子移動を防止する。このため、光を吸収したZ907からは、励起された電子が無駄にZ907間で移動することなく、効率よく半導体層3に取り出されるため、Z907の光電変換効率が向上する。また、光を吸収した色素Aの励起電子は、強く結合するカルボキシ基から半導体層3へ取り出されるため、半導体層3への電荷移動が効率よ

く行われる。

- [0027] 電解質層7を構成する電解質としては、電解液またはゲル状もしくは固体状の電解質を用いることができる。電解液としては、酸化還元系（レドックス対）を含む溶液が挙げられ、具体的には、ヨウ素 $I_2$ と金属または有機物のヨウ化物塩との組み合わせや、臭素 $Br_2$ と金属または有機物の臭化物塩との組み合わせなどが用いられる。金属塩を構成するカチオンは、リチウム $Li^+$ 、ナトリウム $Na^+$ 、カリウム $K^+$ 、セシウム $Cs^+$ 、マグネシウム $Mg^{2+}$ 、カルシウム $Ca^{2+}$ などである。また、有機物塩を構成するカチオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオン類、ピリジニウムイオン類、イミダゾリウムイオン類、第4級アンモニウムイオン類などが好適なものであり、これらを単独に、あるいは2種類以上を混合して用いることができる。
- [0028] 電解質層7を構成する電解質としては、上記のほかに、フェロシアン酸塩とフェリシアン酸塩との組み合わせや、フェロセンとフェリシニウムイオンとの組み合わせなどの金属錯体、ポリ硫化ナトリウム、アルキルチオールとアルキルジスルフィドとの組み合わせなどのイオウ化合物、ビオロゲン色素、ヒドロキノンとキノンとの組み合わせなどを用いることもできる。
- [0029] 電解質層7を構成する電解質としては、上記の中でも特に、ヨウ素 $I_2$ と、ヨウ化リチウム $LiI$ 、ヨウ化ナトリウム $NaI$ 、イミダゾリウムヨーダイドなどの第4級アンモニウム化合物とを組み合わせた電解質が好適なものである。電解質塩の濃度は溶媒に対して0.05M~10Mが好ましく、さらに好ましくは0.2M~3Mである。ヨウ素 $I_2$ または臭素 $Br_2$ の濃度は0.0005M~1Mが好ましく、さらに好ましくは0.001~0.5Mである。また、開放電圧や短絡電流を向上させる目的で4-tert-ブチルピリジンやベンズイミダゾリウム類などの各種添加剤を加えることもできる。
- [0030] 電解液を構成する溶媒としては、一般的には、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、炭化水素などが用いられるのに対し、この色素増感光電変換素子においては、特に、3-メトキシプロピオニトリル(MPN)が用いられる。後述のように、この電解液を構成する溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを用いることにより、半導体層3に光増感色素としてZ907および色素Aを結合させたこの色素増感光電変換素子の耐久性の向上を図ることができる。

[0031] 色素増感光電変換素子からの電解液の漏液や、電解液を構成する溶媒の揮発を減少させる目的で、電解質構成物にゲル化剤、ポリマー、または架橋モノマーなどを溶解または分散させて混合し、ゲル状電解質として用いることも可能である。ゲル化材料と電解質構成物の比率は、電解質構成物が多ければイオン導電率は高くなるが、機械的強度は低下し、逆に、電解質構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、電解質構成物はゲル状電解質の50wt%~99wt%であるのが好ましく、80wt%~97wt%であるのがより好ましい。また、電解質と可塑剤とをポリマーと混合した後、可塑剤を揮発させて除去することで、全固体型の光増感型光電変換素子を実現することも可能である。

[0032] 透明基板1は、光が透過しやすい材質と形状のものであれば特に限定されるものではなく、種々の基板材料を用いることができるが、特に可視光の透過率が高い基板材料を用いることが好ましい。また、色素増感光電変換素子に外部から侵入しようとする水分やガスを阻止する遮断性能が高く、また、耐溶剤性や耐候性に優れている材料が好ましい。具体的には、透明基板1の材料としては、石英やガラスなどの透明無機材料や、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、ポリフェニレンスルフィド、ポリフッ化ビニリデン、アセチルセルロース、ブロム化フェノキシ、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、ポリオレフィン類などの透明プラスチックが挙げられる。透明基板1の厚さは特に制限さ

れず、光の透過率や、光電変換素子内外を遮断する性能を勘案して、適宜選択することができる。

[0033] この透明基板 1 上に設けられる透明電極 2 としては透明導電層が用いられる。この透明導電層は、シート抵抗が小さいほど好ましく、具体的には  $500 \Omega/\square$  以下であることが好ましく、 $100 \Omega/\square$  以下であることがさらに好ましい。透明導電層を形成する材料としては公知の材料を用いることができ、必要に応じて選択される。この透明導電層を形成する材料は、具体的には、インジウムスズ複合酸化物 (ITO)、フッ素がドーパされた酸化スズ (IV)  $\text{SnO}_2$  (FTO)、酸化スズ (IV)  $\text{SnO}_2$ 、酸化亜鉛 (II)  $\text{ZnO}$ 、インジウム-亜鉛複合酸化物 (IZO) などが挙げられる。ただし、透明導電層を形成する材料は、これらに限定されるものではなく、2種類以上を組み合わせて用いることもできる。

[0034] 対向基板 4 の材料としては、不透明なガラス、プラスチック、セラミック、金属などを用いてもよいし、透明材料、例えば透明なガラスやプラスチックなどを用いてもよい。

