(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
2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/133030 A1

(51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/082264

(22) 国際出願日: 2014 年 12 月 5 日(05.12.2014)

(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 2014-042669 2014 年 3 月 5 日(05.03.2014) JP

(71) 出願人: 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２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 一ノ瀬　裕一(ICHINOSE, Hirokazu). 山中 良亮(YAMANAKA, Ryohsuke). 福井　篤(FUKUI, Atsushi). 古宮　良一(KOMIYA, Ryoichi). 渡邉　佑樹(WATANABE, Yuki).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目２番７号　中之島セントラルタワー 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

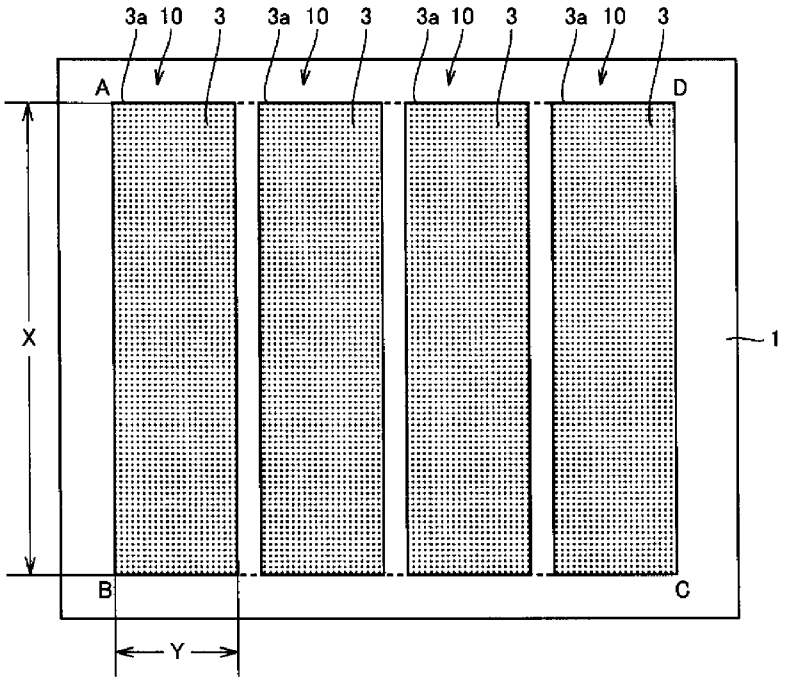
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: PHOTOELECTRIC CONVERSION MODULE AND ELECTRONIC DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称 : 光電変換モジュールおよびそれを用いた電子機器

図1



(57) **Abstract**: This photoelectric conversion module comprises a substrate (1) and a plurality of photoelectric conversion cells (10) that are connected in series with each other on the substrate (1). This photoelectric conversion module satisfies the following relations (I)-(III). $J_{sc} \geq 20$ mA/cm^2 (I) $I_{sc}/X \leq 2$ mA/cm (II) $P_{in} \times R_s \times Y^2 \times 10^{-4} < 0.07$ (III)

(57) 要約: 光電変換モジュールは、基板（１）と、基板（１）上において直列に接続された複数の光電変換セル（１０）とを含んでおり、以下の式（Ｉ）～（ＩＩＩ）の関係を満たしている。 $J_{sc} \geqq 20$ mA／cm^2 …（Ｉ） $I_{sc}/X \leqq 2$ mA／cm …（ＩＩ） $P_{in} \times R_s \times Y^2 \times 10^{-4} < 0.07$ …（ＩＩＩ）

WO 2015/133030 A1

明　細　書

発明の名称 ： 光電変換モジュールおよびそれを用いた電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換モジュールおよびそれを用いた電子機器に関する。

背景技術

[0002] たとえば特許文献１には、色素増感太陽電池と隣接する色素増感太陽電池とが接続層を介して直列に接続されてなる色素増感太陽電池モジュールが開示されている。ここで、特許文献１には、１つの色素増感太陽電池の短絡時の発生電流I_{sc}［ｍＡ］と、色素増感太陽電池が直列に接続された方向に垂直な方向の多孔性半導体層の長さＸ［ｃｍ］とが、I_{sc}［ｍＡ］／Ｘ［ｃｍ］≧３０［ｍＡ／ｃｍ］の関係を満たす場合に顕著な効果を示すことが記載されている（特許文献１の段落［００１７］）。

[0003] また、特許文献１には、１つの色素増感太陽電池の短絡時の発生電流I_{sc}［ｍＡ］と、櫛型形状のグリッド電極１本当たりの抵抗値Ｒ［Ω］と、１つの色素増感太陽電池のアパチャー面積に対する１つの色素増感太陽電池における多孔性半導体層の面積の比であるηと、１つの色素増感太陽電池が有する櫛型形状のグリッド電極の本数ｎとが、０．００１＜（１／２ｎ）I_{sc}・Ｒ・η＜０．０３の関係を満たすことが好ましいことが記載されている（特許文献１の段落［００１９］）。０．００１＜（１／２ｎ）I_{sc}・Ｒ・η＜０．０３の関係を満たす場合には、電圧降下による性能の低下および発生電流の減少による性能の低下を防止できるとされている（特許文献１の段落［００２０］）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２００８／１１４８２５号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の色素増感太陽電池モジュールは、I_{sc}［ｍＡ］／Ｘ［ｃｍ］≧３０［ｍＡ／ｃｍ］と大電流が発生することを想定した設計となっているため低照度下での使用は考慮されていない。

[0006] また、特許文献１に記載の色素増感太陽電池モジュールにおいては、グリッド電極を設ける必要があるため、グリッド電極を形成するための材料およびプロセスのコストが増加する。

[0007] 上記の事情に鑑みて、後述の実施態様の目的は、受光面にグリッド電極を設けなくても高い変換効率を有するとともに、低照度下でも使用可能な光電変換モジュールおよびそれを用いた電子機器を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の第１の実施態様によれば、基板と、基板上において直列に接続された複数の光電変換セルとを含み、光電変換セルは、第１導電層と、第１導電層と間隔を空けて向かい合う第２導電層と、第１導電層上の光電変換層と、第１導電層と第２導電層との間のキャリア輸送材料とを備え、光電変換層は、多孔質半導体層と、多孔質半導体層上の光増感剤とを含み、光電変換セルにエネルギ密度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流密度J_{sc}が式（Ｉ）（J_{sc}≧２０ｍＡ／ｃｍ^2）の関係を満たし、光電変換セルにエネルギ密度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流量I_{sc}と、光電変換セルの直列接続方向に垂直な方向の多孔質半導体層の長さＸとが式（ＩＩ）（I_{sc}／Ｘ≦２ｍＡ／ｃｍ）の関係を満たし、光電変換モジュールに入射する光の強度P_{in}［ｍＷ／ｃｍ^2］と、光電変換セルの第１導電層と第２導電層とのシート抵抗の合計R_s［Ω／□］と、光電変換セルの直列接続方向の多孔質半導体層の長さＹ［ｃｍ］とが式（ＩＩＩ）（$P_{in}\times R_s\times Y^2\times 10^{-4}$＜０．０７）の関係を満たす光電変換モジュールを提供することができる。

[0009] 本発明の第２の実施態様によれば、本発明の第１の実施態様の光電変換モジュールを電源部として含む電子機器を提供することができる。

発明の効果

[0010] 上記の実施態様によれば、受光面にグリッド電極を設けなくても高い変換効率を有するとともに、低照度下でも使用可能な光電変換モジュールおよびそれを用いた電子機器を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施の形態の光電変換モジュールの模式的な平面図である。