透明導電層 5 としては、透明電極 2 に用いた透明導電層と同様なものを用いることができる。

対極 6 の材料としては、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、絶縁性材料の電解質層 5 に面している側に導電層が形成されていれば、これも用いることが可能である。対極 6 の材料としては、電気化学的に安定な材料を用いることが好ましく、具体的には、白金、金、カーボン、および導電性ポリマーなどを用いることが望ましい。

[0035] また、対極 6 での還元反応に対する触媒作用を向上させるために、電解質層 7 に接している対極 6 の表面には、微細構造が形成され、実表面積が増大するように形成されていることが好ましく、例えば、白金であれば白金黒の状態に、カーボンであれば多孔質カーボンの状態に形成されていることが好ましい。白金黒は、白金の陽極酸化法や塩化白金酸処理などによって、また多孔質カーボンは、カーボン微粒子の焼結や有機ポリマーの焼成などの方法

によって形成することができる。

[0036] [色素増感光電変換素子の製造方法]

次に、この色素増感光電変換素子の製造方法について説明する。

まず、透明基板 1 の一主面にスパッタリング法などにより透明導電層を形成して透明電極 2 を形成する。

次に、透明電極 2 上に半導体層 3 を形成する。この半導体層 3 の形成方法に特に制限はないが、物性、利便性、製造コストなどを考慮した場合、湿式製膜法を用いるのが好ましい。湿式製膜法では、半導体微粒子の粉末あるいはゾルを水などの溶媒に均一に分散させたペースト状の分散液を調製し、この分散液を透明基板 1 の透明電極 2 上に塗布または印刷する方法が好ましい。分散液の塗布方法または印刷方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。具体的には、塗布方法としては、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、グラビアコート法などを用いることができる。また、印刷方法としては、凸版印刷法、オフセット印刷法、グラビア印刷法、凹版印刷法、ゴム版印刷法、スクリーン印刷法などを用いることができる。

[0037] 半導体微粒子の材料としてアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  を用いる場合、このアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  は、粉末状、ゾル状、またはスラリー状の市販品を用いてもよいし、酸化チタンアルコキシドを加水分解するなどの公知の方法によって所定の粒径のものを形成してもよい。市販の粉末を使用する際には粒子の二次凝集を解消することが好ましく、ペースト状分散液の調製時に、乳鉢やボールミルなどを使用して粒子の粉砕を行うことが好ましい。このとき、二次凝集が解消された粒子が再度凝集するのを防ぐために、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、およびキレート剤などをペースト状分散液に添加することができる。また、ペースト状分散液の粘性を増すために、ポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、あるいはセルロース系の増粘剤などの各種増粘剤をペースト状分散液に添加することもできる。

[0038] 半導体層 3 は、半導体微粒子を透明電極 2 上に塗布または印刷した後に、

半導体微粒子同士を電氣的に接続し、半導体層 3 の機械的強度を向上させ、透明電極 2 との密着性を向上させるために、焼成することが好ましい。焼成温度の範囲に特に制限はないが、温度を上げ過ぎると、透明電極 2 の電気抵抗が高くなり、さらには透明電極 2 が溶融することもあるため、通常は 40 ~ 700 °C が好ましく、40 ~ 650 °C がより好ましい。また、焼成時間にも特に制限はないが、通常は 10 分 ~ 10 時間程度である。

[0039] 焼成後、半導体微粒子の表面積を増加させたり、半導体微粒子間のネッキングを高めたりする目的で、例えば、四塩化チタン水溶液や直径 10 nm 以下の酸化チタン超微粒子ゾルによるディップ処理を行ってもよい。透明電極 2 を支持する透明基板 1 としてプラスチック基板を用いる場合には、結着剤を含むペースト状分散液を用いて透明電極 2 上に半導体層 3 を製膜し、加熱プレスによって透明電極 2 に圧着することも可能である。

[0040] 次に、半導体層 3 が形成された透明基板 1 を、Z907 および色素 A を所定の溶媒に溶解した光増感色素溶液中に浸漬することにより、半導体層 3 に Z907 および色素 A を吸着させる。この場合、Z907 のカルボキシ基が半導体層 3 に結合し、色素 A の同一炭素に結合したカルボキシ基およびシアノ基が半導体層 3 に結合する。

[0041] 一方、対向基板 4 上にスパッタリング法などにより透明導電層 5 および対極 6 を順次成する。

次に、透明基板 1 と対向基板 4 とを半導体層 3 と対極 6 とが所定の間隔、例えば 1 ~ 100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  の間隔をおいて互いに対向するように配置する。そして、透明基板 1 および対向基板 4 の外周部に封止材（図示せず）を形成して電解質層 7 が封入される空間を作り、この空間に例えば透明基板 1 に予め形成された注液口（図示せず）から電解質層 7 を注入する。その後、この注液口を塞ぐ。

以上により、目的とする色素増感光電変換素子が製造される。

[0042] [色素増感光電変換素子の動作]

次に、この色素増感光電変換素子の動作について説明する。

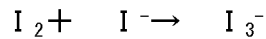
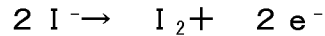
図6は、この色素増感光電変換素子の動作原理を説明するためのエネルギー図である。この色素増感光電変換素子は、光が入射すると、対極6を正極、透明電極2を負極とする電池として動作する。その原理は次の通りである。なお、ここでは、透明電極2の材料としてFTOを用い、半導体層3の材料としてTiO<sub>2</sub>を用い、レドックス対としてI<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>の酸化還元種を用いることを想定しているが、これに限定されるものではない。