[図2]実施の形態の光電変換モジュールの模式的な断面図である。

[図3]実施の形態の光電変換モジュールの製造方法の一例のフローチャートである。

[図4]実施の形態の光電変換モジュールの高い短絡電流量と電圧降下によるＦＦ低下の抑制とを両立する第１導電層と第２導電層とのシート抵抗の合計R_s、入射光の強度および単位セル幅Ｙの関係を示す図である。

[図5]実験例２における実験結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の一例である実施の形態について説明する。なお、実施の形態の説明に用いられる図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。

[0013] ＜光電変換モジュールの構成＞

図１に、本発明の光電変換モジュールの一例である実施の形態の光電変換モジュールの模式的な平面図を示す。実施の形態の光電変換モジュールは、基板１と、基板１上において直列に接続された複数の光電変換セル１０とを含んでいる。光電変換セル１０は、図１の横方向に直列に接続されており、多孔質半導体層３ａを含む光電変換層３を備えている。

[0014] ここで、光電変換セル１０が直列に接続されている方向（以下、「直列接続方向」という。）の多孔質半導体層３ａの長さはＹ（以下、「単位セル幅Ｙ」と言う。）であって、直列接続方向に垂直な方向の多孔質半導体層３ａの長さはＸ（以下、「単位セル長さＸ」と言う。）となっている。

[0015] 図２に、実施の形態の光電変換モジュールの模式的な断面図を示す。ここで、実施の形態の光電変換モジュールを構成する複数の光電変換セル１０は

、１枚の基板１上に設けられており、光電変換セル１０は、基板１とカバー材９との間に設けられた封止材８によって仕切られている。

[0016] また、光電変換セル１０は、基板１上の第１導電層２と、第１導電層２上の光電変換層３と、光電変換層３上の多孔質絶縁層４と、多孔質絶縁層４上の触媒層５と、触媒層５上の第２導電層６と、基板１とカバー材９と封止材８とで取り囲まれた空間に充填されたキャリア輸送材料７とを備えている。なお、キャリア輸送材料７は、第１導電層２上の光電変換層３、多孔質絶縁層４、触媒層５および第２導電層６にそれぞれ設けられた小孔の内部にも存在している。

[0017] ＜基板＞

基板１としては、たとえば透光性を有する透光性基板を用いることができる。ただし、基板１は、少なくとも後述する増感色素に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過させる材料で形成されていればよく、必ずしもすべての波長領域の光に対して透光性を有する必要はない。基板１の厚さは、０．２ｍｍ以上５ｍｍ以下であることが好ましい。

[0018] 基板１を構成する材料は、一般に太陽電池に使用可能で、かつ本発明の効果を発揮し得る材料であれば特に限定されず、たとえば、ソーダガラス、溶融石英ガラス若しくは結晶石英ガラスなどのガラス基板、または可撓性フィルムなどの耐熱性樹脂板を用いることができる。

[0019] 可撓性フィルムとしては、たとえば、テトラアセチルセルロース（ＴＡＣ）、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリフェニレンスルファイド（ＰＰＳ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリアリレート（ＰＡ）、ポリエーテルイミド（ＰＥＩ）、フェノキシ樹脂またはテフロン（登録商標）などを用いることができる。

[0020] 基板１上に他の部材を形成する際に基板１が加熱されることがある。たとえば、基板１上に多孔質半導体層３ａを形成する際に２５０℃程度まで基板１が加熱される場合には、基板１の材料としては、テフロン（登録商標）などの２５０℃以上の耐熱性を有する材料を用いることが好ましい。

[0021] 基板１は、光電変換セル１０を他の構造体に取り付けるときの基体として利用することもできる。その際、基板１の周辺部を、金属加工部品を介してねじなどの締結部材により他の構造体と連結することができる。

[0022] ＜第１導電層＞

第１導電層２としては、導電性および透光性を有するものであれば特に限定されず、たとえば、インジウム錫複合酸化物（ＩＴＯ）、酸化錫（SnO_2）、酸化錫にフッ素がドープされたもの（ＦＴＯ）および酸化亜鉛（ＺｎＯ）からなる群から選択された少なくとも１種を用いることができる。

[0023] 第１導電層２の厚さは、０．０２μｍ以上５μｍ以下であることが好ましい。第１導電層２の電気抵抗は低いほど好ましく、４０Ω／□以下であることが好ましい。

[0024] ＜光電変換層＞

光電変換層３は、多孔質半導体層３ａと、多孔質半導体層３ａ上の光増感剤とを含んでいる。なお、本実施の形態においては、光増感剤として増感色素を用いる場合について説明するが増感色素以外にも、たとえば量子ドットなどの光増感剤を用いてもよい。

[0025] ＜多孔質半導体層＞

多孔質半導体層３ａとしては、一般に光電変換材料に使用されるものであれば特に限定されず、たとえば、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（$CuInS_2$）、$CuAlO_2$および$SrCu_2O_2$からなる群から選択された少なくとも１種を用いることができ、なかでも、高い安定性を有する点から、酸化チタンを用いることが好ましい。

[0026] 多孔質半導体層３ａに用いられる酸化チタンとしては、たとえば、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、水酸化チタンまたは含水酸化チタンなどを単独で、または混合して用いることができる。アナターゼ

型およびルチル型の２種類の結晶系酸化チタンは、その製法および熱履歴によりいずれの形態にもなり得るが、一般的に結晶系酸化チタンはアナターゼ型である。酸化チタンとしては、アナターゼ型の含有率の高いもの、たとえばアナターゼ型の含有率が８０％以上である酸化チタンを用いることが色素増感の観点から好ましい。

[0027] 半導体の形態は、単結晶または多結晶のいずれであってもよいが、安定性、結晶成長の容易さおよび製造コストなどの観点から多結晶であることが好ましく、多結晶からなるナノスケールまたはマイクロスケールの半導体微粒子を用いることが好ましい。したがって、多孔質半導体層３ａの原材料としては、酸化チタンの微粒子を用いることが好ましい。

[0028] 酸化チタンの微粒子は、たとえば、水熱合成法若しくは硫酸法などの液相法、または気相法などの方法により製造することができる。また、デグサ（Ｄｅｇｕｓｓａ）社が開発した塩化物を高温加水分解することによっても製造することができる。

[0029] 半導体微粒子としては、同一または異なる半導体化合物からなる２種類以上の粒子径の微粒子を混合したものを用いてもよい。粒子径の大きな半導体微粒子は入射光を散乱させることによって光捕捉率の向上に寄与し、粒子径の小さな半導体微粒子は吸着点をより多くすることによって増感色素の吸着量の向上に寄与すると考えられる。

[0030] 粒子径の異なる微粒子が混合された半導体微粒子を用いる場合には、微粒子同士の平均粒径の比率が１０倍以上であることが好ましい。粒子径の大きな微粒子の平均粒径は、たとえば、１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下とすることができる。粒子径の小さな微粒子の平均粒径は、たとえば、５ｎｍ以上５０ｎｍ以下とすることができる。異なる半導体化合物が混合された半導体微粒子を用いる場合には、吸着作用の強い半導体化合物の粒子の径を小さくすることが有効である。

[0031] 多孔質半導体層３ａの厚さは、特に限定されず、たとえば、０．１μｍ以上１００μｍ以下とすることができる。また、多孔質半導体層３ａの表面積

は、１０m^2／ｇ以上２００m^2／ｇ以下であることが好ましい。

[0032] ＜光増感剤＞

多孔質半導体層３ａ上に設置される光増感剤としては、たとえば増感色素を用いることができる。増感色素としては、可視光領域または赤外光領域に吸収を有する種々の有機色素および金属錯体色素の１種または２種以上を選択的に用いることができる。

[0033] 有機色素としては、たとえば、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、キサンテン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素およびナフタロシアニン系色素からなる群から選択された少なくとも１種を用いることができる。有機色素の吸光係数は、一般に、遷移金属に分子が配位結合した形態をとる金属錯体色素の吸光係数に比べて大きくなる。

[0034] 金属錯体色素は、分子に金属が配位結合することによって構成されている。分子としては、たとえば、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素またはルテニウム系色素などを挙げることができる。金属としては、たとえば、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およびＲｈからなる群から選択された少なくとも１種を挙げることができる。なかでも、金属錯体色素として、フタロシアニン系色素またはルテニウム系色素に金属が配位したものを用いることが好ましく、ルテニウム系金属錯体色素を用いることが特に好ましい。

[0035] ルテニウム系金属錯体色素としては、たとえば、Ｓｏｌａｒｏｎｉｘ社製の商品名Ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ５３５色素、Ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ５３５－ｂｉｓＴＢＡ色素、またはＲｕｔｈｅｎｉｕｍ６２０－１Ｈ３ＴＢＡ色素などの市販のルテニウム系金属錯体色素を用いることができる。

[0036] ＜多孔質絶縁層＞

多孔質絶縁層４としては、たとえば、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、シリカガラスまたはソーダガラスなどの酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよびチタン酸バリウムからなる群から選択された少なくとも１種を用いることができる。

[0037] なかでも、多孔質絶縁層４としては、ルチル型酸化チタンを用いることが好ましい。また、多孔質絶縁層４にルチル型酸化チタンを用いる場合のルチル型酸化チタンの平均粒径は５ｎｍ以上５００ｎｍ以下であることが好ましく、１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下であることがより好ましい。

[0038] ＜触媒層＞

触媒層５としては、たとえば、白金、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブおよびフラーレンからなる群から選択された少なくとも１種を用いることができる。

[0039] ＜第２導電層＞

第２導電層６は、第１導電層２と同一の材料で形成されていてもよく、または透光性を有さない材料で形成されていてもよい。第２導電層６としては、たとえば、チタン、タングステン、金、銀、銅、アルミニウムおよびニッケルからなる群から選択された少なくとも１種を含む金属材料を用いることができる。

[0040] 第２導電層６の厚さは、０．０２μｍ以上５μｍ以下であることが好ましい。第２導電層６の電気抵抗は低いほど好ましく、４０Ω／□以下であることが好ましい。

[0041] ＜封止材＞

封止材８としては、たとえば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソブチレン系樹脂、ホットメルト樹脂およびガラスフリット等のガラス系材料からなる群から選択された少なくとも１種を含む材料を用いることができ、より具体的には、スリーボンド社型番：３１Ｘ－１０１、スリーボンド社製型番：３１Ｘ－０８８および一般に市販されているエポキシ樹脂などを用い

ることができる。

[0042] ＜カバー材＞

カバー材９としては、キャリア輸送材料７を封止することができるとともに、外部からの水などの浸入を防止可能な材料を用いることができる。光電変換モジュールが屋外に設置される場合には、カバー材９としては、たとえば強化ガラスなどの機械強度の高い材料が用いられることが好ましい。

[0043] ＜キャリア輸送材料＞

キャリア輸送材料７としては、電解液などの液体電解質を好適に用いることができるが、液体電解質以外にも、たとえば、固体電解質、ゲル電解質または溶融塩ゲル電解質などを用いることもできる。

[0044] 液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であればよく、一般的な電池または太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されない。具体的には、液体電解質としては、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶融塩からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤と溶融塩とからなるものなどを用いることができる。

[0045] 酸化還元種としては、たとえば、I^-／I_3^-系、Br^{2-}／Br^{3-}系、Fe^{2+}／Fe^{3+}系、キノン／ハイドロキノン系などを用いることができる。より具体的には、酸化還元種としては、ヨウ化リチウム（ＬｉＩ）、ヨウ化ナトリウム（ＮａＩ）、ヨウ化カリウム（ＫＩ）、ヨウ化カルシウム（CaI_2）などの金属ヨウ化物とヨウ素（I_2）との組み合わせを用いることができる。また、テトラエチルアンモニウムアイオダイド（ＴＥＡＩ）、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド（ＴＰＡＩ）、テトラブチルアンモニウムアイオダイド（ＴＢＡＩ）、テトラヘキシルアンモニウムアイオダイド（ＴＨＡＩ）などのテトラアルキルアンモニウム塩とヨウ素との組み合わせを用いることもできる。さらに、臭化リチウム（ＬｉＢｒ）、臭化ナトリウム（ＮａＢｒ）、臭化カリウム（ＫＢｒ）、臭化カルシウム（$CaBr_2$）などの金属臭化物と臭素との組み合わせを用いることもできる。なかでも、酸化還元種としては

、ＬｉＩとI_2との組み合わせを用いることが特に好ましい。

[0046] 酸化還元種の溶剤としては、たとえば、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、水および非プロトン極性物質からなる群から選択された少なくとも１種を含む溶剤を用いることが好ましく、なかでも、カーボネート化合物若しくはニトリル化合物を単独で、または混合して用いることがより好ましい。

[0047] 固体電解質は、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料であって、太陽電池の電解質として用いることができ、流動性を有さないものであればよく、たとえば、ポリカルバゾールなどのホール輸送材、テトラニトロフロオルレノンなどの電子輸送材、ポリロールなどの導電性ポリマー、液体電解質を高分子化合物により固体化した高分子電解質、ヨウ化銅若しくはチオシアン酸銅などのｐ型半導体、または溶融塩を含む液体電解質を微粒子により固体化した電解質などを用いることができる。

[0048] ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤とからなる。ゲル化剤としては、たとえば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体、架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、シリコーン樹脂類、または側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などを用いることができる。

[0049] 溶融塩ゲル電解質は、通常、上記のゲル電解質と常温型溶融塩とからなる。常温型溶融塩としては、たとえば、ピリジニウム塩類、またはイミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類などを用いることができる。

[0050] 上記の電解質には、必要に応じて添加剤を加えてもよい。添加剤としては、たとえば、ｔ－ブチルピリジン（ＴＢＰ）などの含窒素芳香族化合物、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド（ＤＭＰＩＩ）、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド（ＭＰＩＩ）、エチルメチルイミダゾールアイオダイド（ＥＭＩＩ）、エチルイミダゾールアイオダイド（ＥＩＩ）またはヘ

キシルメチルイミダゾールアイオダイド（ＨＭＩＩ）などのイミダゾール塩を単独で、またはこれらの２種以上を混合して用いることができる。

[0051] 電解質中の電解質濃度は、０．００１ｍｏｌ／Ｌ以上１．５ｍｏｌ／Ｌ以下であることが好ましく、０．０１ｍｏｌ／Ｌ以上０．７ｍｏｌ／Ｌ以下であることがより好ましい。