[0043] 透明基板1、透明電極2および半導体層3を透過してきた光子を半導体層3に結合した光増感色素、すなわちZ907および色素Aが吸収すると、これらのZ907および色素A中の電子が基底状態(HOMO)から励起状態(LUMO)へ励起される。この際、光増感色素がZ907および色素Aからなるため、光増感色素が単一の色素からなる従来の色素増感光電変換素子に比べて、より広い波長領域の光をより高い光吸収率で吸収することができる。

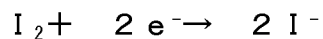
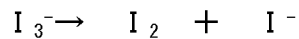
[0044] 励起状態の電子は、光増感色素、すなわちZ907および色素Aと半導体層3との間の電氣的結合を介して、半導体層3の伝導帯に引き出され、半導体層3を通過して透明電極2に到達する。この際、Z907および色素Aの最小励起エネルギー、言い換えるとHOMO-LUMOギャップが互いに十分異なり、しかもこれらのZ907および色素Aは半導体層3に異なる立体配置で結合するため、これらのZ907および色素Aの間で無駄な電子移動が起こりにくい。このため、これらのZ907および色素Aは互いの量子収率を低下させることがなく、これらのZ907および色素Aによる光電変換機能が発現し、電流の発生量が大きく向上する。また、この系では、色素Aの励起状態の電子が半導体層3の伝導帯に引き出される経路が二種類存在する。一つは、色素Aの励起状態から直接、半導体層3の伝導帯に引き出される直接経路11である。もう一つは、色素Aの励起状態の電子が、まず、エネルギー準位の低いZ907の励起状態へ引き出され、その後、Z907の励起状態から半導体層3の伝導帯に引き出される間接経路12である。この間接経路12の寄与によって、色素Aに加えてZ907が共存する系では色素

Aの光電変換効率が向上する。

- [0045] 一方、電子を失ったZ907および色素Aは、電解質層7中の還元剤、例えばI<sup>-</sup>から下記の反応によって電子を受け取り、電解質層7中に酸化剤、例えばI<sub>3</sub><sup>-</sup>（I<sub>2</sub>とI<sup>-</sup>との結合体）を生成する。



こうして生成された酸化剤は拡散によって対極6に到達し、上記の反応の逆反応によって対極6から電子を受け取り、もとの還元剤に還元される。



- [0046] 透明電極2から外部回路へ送り出された電子は、外部回路で電気的工作をした後、対極6に戻る。このようにして、光増感色素、すなわちZ907および色素Aにも電解質層7にも何の変化も残さず、光エネルギーが電気エネルギーに変換される。

- [0047] 〈実施例1〉

半導体層3を形成する際の原料であるTiO<sub>2</sub>のペースト状分散液は、「色素増感太陽電池の最新技術」（荒川裕則監修，2001年，（株）シーエムシー）を参考にして作製した。すなわち、まず、室温で攪拌しながらチタンイソプロポキシド125mlを0.1Mの硝酸水溶液750mlに徐々に滴下した。滴下後、80°Cの恒温槽に移し、8時間攪拌を続けたところ、白濁した半透明のゾル溶液が得られた。このゾル溶液を室温になるまで放冷し、ガラスフィルタでろ過した後、溶媒を加えて溶液の体積を700mlにした。得られたゾル溶液をオートクレーブへ移し、220°Cで12時間水熱反応を行わせた後、1時間超音波処理して分散化処理を行った。次に、この溶液をエバポレータを用いて40°Cで濃縮し、TiO<sub>2</sub>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、TiO<sub>2</sub>の質量の20%分のポリエチレングリコール（分子量50万）と、TiO<sub>2</sub>の質量の30%分の粒子直径200nmのアナターゼ型TiO<sub>2</sub>とを添加し、攪拌脱泡機で均一に混合し、

粘性を増加させたTiO<sub>2</sub>のペースト状分散液を得た。

[0048] 上記のTiO<sub>2</sub>のペースト状分散液を、透明電極2であるFTO層の上にブレードコーティング法によって塗布し、大きさ5mm×5mm、厚さ200μmの微粒子層を形成した。その後、500°Cに30分間保持して、TiO<sub>2</sub>微粒子をFTO層上に焼結した。焼結されたTiO<sub>2</sub>膜へ0.1Mの塩化チタン(IV)TiCl<sub>4</sub>水溶液を滴下し、室温下で15時間保持した後、洗浄し、再び500°Cで30分間焼成を行った。この後、紫外光照射装置を用いてTiO<sub>2</sub>焼結体に紫外光を30分間照射し、このTiO<sub>2</sub>焼結体に含まれる有機物などの不純物をTiO<sub>2</sub>の光触媒作用によって酸化分解して除去し、TiO<sub>2</sub>焼結体の活性を高める処理を行い、半導体層3を得た。

[0049] 光増感色素として、十分に精製したZ907 23.8mgと、色素A 2.5mgとを、アセトニトリルとtert-ブタノールとを1:1の体積比で混合した混合溶媒（以下、アセトニトリルとtert-ブタノールとの混合溶媒と略称する。）50mlに溶解させ、光増感色素溶液を調製した。

[0050] 次に、半導体層3をこの光増感色素溶液に室温下で24時間浸漬し、TiO<sub>2</sub>微粒子表面に光増感色素を保持させた。次に、4-tert-ブチルピリジンのアセトニトリル溶液およびアセトニトリルを順に用いて半導体層3を洗浄した後、暗所で溶媒を蒸発させ、乾燥させた。