[0052] ＜光電変換モジュールの製造方法＞

図３に、実施の形態の光電変換モジュールの製造方法の一例のフローチャートを示す。図３に示すように、実施の形態の光電変換モジュールの製造方法は、第１導電層の形成工程（Ｓ１０）と、多孔質半導体層の形成工程（Ｓ２０）と、多孔質絶縁層の形成工程（Ｓ３０）と、触媒層の形成工程（Ｓ４０）と、第２導電層の形成工程（Ｓ５０）と、光増感剤の設置工程（Ｓ６０）と、封止材による封止工程（Ｓ７０）と、キャリア輸送材料の注入工程（Ｓ８０）とを含んでいる。なお、実施の形態の光電変換モジュールの製造方法には、Ｓ１０～Ｓ８０以外の工程が含まれていてもよいことは言うまでもない。

[0053] ＜第１導電層の形成工程＞

第１導電層の形成工程（Ｓ１０）は、基板１上に第１導電層２を形成することにより行なうことができる。第１導電層２を形成する方法としては、たとえば、スパッタ法およびスプレー法などの方法を用いることができる。

[0054] ＜多孔質半導体層の形成工程＞

多孔質半導体層の形成工程（Ｓ２０）は、第１導電層２上に多孔質半導体層３ａを形成することにより行なうことができる。多孔質半導体層３ａを形成する方法としては、特に限定されず、たとえば従来から公知の方法を用いることができる。たとえば、上述の半導体微粒子を含有する懸濁液を第１導電層２上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なうことによって多孔質半導体層３ａを形成することができる。

[0055] より具体的には、まず、半導体微粒子を適当な溶剤中に分散させて懸濁液を得る。このような溶剤としては、たとえば、エチレングリコールモノメチ

ルエーテルなどのグライム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、イソプロピルアルコール／トルエンなどのアルコール系混合溶剤または水などを用いることができる。また、このような懸濁液の代わりに市販の酸化チタンペースト（たとえば、Ｓｏｌａｒｏｎｉｘ社製、Ｔｉ－ｎａｎｏｘｉｄｅ、Ｔ、Ｄ、Ｔ／ＳＰ、Ｄ／ＳＰ）を用いることもできる。

[0056] 次に、上記のようにして得られた懸濁液を第１導電層２上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なうことによって多孔質半導体層３ａを形成することができる。懸濁液を塗布する方法としては、たとえば、ドクターブレード法、スキージ法、スピンコート法またはスクリーン印刷法などの方法を用いることができる。

[0057] 懸濁液の乾燥および焼成の際の温度、時間、雰囲気などの条件は、半導体微粒子の種類に応じて適宜設定することができる。たとえば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、５０℃以上８００℃以下の温度範囲において１０秒以上１２時間以下保持することによって、懸濁液の乾燥および焼成をすることができる。懸濁液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して２回以上行なってもよい。

[0058] 多孔質半導体層３ａは、積層構造を有していてもよい。多孔質半導体層３ａが積層構造を有する場合には、異なる半導体微粒子の懸濁液を調製し、それらの懸濁液の各々を塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なうことによって、多孔質半導体層３ａを形成することができる。

[0059] 多孔質半導体層３ａを形成した後、半導体微粒子同士の電気的接続の向上、多孔質半導体層３ａの表面積の増加および半導体微粒子上の欠陥準位の低減などの性能向上を目的として、後処理を行なってもよい。たとえば、多孔質半導体層３ａが酸化チタンから構成されている場合には、四塩化チタン水溶液で後処理することによって、多孔質半導体層３ａの性能を向上させることができる。

[0060] ＜多孔質絶縁層の形成工程＞

多孔質絶縁層の形成工程（Ｓ３０）は、光電変換層３上に多孔質絶縁層４

を形成することにより行なうことができる。多孔質絶縁層４の形成方法は、特に限定されず、たとえば上述の多孔質半導体層３ａと同様の方法で形成することができる。たとえば、微粒子状の絶縁性材料を溶剤に分散し、さらにエチルセルロース、ポリエチレングリコール(ＰＥＧ)などの高分子化合物を混合してペーストを作製し、そのペーストを光電変換層３の表面上に塗布した後に、乾燥および焼成の少なくとも一方により行なうことができる。

[0061] ＜触媒層の形成工程＞

触媒層の形成工程（Ｓ４０）は、多孔質絶縁層４上に触媒層５を形成することにより行なうことができる。触媒層５の形成方法は、特に限定されず、たとえば従来から公知の方法を用いることができる。触媒層５として白金を用いる場合には、触媒層５の形成方法としては、たとえば、スパッタ法、塩化白金酸の熱分解または電着などの方法を用いることができる。また、触媒層５として、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブおよびフラーレンなどのカーボンを用いる場合には、触媒層５の形成方法としては、たとえば、カーボンを溶剤に分散させたペーストをスクリーン印刷法などを用いて多孔質絶縁層４に塗布する方法などを用いることができる。

[0062] ＜第２導電層の形成工程＞

第２導電層の形成工程（Ｓ５０）は、触媒層５、多孔質絶縁層６および第１導電層２を覆うように第２導電層６を形成することにより行なうことができる。第２導電層６の形成方法としては、たとえば、スパッタ法またはスプレー法などの方法を用いることができる。

[0063] ＜光増感剤の設置工程＞

光増感剤の設置工程（Ｓ６０）は、たとえば、多孔質半導体層３ａに増感色素を吸着させることにより行なうことができる。これにより、第１導電層２上に、多孔質半導体層３ａに増感色素が吸着してなる光電変換層３を形成することができる。

[0064] 多孔質半導体層３ａに増感色素を強固に吸着させるためには、増感色素分

子中にカルボキシル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、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増感色素を用いることが好ましい。なお、インターロック基とは、一般に、多孔質半導体層３ａに増感色素が固定される際に介在し励起状態の増感色素と半導体の伝導帯との間の電子の移動を容易にする電気的結合を提供する官能基である。

[0065] 多孔質半導体層３ａに増感色素を吸着させる方法としては、たとえば、増感色素を溶解させた色素吸着用溶液に多孔質半導体層３ａを浸漬する方法を用いることができる。増感色素を溶解させた色素吸着用溶液に多孔質半導体層３ａを浸漬する際に、色素吸着用溶液を多孔質半導体層３ａの小孔内の奥部まで浸透させるために、色素吸着用溶液を加熱してもよい。

[0066] 増感色素を溶解させる溶剤としては、増感色素を溶解するものであればよく、たとえば、アルコール、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、クロロホルムおよびジメチルホルムアミドからなる群から選択された少なくとも１種を用いることができる。増感色素を溶解させる溶剤は、精製されていることが好ましく、２種類以上を混合して用いることもできる。

[0067] 色素吸着用溶液中の増感色素濃度は、使用する増感色素、溶剤の種類、吸着工程などの条件に応じて適宜設定することができる。吸着機能を向上させるためには、色素吸着用溶液が高濃度であることが好ましく、たとえば、１×１０$^{-5}$ｍｏｌ／Ｌ以上であることが好ましい。色素吸着用溶液の調製においては、増感色素の溶解性を向上させるために色素吸着用溶液を加熱してもよい。

[0068] ＜封止材による封止工程＞

封止材による封止工程（Ｓ７０）は、封止材８によって基板１とカバー材９とを接合することによって行なうことができる。封止材８による封止工程（Ｓ７０）は、たとえば、カバー材９に封止材８をディスペンサーを用いて塗布した後に基板１とカバー材９とを貼り合わせて封止材８を硬化すること

により行なうことができる。

[0069] ＜キャリア輸送材料の注入工程＞

キャリア輸送材料の注入工程（Ｓ８０）は、基板１とカバー材９との間の封止材８で仕切られた空間にキャリア輸送材料７を注入することにより行なうことができる。キャリア輸送材料の注入工程（Ｓ８０）は、たとえば、封止材８に予め設けられた孔からキャリア輸送材料７を注入することにより行なうことができる。以上により、実施の形態の光電変換モジュールを作製することができる。

[0070] ＜作用効果＞

実施の形態の光電変換モジュールは、光電変換セル１０にエネルギ密度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流密度Ｊ$_{sc}$が式（Ｉ）（Ｊ$_{sc}$≧２０ｍＡ／ｃｍ^2）の関係を満たし、光電変換セル１０にエネルギ密度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流量Ｉ$_{sc}$と、単位セル長さＸとが式（ＩＩ）（Ｉ$_{sc}$／Ｘ≦２ｍＡ／ｃｍ）の関係を満たし、光電変換モジュールに入射する光の強度Ｐ$_{in}$［ｍＷ／ｃｍ^2］と、光電変換セル１０の第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計Ｒ$_s$［Ω／□］と、単位セル幅Ｙ［ｃｍ］とが式（ＩＩＩ）（Ｐ$_{in}$×Ｒ$_s$×Ｙ^2×１０$^{-4}$＜０．０７）の関係を満たすことを特徴としている。これにより、実施の形態の光電変換モジュールによれば、受光面にグリッド電極を設けなくても高い変換効率を有するとともに、低照度下でも使用可能な光電変換モジュールとすることができる。また、実施の形態の光電変換モジュールにはグリッド電極が設けられていないため、発電に寄与する有効発電面積（受光面積率）を大きくすることができるとともに、グリッド電極の材料コストおよび設置コストを低減することができる。なお、上記の式（ＩＩ）の関係を満たすこととしているのは、Ｉ$_{sc}$／Ｘ＞２ｍＡ／ｃｍである場合には、単位セル幅Ｙを広くすると、光電変換モジュールの特性が低下することがあるためである。

[0071] 従来の色素増感太陽電池モジュールにおいては、低照度に対応した設計が

なされていなかった。すなわち、従来の色素増感太陽電池モジュールは、基本的に１ｓｕｎ（１００ｍＷ／ｃｍ^2）などの強い光の照射を前提として設計されていた。また、従来の色素増感太陽電池モジュールにおいては、透明導電層を備えた透光性基板のシート抵抗を下げるために受光面にグリッド電極部が設けられていたため、受光面積率が小さくなっていた。そのため、従来の色素増感太陽電池モジュールにおいては、低照度下で低電流しか発生させることができなかったため、低照度用の色素増感太陽電池モジュールとして不適であった。

[0072] すなわち、光電変換セル１０の１つ（以下、「単位セル」と言う。）の短絡電流量をI_{sc}とし、単位セルの第１導電層２と第２導電層６との抵抗の合計をＲとしたとき、単位セルの電圧降下Ｅは、以下の式（Ａ）で表わすことができる。

[0073] $E=(1/2)\cdot I_{sc}\cdot R$ …（Ａ）

単位セルの短絡電流密度J_{sc}［ｍＡ／ｃｍ^2］は、光増感剤として用いられる増感色素の種類によって変更することができる。そこで、単位セルの短絡電流量I_{sc}を確保するために、単位セルにエネルギ密度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射したときの短絡電流密度J_{sc}［ｍＡ／ｃｍ^2］が以下の式（Ｂ）を満たすような増感色素が用いられる。

[0074] $J_{sc}\geqq 20$［ｍＡ／ｃｍ^2］ …（Ｂ）

また、光電変換モジュールに入射する光の強度P_{in}［ｍＷ／ｃｍ^2］と、単位セルの短絡電流密度J_{sc}［ｍＡ／ｃｍ^2］とはおおよそ比例の関係にあることが実験から判明しており上記の式（Ｂ）を満たす増感色素を用いた場合には、以下の式（Ｃ）の関係が成立する。

[0075] $J_{sc}\geqq 0.2P_{in}$ …（Ｃ）

また、単位セルの第１導電層２と第２導電層６との抵抗の合計Ｒは、単位セルの第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計R_s［Ω／□］と単位セル幅Ｙ［ｃｍ］とから以下の式（Ｄ）で表わされる。

[0076] $R=R_s\cdot Y$ …（Ｄ）

したがって、単位セルの短絡電流量I_{sc}は、単位セルの短絡電流密度J_{sc}［ｍＡ／ｃｍ^2］と以下の式（Ｅ）の関係を満たしている。

[0077] $I_{sc}=J_{sc}\cdot Y\geqq 0.2P_{in}\cdot Y$ …（Ｅ）

以上の式（Ａ）、（Ｄ）および（Ｅ）から、以下の式（Ｆ）の関係が成立する。

[0078] $E\geqq((1/2)\cdot 0.2P_{in}\cdot R_s\cdot Y^2)/1000=(P_{in}\cdot R_s\cdot Y^2)/10000$ …（Ｆ）

Ｅ＜０．０７の関係を満たすときに０．６５以上のＦＦを確保することができることが実験で確認されているため、上記の式（Ｆ）から、０．６５以上のＦＦを確保するためには、以下の式（Ｇ）の関係が成立すればよいと考えられる。

[0079] $(P_{in}\cdot R_s\cdot Y^2)/10000<0.07$ …（Ｇ）

したがって、上記の式（Ｇ）を変形した以下の式（Ｈ）で表わされる関係を満たすように、光電変換モジュールに入射する光の強度をP_{in}［ｍＷ／ｃｍ^2］と、単位セルの第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計R_s［Ω／□］とに応じた単位セル幅Ｙ［ｃｍ］を決定した場合には、ＦＦの低下を抑制しつつ、単位セルの短絡電流量I_{sc}を増加させることができる。

[0080] $Y^2<700/(P_{in}\cdot R_s)$ …（Ｈ）

上記の式（Ｈ）を満たすように、たとえば、P_{in}＝１［ｍＷ／ｃｍ^2］、R_s＝１２［Ω／□］であるときの単位セル幅Ｙ＜７．６３［ｃｍ］とすればよい。

[0081] 実施の形態の光電変換モジュールを構成する光電変換セル１０の第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計R_s（１０［Ω／□］、１２［Ω／□］、１５［Ω／□］および２０［Ω／□］）と、様々な入射光の強度P_{in}［ｍＷ／ｃｍ^2］とを上記の式（Ｈ）に代入することによって得られた単位セル幅Ｙ［ｃｍ］の値をプロットした。その結果を図４に示す。なお、図４において、横軸が入射光の強度［ｍＷ／ｃｍ^2］を示し、縦軸が単位セル幅Ｙ［ｃｍ］を示す。

[0082] 特に、実施の形態の光電変換モジュールを低照度下で使用する場合には、単位セルに発生する電流量が少なくなるため、第２導電層６の厚さを薄くすることができる。たとえば第２導電層６がチタン（Ｔｉ）を含む場合には、第２導電層６の厚さは０．３μｍ以上２μｍ以下であることが好ましい。Ｔｉを含む第２導電層６の厚さが０．３μｍ以上である場合にはたとえばエネルギ密度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}等の低照度下においても光電変換モジュールの変換効率を高くすることができる。また、Ｔｉを含む第２導電層６の厚さが２μｍ以下である場合には第２導電層６の剥離の抑制効果を向上することができるため、光電変換モジュールの歩留まりを向上することができる。低照度下においても高い変換効率を維持するとともに、第２導電層６の剥離の抑制効果をさらに向上する観点からは、Ｔｉを含む第２導電層６の厚さは０．３μｍ以上１μｍ以下であることがより好ましい。