[0051] 対極6は、予め直径0.5mmの注液口が形成されたFTO層の上に厚さ50nmのクロム層および厚さ100nmの白金層を順次スパッタリング法によって積層し、その上に塩化白金酸のイソプロピルアルコール(2-プロパノール)溶液をスプレーコートし、385°C、15分間加熱することにより形成した。

次に、透明基板1と対極基板4とをそれらの半導体層3と対極6とが対向するように配置し、外周を厚さ30μmのアイオノマー樹脂フィルムとアクリル系紫外線硬化樹脂とによって封止した。

[0052] 一方、3-メトキシプロピオニトリル(溶媒)2.0gに、ヨウ化ナトリウムNaI 0.030g、1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨウダ

イド 1.0 g、ヨウ素 I<sub>2</sub> 0.10 g、そして4-tert-ブチルピリジン（TBP）0.054 gを溶解させ、電解液を調製した。

[0053] この電解液を予め準備した色素増感光電変換素子の注液口から送液ポンプを用いて注入し、減圧することで素子内部の気泡を追い出した。こうして電解質層7が形成される。次に、注液口をアイオノマー樹脂フィルム、アクリル樹脂およびガラス基板で封止し、色素増感光電変換素子を完成した。

[0054] 〈比較例1〉

溶媒として3-メトキシプロピオニトリルの代わりにアセトニトリルを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

〈比較例2〉

半導体層3に結合する光増感色素として、Z907および色素Aの代わりにブラックダイ（BDと略記）および色素Aを用いた。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

〈比較例3〉

半導体層3に結合する光増感色素として、Z907および色素Aの代わりにブラックダイ（BDと略記）および色素Aを用い、溶媒として3-メトキシプロピオニトリルの代わりにアセトニトリルを用いて電解液を調製した。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

[0055] 〈色素増感光電変換素子の性能評価〉

以上のようにして作製した実施例1の色素増感光電変換素子について、擬似太陽光（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>）照射時における電流-電圧曲線における光電変換効率を測定した。その結果、半導体層3にZ907および色素Aを結合したこの色素増感光電変換素子の光電変換効率は7.3%であった。この光電変換効率の値は、半導体層3に単独で色素Aを結合した場合の光電変換効率4.3%、半導体層3に単独でZ907を結合した場合の光電変換効率6.6%に比べて高い。

[0056] この色素増感光電変換素子の長期信頼性を短時間で確認するために、この

色素増感光電変換素子を60℃の環境に長時間（960時間）保管し、加速劣化試験を行った。その結果を図7に示す。図7には比較例の色素増感光電変換素子について加速劣化試験を行った結果も示す。図7に示すように、電解質層7の溶媒としてアセトニトリルを用いた比較例の色素増感光電変換素子では、加速劣化試験後にIPCEが大幅に減少し、光電変換性能が大幅に低下している。これに対し、電解質層7の溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを用いた実施例の色素増感光電変換素子では、加速劣化試験後でもIPCEはほとんど減少しておらず、光電変換性能はほとんど変化していない。

[0057] 実施例1および比較例1～3の色素増感光電変換素子を60℃の環境に保管して光電変換効率の経時変化を測定した。その結果を図8に示す。図8の縦軸は色素増感光電変換素子の電流－電圧測定から求めた光電変換効率を正規化したもの（正規化効率）である。図8に示すように、比較例1～3の色素増感光電変換素子では光電変換効率は時間の経過とともに大幅に減少するのに対し、実施例1の色素増感光電変換素子では光電変換効率は960時間経過後でもほとんど減少していない。これにより、実施例1の色素増感光電変換素子は耐久性が高く、長期信頼性に優れていることが分かる。

[0058] 以上のように、この第1の実施の形態によれば、半導体層3に結合する光増感色素としてZ907および色素Aを用い、電解質層7を調製する際の溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを用いている。このため、時間の経過とともに光電変換効率がほとんど減少せず、耐久性が高く、長期信頼性に優れた色素増感光電変換素子を得ることができる。

[0059] 〈2. 第2の実施の形態〉

[色素増感光電変換素子]

第2の実施の形態による色素増感光電変換素子においては、電解質層7として、3-メトキシプロピオニトリルを溶媒に用いた電解液とTiO<sub>2</sub>またはSiO<sub>2</sub>からなるナノ粒子とからなるナノコンポジットゲルを用いる。この色素増感光電変換素子のその他の構成は第1の実施の形態による色素増感光電

変換素子と同様である。

[0060] [色素増感光電変換素子の製造方法]

この色素増感光電変換素子の製造方法は、電解質層7を、3-メトキシプロピオニトリルを溶媒に用いた電解液とTiO<sub>2</sub>またはSiO<sub>2</sub>からなるナノ粒子とからなるナノコンポジットゲルにより形成することを除いて、第1の実施の形態による色素増感光電変換素子と同様である。

[0061] 〈実施例2〉

溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを用い、実施例1と同様な電解質を添加して調製した電解液にSiO<sub>2</sub>からなるナノ粒子を約10%添加して混合することによりゲル化し、ナノコンポジットゲルを調製し、これを電解質層7に用いた。その他は実施例1と同様にして色素増感光電変換素子を製造した。

[0062] 〈色素増感光電変換素子の性能評価〉

以上のようにして作製した実施例2の色素増感光電変換素子について、擬似太陽光（AM1.5、100mW/cm<sup>2</sup>）照射時における電流-電圧曲線における光電変換効率を測定した。その結果、半導体層3にZnOおよび色素Aを結合したこの色素増感光電変換素子の光電変換効率は8.5%であった。この光電変換効率の値は、半導体層3に単独で色素Aを結合した場合の光電変換効率5.1%、半導体層3に単独でZnOを結合した場合の光電変換効率7.5%に比べて高い。