[0083] なお、第２導電層６の厚さを薄くすることによって、第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計R_sがたとえば１２［Ω／□］から１５［Ω／□］に増加した場合であっても、P_{in}＝１［ｍＷ／ｃｍ^2］であるときの最大の単位セル幅Ｙは、７．６３［ｃｍ］から６．８３［ｃｍ］の減少に留まることになる。

[0084] また、単位セルの第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計R_sは、２０［Ω／□］以下であることが好ましい。単位セルの第１導電層２と第２導電層６とのシート抵抗の合計R_sが２０［Ω／□］以下である場合には、電圧降下によるＦＦ低下を抑制することによって、変換効率を向上することができる。

[0085] ［実験例１］

＜実施例１＞

図１および図２に示す構造を有する実施例１の光電変換モジュールを作製した。

[0086] （第１導電層の形成）

まず、長さ１２０ｍｍ×幅４２０ｍｍの大きさの表面を有する日本板硝子

株式会社製のSnO_2膜付きガラス基板を用意し、図１に示す単位セル幅Ｙ＋１ｍｍの間隔で、レーザースクライブ法により直列接続方向と垂直な方向に沿って、直線状にSnO_2膜を除去した。これにより、SnO_2膜の除去部分であるスクライブラインがストライプ状に形成され、基板１としてのガラス基板上に、第１導電層２としてのSnO_2膜がストライプ状に形成された。

[0087] 次に、スクリーン印刷機（ニューロング精密工業株式会社製ＬＳ－３４ＴＶＡ）を用いて、以下の表１に示す単位セル幅Ｙを有する単位セルが１ｍｍの間隔で４個並ぶパターンで、市販の酸化チタンペースト（Ｓｏｌａｒｏｎｉｘ社製、商品名Ｔｉ－Ｎａｎｏｘｉｄｅ　Ｄ／ＳＰ、平均粒径１３ｎｍ）をスクライブライン間に位置するSnO_2膜上に塗布した。

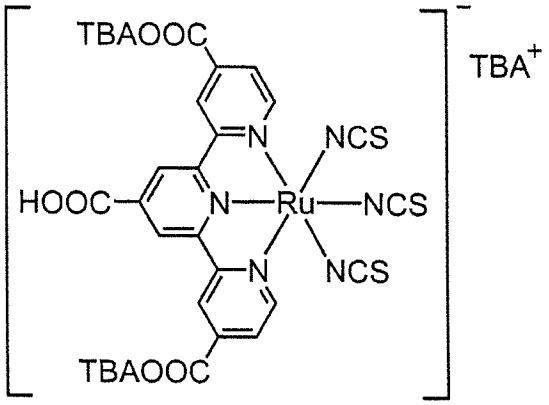
[0088] （多孔質半導体層の形成）

次に、室温にて酸化チタンペーストを１時間レベリングを行なって得られた塗膜を８０℃で２０分間予備乾燥して、４５０℃で１時間焼成を行なった。この酸化チタンペーストの塗布工程、レベリング工程、予備乾燥工程、および焼成工程をこの順に繰り返すことによって、厚さ３０μｍの酸化チタンからなる多孔質半導体層３ａを形成した。

[0089] （増感色素の吸着）

増感色素として、以下の構造式（ｉ）で表わされるＲｕｔｈｅｎｉｕｍ６２０－１Ｈ３ＴＢＡ色素（Ｓｏｌａｒｏｎｉｘ社製）を用い、これのアセトニトリル（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ製）／ｔ－ブチルアルコール（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ製）の１：１溶液（増感色素の濃度；４×10^{-4}モル／リットル）を調製した。この溶液に多孔質半導体層３ａを浸漬し、４０℃の温度条件のもとで２０時間放置した。その後、多孔質半導体層３ａをエタノール（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ製）で洗浄した後に乾燥した。このように、多孔質半導体層３ａに色素を吸着させることによって、第１導電層２上に光電変換層３を形成した。なお、構造式（ｉ）において、「ＴＢＡ」は、テトラブチルアンモニウムを示す。

[0090] [化1]



…構造式(i)

[0091] （多孔質絶縁層の形成）

粒径が１００ｎｍの酸化ジルコニウムの微粒子（シーアイ化成株式会社製）を含むペーストを上記と同様の方法で調製した。多孔質半導体層３ａの作製に用いたスクリーン版とスクリーン印刷機（ニューロング精密工業製ＬＳ－３４ＴＶＡ）とを用いて、光電変換層３上に調製したペーストを塗布した。室温にて１時間レベリングを行なった後、８０℃で２０分間予備乾燥し、４５０℃で１時間焼成を行なった。この工程により、光電変換層３上に、厚さ５μｍの多孔質絶縁層４を形成した。

[0092] （触媒層の形成）

電子ビーム蒸着器ＥＶＤ－５００Ａ（ＡＮＥＬＶＡ社製）を用いて、白金を０．１Å／Ｓの蒸着速度で蒸着させることによって、多孔質絶縁層４上に、厚さ５ｎｍの白金膜からなる触媒層５を形成した。

[0093] （第２導電層の形成）

電子ビーム蒸着器ＥＶＤ－５００Ａ（ＡＮＥＬＶＡ社製）を用いて、チタン（Ｔｉ）を０．１Å／Ｓの蒸着速度で蒸着させることによって、触媒層５上に、厚さ２μｍのＴｉ膜からなる第２導電層６を形成した。

[0094] （電解液の調製）

酸化還元性電解液として、溶媒にアセトニトリルを用いて、その中に１，２－ジメチル－３－プロピルイミダゾールアイオダイド（1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide（四国化成工業株式会社製））を０．６モル／リッ

トル、ＬｉＩ（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ製）を０．１モル／リットル、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジン（4-tert-butylpyridine（Ａｌｄｒｉｃｈ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏｍｐａｎｙ製））を０．５モル／リットル、I_2（東京化成工業株式会社製）を０．０１モル／リットル溶解させたものを用意した。

[0095] （封止材による封止）

幅１１０ｍｍ×長さ（４Ｙ＋１０）ｍｍの大きさの表面を有するガラス基板（Ｃｏｒｎｉｎｇ７０５９）からなるカバー材９上に、封止材８としての紫外線硬化材３１Ｘ－１０１（スリーボンド社製）を塗布し、SnO_2膜付ガラス基板に貼り合わせた。その後、紫外線照射ランプＮｏｖａｃｕｒｅ（ＥＦＤ社製）を用いて紫外線硬化剤の塗布部分に紫外線を照射することにより、封止材８を硬化することによって、基板１としてのガラス基板とカバー材９とを封止材８によって固定した。

[0096] （電解液の注入）

カバー材９に予め設けられた電解液の注入孔から、上記のようにして調製した酸化還元性電解液を基板１とカバー材９との間の封止材８で取り囲まれた空間に注入した。これにより、単位セル長さＸが１０ｃｍであって、単位セル幅Ｙが０．５ｃｍである光電変換セル１０の複数が直列に接続された実施例１の光電変換モジュールを作製した。