第2の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

[0063] 以上、この発明の実施の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、上述の実施の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、上述の実施の形態および実施例において挙げた数値、構造、構成、形状、材料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、構成、形状、材料などを用いてもよい。

## 符号の説明

[0064] 1…透明基板、2…透明電極、3…半導体層、4…対極基板、5…透明導電層、6…対極、7…電解質層

## 請求の範囲

- [請求項1] 半導体層と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、  
上記半導体層に光増感色素としてZ907および色素Aが結合しており、  
上記電解質層に溶媒として3-メトキシプロピオニトリルが含まれている色素増感光電変換素子。
- [請求項2] 上記Z907と上記色素Aとは互いに異なる立体配置で上記半導体層に結合している請求項1記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項3] 上記Z907は上記半導体層に結合する官能基としてカルボキシ基を有する請求項2記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項4] 上記色素Aは上記半導体層に結合する官能基として同一炭素に結合したカルボキシ基およびシアノ基を有する請求項3記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項5] 上記半導体層はTiO<sub>2</sub>を含む請求項1記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項6] 上記TiO<sub>2</sub>はアナターゼ型である請求項5記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項7] 上記電解質層は電解液またはゲル状もしくは固体状の電解質からなる請求項1記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項8] 上記電解質層は電解液とナノ粒子とからなるナノコンポジットゲルからなる請求項1記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項9] 上記ナノ粒子はTiO<sub>2</sub>またはSiO<sub>2</sub>からなる請求項8記載の色素増感光電変換素子。
- [請求項10] 半導体層に光増感色素としてZ907および色素Aを結合させる工程と、  
上記半導体層と対極との間に電解質層が充填された構造を形成し、  
この際、上記電解質層に溶媒として3-メトキシプロピオニトリルを含ませる工程と

を有する色素増感光電変換素子の製造方法。

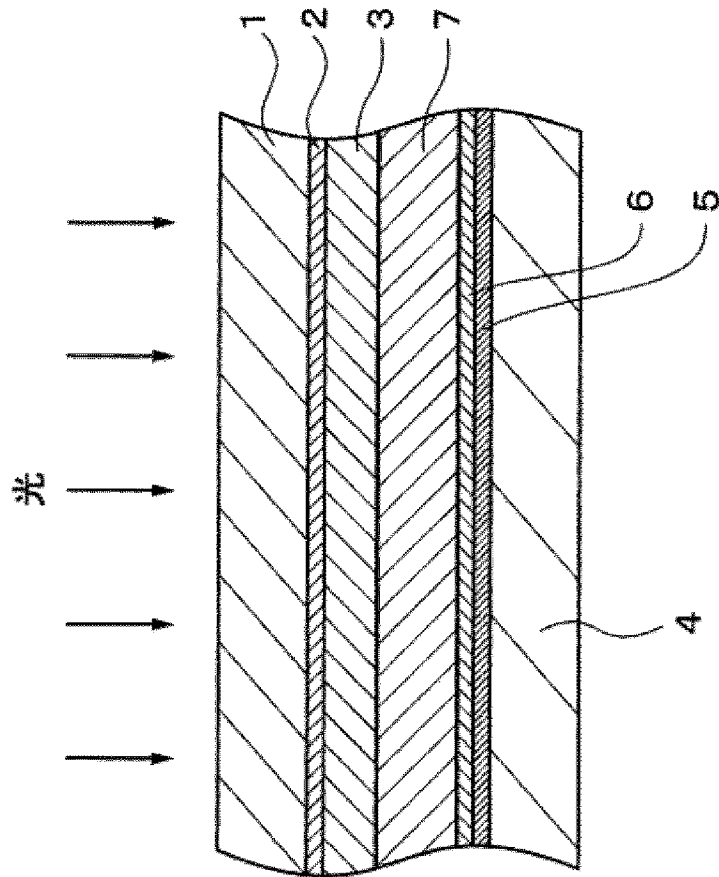
[請求項11] 上記Z907は上記半導体層に結合する官能基としてカルボキシ基を有する請求項10記載の色素増感光電変換素子の製造方法。

[請求項12] 上記色素Aは上記半導体層に結合する官能基として同一炭素に結合したカルボキシ基およびシアノ基を有する請求項11記載の色素増感光電変換素子の製造方法。

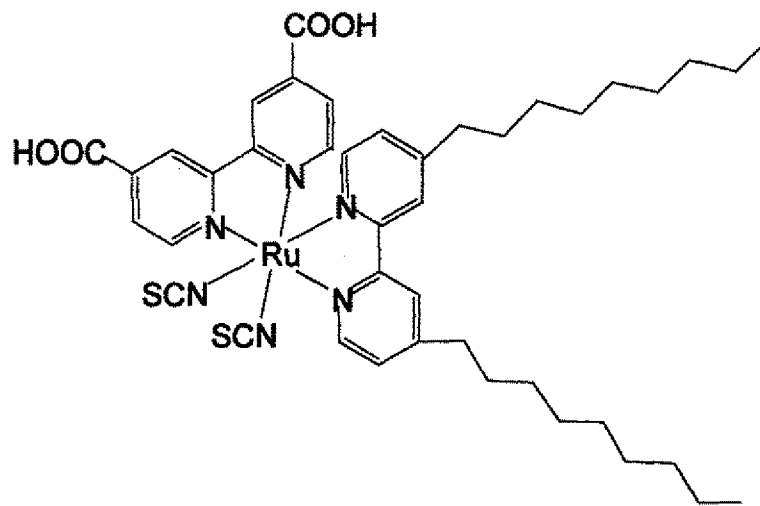
[請求項13] 上記半導体層はTiO<sub>2</sub>を含む請求項10記載の色素増感光電変換素子の製造方法。

[請求項14] 少なくとも一つの色素増感光電変換素子を有し、  
上記色素増感光電変換素子が、  
半導体層と対極との間に電解質層が充填された構造を有し、  
上記半導体層に光増感色素としてZ907および色素Aが結合しており、  
上記電解質層に溶媒として3-メトキシプロピオニトリルが含まれている色素増感光電変換素子である電子機器。

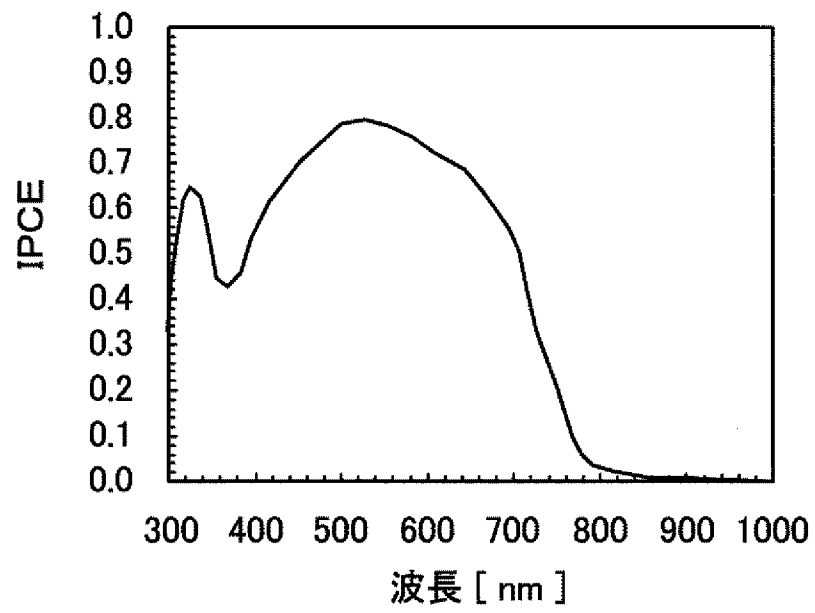
[図1]



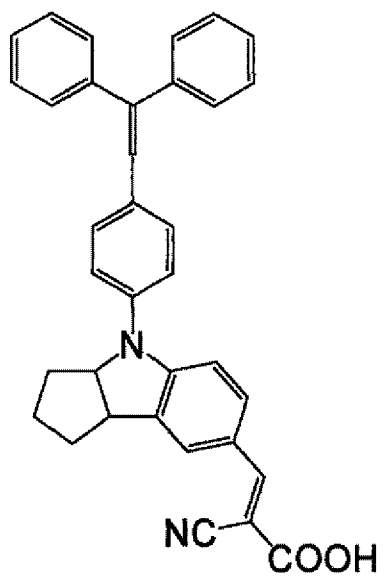
[図2]



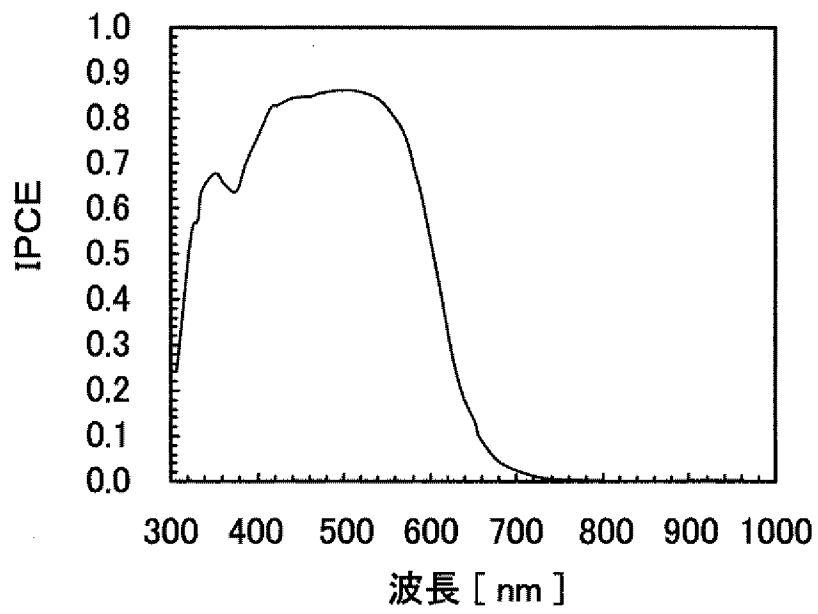
[図3]