[0097] ＜実施例２＞

単位セル幅Ｙを１ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例２の光電変換モジュールを作製した。

[0098] ＜実施例３＞

単位セル幅Ｙを１．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例３の光電変換モジュールを作製した。

[0099] ＜実施例４＞

単位セル幅Ｙを２ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例４の光電変換モジュールを作製した。

[0100] ＜実施例５＞

単位セル幅Ｙを２．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例５の光電変換モジュールを作製した。

[0101] ＜実施例６＞

単位セル幅Ｙを３ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例６の光電変換モジュールを作製した。

[0102] ＜実施例７＞

単位セル幅Ｙを３．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例７の光電変換モジュールを作製した。

[0103] ＜実施例８＞

単位セル幅Ｙを４ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例８の光電変換モジュールを作製した。

[0104] ＜実施例９＞

単位セル幅Ｙを４．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例９の光電変換モジュールを作製した。

[0105] ＜実施例１０＞

単位セル幅Ｙを５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例１０の光電変換モジュールを作製した。

[0106] ＜実施例１１＞

単位セル幅Ｙを５．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例１１の光電変換モジュールを作製した。

[0107] ＜実施例１２＞

単位セル幅Ｙを６ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例１２の光電変換モジュールを作製した。

[0108] ＜実施例１３＞

単位セル幅Ｙを６．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例１３の光電変換モジュールを作製した。

[0109] ＜実施例１４＞

単位セル幅Ｙを７ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例１４の光電変換モジュールを作製した。

[0110] ＜実施例１５＞

単位セル幅Ｙを７．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、実施例１５の光電変換モジュールを作製した。

[0111] ＜比較例１＞

単位セル幅Ｙを８ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、比較例１の光電変換モジュールを作製した。

[0112] ＜比較例２＞

単位セル幅Ｙを８．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、比較例２の光電変換モジュールを作製した。

[0113] ＜比較例３＞

単位セル幅Ｙを９ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、比較例３の光電変換モジュールを作製した。

[0114] ＜比較例４＞

単位セル幅Ｙを９．５ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、比較例４の光電変換モジュールを作製した。

[0115] ＜比較例５＞

単位セル幅Ｙを１０ｃｍとしたこと以外は実施例１と同様にして、比較例５の光電変換モジュールを作製した。

[0116] ＜比較例６＞

SnO_2膜上に幅０．４ｍｍで、厚さ２μｍの直線状のＴｉ膜からなるグリッド電極を間隔９．６ｍｍで予め９本設けた後に多孔質半導体層３ａを形成したこと以外は実施例２と同様にして、比較例６の光電変換モジュールを作製した。なお、グリッド電極は、第２導電層６と同様にして形成した。

[0117] ＜比較例７＞

単位セル幅Ｙを２ｃｍとしたこと以外は比較例６と同様にして、比較例７の光電変換モジュールを作製した。

[0118] ＜比較例８＞

単位セル幅Ｙを３ｃｍとしたこと以外は比較例６と同様にして、比較例８の光電変換モジュールを作製した。

[0119] ＜比較例９＞

単位セル幅Ｙを４ｃｍとしたこと以外は比較例６と同様にして、比較例９の光電変換モジュールを作製した。

[0120] ＜評価＞

上記のようにして作製された実施例１～実施例１５および比較例１～比較例９の光電変換モジュールに、１ｍＷ／ｃｍ^{2}のエネルギ密度の光（ＡＭ１．５ソーラーシミュレータ、ＮＤフィルタにより減光）を照射することによって、変換効率［％］を測定した。

[0121] なお、変換効率［％］は、短絡電流量を、実施例１～１５および比較例１～９の光電変換モジュールのアパチャーエリア（光電変換モジュール内の複数の光電変換セル１０の外枠を結んで囲むエリア）の面積で除した値に、開放電圧V_{oc}［Ｖ］およびＦＦを乗じることによって求めた。なお、図１に示す例においては、アパチャーエリアは、Ａ点、Ｂ点、Ｃ点およびＤ点を頂点とする四角形の領域である。

[0122] また、以下の式（Ｇ１）を用いて、実施例１～１５および比較例１～９の光電変換モジュールの単位セルの電圧降下Ｅ［Ｖ］を測定した。以下の式（Ｇ１）において、R_sは、第２導電層２としてのSnO_2膜と第２導電層６としてのＴｉ膜とのシート抵抗の合計値［Ω／□］を意味している。

[0123] $E[V] = P_{in} \times R_s \times Y^2 \times 10^{-4}$ …（Ｇ１）

また、以下の式（ＩＶ）を用いて、実施例１～１５および比較例１～９の光電変換モジュールの受光面積率［％］を求めた。なお、以下の式（ＩＶ）において、光電変換モジュールの発電層の面積は、図１に示す例においては、４個の光電変換層３のそれぞれの受光面の当該受光面に平行な任意の平面への投影面積の合計面積である。

[0124] 受光面積率［％］＝１００×（光電変換モジュールの発電層の面積）／（

光電変換モジュールのアパチャーエリアの面積）　…（ＩＶ）

表１に、実施例１～１５および比較例１～９の光電変換モジュールの単位セル長さＸ［ｃｍ］、単位セル幅Ｙ［ｃｍ］、単位セルの短絡電流量I_{sc}［ｍＡ］、I_{sc}／Ｘ［ｍＡ／ｃｍ］、単位セルの電圧降下Ｅ［Ｖ］、変換効率［％］、受光面積率［％］およびエネルギ密度１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光（ＡＭ１．５ソーラーシミュレータ）を照射することによって得られた単位セルの短絡電流密度J_{sc}［ｍＡ／ｃｍ^2］（１ｓｕｎ時J_{sc}［ｍＡ／ｃｍ^2］）を示す。

[0125]

[表1]

	単位セル長さX[cm]	単位セル幅Y[cm]	1sun時 J_{sc} [mA/cm^2]	短絡電流量 I_{sc} [mA]	I_{sc}/X [mA/cm]	電圧降下E [V]	受光面積率 [%]	変換効率 [%]
実施例1	10	0.5	20.1	1	0.10	0.0003	86.96	7.86
実施例2	10	1	20.0	2	0.20	0.0012	93.02	8.39
実施例3	10	1.5	20.2	3	0.30	0.0026	95.24	8.57
実施例4	10	2	20.1	4	0.40	0.0046	96.39	8.64
実施例5	10	2.5	20.1	5	0.50	0.0072	97.09	8.66
実施例6	10	3	20.2	6	0.60	0.0104	97.56	8.65
実施例7	10	3.5	20.1	7	0.70	0.0141	97.90	8.62
実施例8	10	4	20.0	8	0.80	0.0184	98.16	8.57
実施例9	10	4.5	20.1	9	0.90	0.0233	98.36	8.50
実施例10	10	5	20.1	10	1.00	0.0288	98.52	8.42
実施例11	10	5.5	20.0	11	1.10	0.0348	98.65	8.33
実施例12	10	6	20.1	12	1.20	0.0414	98.77	8.23
実施例13	10	6.5	20.2	13	1.30	0.0486	98.86	8.12
実施例14	10	7	20.1	14	1.40	0.0564	98.94	7.99
実施例15	10	7.5	20.1	15	1.50	0.0647	99.01	7.86
比較例1	10	8	20.2	16	1.60	0.0736	99.07	7.71
比較例2	10	8.5	20.2	17	1.70	0.0831	99.13	7.55
比較例3	10	9	20.1	18	1.80	0.0932	99.17	7.39
比較例4	10	9.5	20.0	19	1.90	0.1038	99.22	7.21
比較例5	10	10	20.1	20	2.00	0.1150	99.26	7.02
比較例6	10	1	20.1	1.93	0.19	0.0003	89.67	8.10
比較例7	10	2	20.0	3.86	0.39	0.0012	92.92	8.38
比較例8	10	3	20.2	5.78	0.58	0.0027	94.05	8.46
比較例9	10	4	20.1	7.71	0.77	0.0048	94.63	8.48