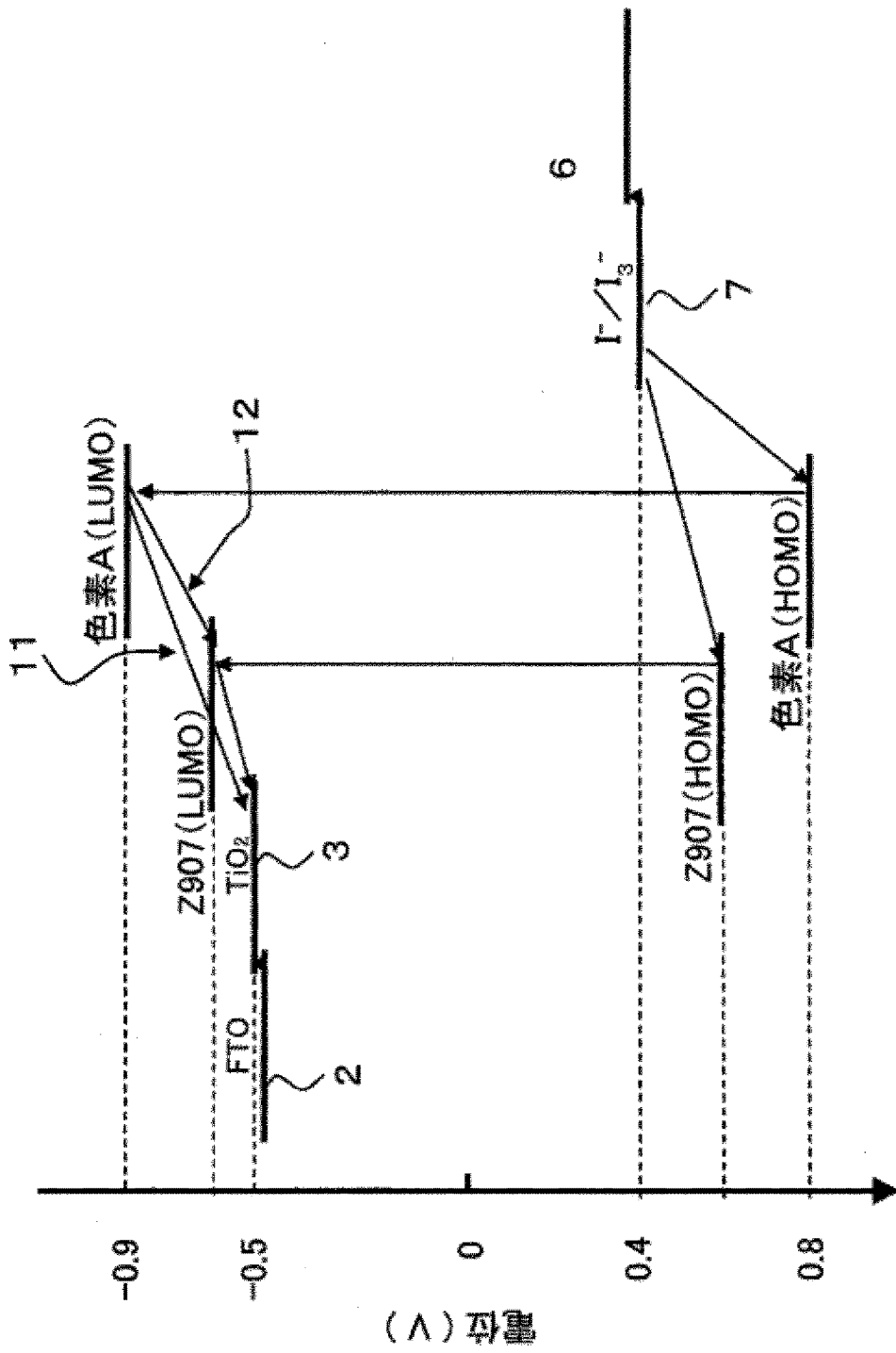
[圖4]



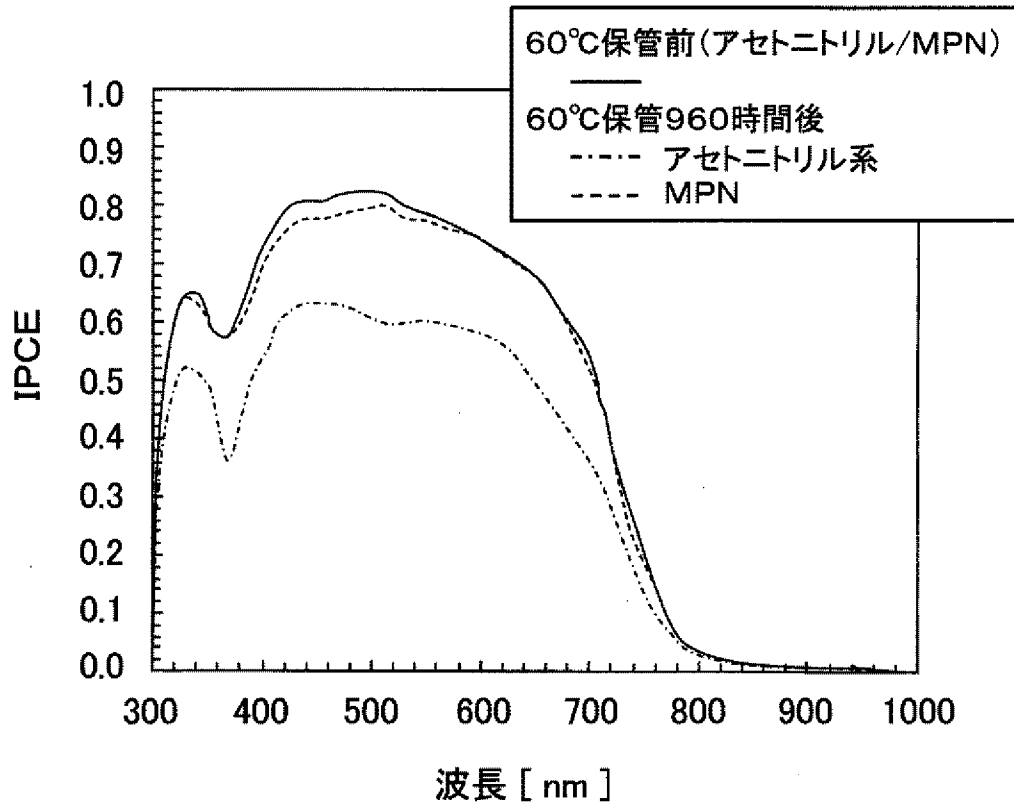
[図5]



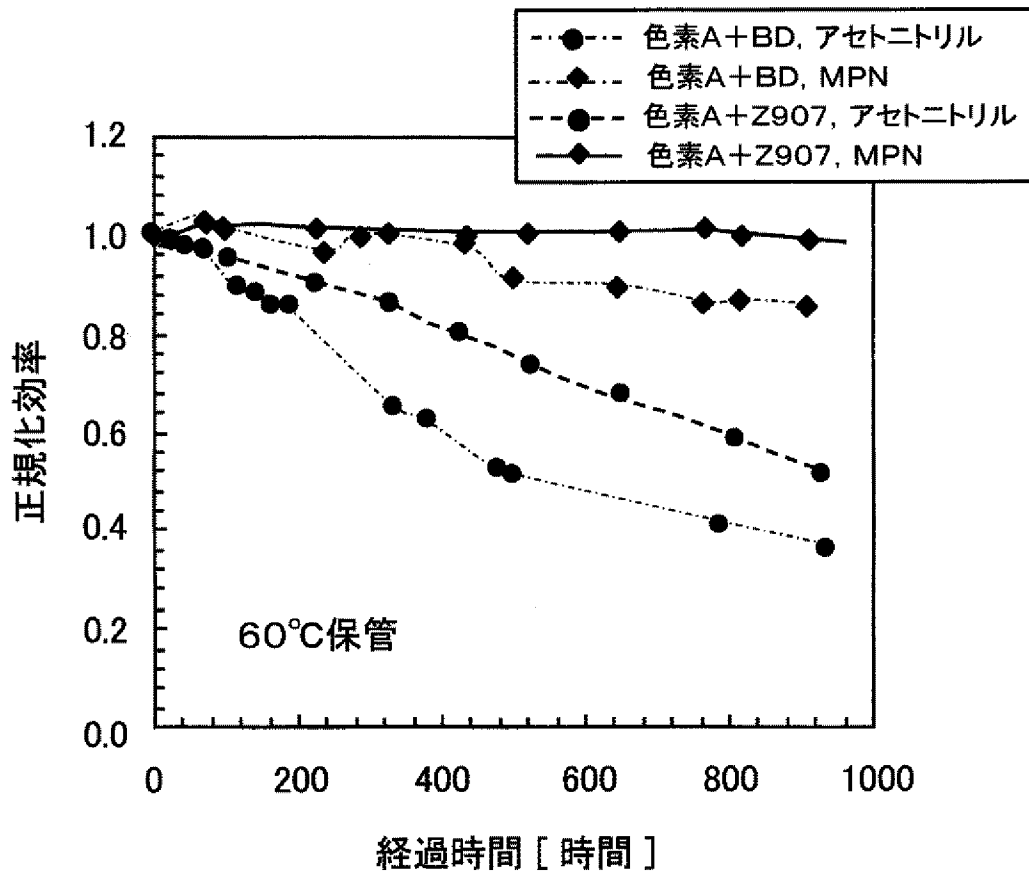
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059176

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

CA/REGISTRY (STN), Science Direct, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Daibin Kuang et al., A new ion-coordinating ruthenium sensitizer for mesoscopic dye-sensitized solar cells, Inorganica Chimica Acta, 2008.02.15, vol.361, pp.699-706	1-14
Y	JP 2007-234580 A (Sony Corp.), 13 September 2007 (13.09.2007), claim 1; fig. 3; paragraphs [0030], [0038], [0067], [0068] & JP 2009-81141 A & US 2009/0217979 A1 & EP 1981118 A1 & WO 2007/088871 A1	1-14
Y A	JP 2007-66704 A (Kyushu Institute of Technology), 15 March 2007 (15.03.2007), paragraphs [0014], [0017] & US 2007/0044831 A1	8, 9 1-7, 10-14

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 July, 2010 (08.07.10)Date of mailing of the international search report  
20 July, 2010 (20.07.10)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059176

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2007-134273 A (Fujikura Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claim 5; paragraphs [0029], [0032] (Family: none)	8, 9 1-7, 10-14
Y A	JP 2001-141851 A (Minolta Co., Ltd.), 25 May 2001 (25.05.2001), paragraph [0011] (Family: none)	14 1-13

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 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010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)  
 CA/REGISTRY(STN), Science Direct, JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII),

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
Y	Daibin Kuang et al., A new ion-coordinating ruthenium sensitizer for mesoscopic dye-sensitized solar cells, Inorganica Chimica Acta, 2008.02.15, vol.361, pp.699-706	1-14
Y	JP 2007-234580 A (ソニー株式会社) 2007.09.13, 請求項1, 図3, 段落【0030】, 【0038】, 【0067】, 【0068】, & JP 2009-81141 A & US 2009/0217979 A1 & EP 1981118 A1 & WO 2007/088871 A1	1-14

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 08.07.2010	国際調査報告の発送日 20.07.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X 4428

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
Y A	JP 2007-66704 A (国立大学法人九州工業大学) 2007. 03. 15, 段落【0014】、【0017】 & US 2007/0044831 A1	8、9 1-7、 10-14
Y A	JP 2007-134273 A (株式会社フジクラ) 2007. 05. 31, 請求項5、段落【0029】、【0032】 (ファミリーなし)	8、9 1-7、 10-14
Y A	JP 2001-141851 A (ミノルタ株式会社) 2001. 05. 25, 段落【0011】 (ファミリーなし)	14 1-13