[0126] 表１に示すように、実施例１～実施例１５および比較例１～比較例９の光電変換モジュールにおいては、エネルギ密度１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光（ＡＭ１．５ソーラーシミュレータ）を照射時の単位セルの短絡電流密度J_{sc}

［ｍＡ／ｃｍ^2］が２０［ｍＡ／ｃｍ^2］以上であり、Ｉ$_{sc}$／Ｘ［ｍＡ／ｃｍ］が２［ｍＡ／ｃｍ］以下であって、単位セル幅Ｙを増加させるほど受光面積率が増加して変換効率が増加するが、同時に電圧降下も増加するため一定のＹを超えると変換効率は減少に転じている。これらのトレードオフから、表１に示すように、単位セル幅Ｙが０．５ｃｍ以上７．５ｃｍ以下である実施例１～実施例１５の光電変換モジュールにおいては、単位セル幅Ｙが８ｍｍを超える比較例１～比較例５の光電変換モジュールと比べて、電圧降下を０．０７Ｖ未満に抑えて、７．８６［％］以上の高い変換効率が得られることがわかった。

[0127] また、実施例１０～実施例１５の光電変換モジュールにおいては、実施例１と同等の変換効率で１０～１５倍の短絡電流量Ｉ$_{sc}$が得られている。そのため、実施例１～９の光電変換モジュールも屋内などの低照度下で用いる電子機器の電源として好適に用いることもできるが、実施例１０～１５の光電変換モジュールは、低照度下で特に好適に使用することができると考えられる。

[0128] さらに、実施例２、実施例４、実施例６および実施例８の光電変換モジュールにはグリッド電極が設けられていないため、グリッド電極が設けられていること以外は同一の構成を有する比較例６～比較例９の光電変換モジュールと比べてそれぞれ単位セルの電圧降下が大きくなる。しかしながら、実施例２、実施例４、実施例６および実施例８の光電変換モジュールは、比較例６～比較例９の光電変換モジュールと比べて、受光面積率が大きくなり、受光面積率の増大による単位セルの短絡電流量の増大が、グリッド電極の設置による単位セルの電圧降下の増大によるＦＦの低下を上回ることから、光電変換モジュール全体としての変換効率が高くなると考えられる。

[0129] 以上の結果から、実施例１～実施例１５の光電変換モジュールにおいては、受光面にグリッド電極を設けなくても変換効率を向上させることができ、低照度下で使用可能な光電変換モジュールとすることができる。

[0130] ［実験例２］

第２導電層６としてＴｉ膜を用い、当該Ｔｉ膜の厚さを０．１μｍ、０．２μｍ、０．３μｍ、０．４μｍ、０．５μｍ、１．０μｍ、１．５μｍおよび２．０μｍに変更して図１および図２に示す構成の光電変換モジュールを作製し、それぞれの光電変換モジュールに形成されたＴｉ膜のシート抵抗を測定した。そして、Ｔｉ膜の厚さごとのシート抵抗測定から得られたR_s［Ω／□］と、入射光の強度P_{in}（１［ｍＷ／ｃｍ^2］、５［ｍＷ／ｃｍ^2］および１０［ｍＷ／ｃｍ^2］）とを上記の式（Ｈ）に代入して得られた単位セル幅Ｙ［ｃｍ］の値をプロットした。その結果を図５に示す。なお、図５において、横軸がＴｉ膜の厚さ［μｍ］を示し、縦軸が単位セル幅Ｙ［ｃｍ］を示す。

[0131] 図５に示す結果から、単位セルの電圧降下を抑制してＦＦの低下を抑制することができるとともに最大の短絡電流量I_{sc}を得ることができる光電変換モジュールの単位セル幅Ｙを決定することができる。

[0132] また、従来の高照度（１００ｍＷ／ｃｍ^2）用の光電変換モジュールにおいては、電圧降下を抑制するため、Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さは２μｍ程度必要であったが、図５に示す結果によれば、Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを１μｍとした場合でも単位セル幅Ｙを狭くすることなく、単位セルの短絡電流量および電圧降下を維持することができることが確認された。以上の結果から、単位セルの短絡電流量I_{sc}および光電変換モジュールのＦＦを維持したまま、Ｔｉ膜の厚さを半分にすることができる。さらには、Ｔｉ膜の厚さの減少によって、Ｔｉ膜の剥離を抑制することができるため、光電変換モジュールの歩留まりを向上させることができる。

[0133] ［実験例３］

単位セルの大きさを実施例１１の単位セルの大きさとし、Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを変更することによって以下の実施例１６～実施例２１の光電変換モジュールを作製した。

[0134] ＜実施例１６＞

Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを１．５μｍとしたこと以外は実施例

１１と同様にして、実施例１６の光電変換モジュールを作製した。

[0135] ＜実施例１７＞

Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを１．０μｍとしたこと以外は実施例１１と同様にして、実施例１７の光電変換モジュールを作製した。

[0136] ＜実施例１８＞

Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを０．５μｍとしたこと以外は実施例１１と同様にして、実施例１８の光電変換モジュールを作製した。

[0137] ＜実施例１９＞

Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを０．３μｍとしたこと以外は実施例１１と同様にして、実施例１９の光電変換モジュールを作製した。

[0138] ＜実施例２０＞

Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを０．２μｍとしたこと以外は実施例１１と同様にして、実施例２０の光電変換モジュールを作製した。

[0139] ＜実施例２１＞

Ｔｉ膜からなる第２導電層６の厚さを０．１μｍとしたこと以外は実施例１１と同様にして、実施例２１の光電変換モジュールを作製した。

[0140] ＜評価＞

上記のようにして作製された実施例１６～実施例２１ならびに実施例１１の光電変換モジュールの単位セルのＴｉ膜からなる第２導電層６の表面のシート抵抗［Ω／□］を測定した。また、上記のようにして作製された実施例１６～実施例２１の光電変換モジュールに、１ｍＷ／ｃｍ^{2}のエネルギ密度の光（ＡＭ１．５ソーラーシミュレータ、ＮＤフィルタにより減光）を照射することによって、実施例１１の光電変換モジュールと同様にして、変換効率［％］を求めた。さらに、実施例１６～実施例２１の光電変換モジュールの単位セルの電圧降下Ｅ［Ｖ］を実施例１１の光電変換モジュールと同様にして算出した。

[0141] 表２に、実施例１６～実施例２１の光電変換モジュールの単位セルの第２導電層６であるＴｉ膜の厚さ［μｍ］、単位セルの第２導電層６であるＴｉ

膜の表面のシート抵抗［Ω／□］、単位セルの電圧降下Ｅ［Ｖ］および光電変換モジュールの変換効率［％］を実施例１１の光電変換モジュールの値と併せて示す。

[0142] [表2]

	Ti膜の厚さ［μm］	シート抵抗［Ω/□］	電圧降下E［V］	変換効率［%］
実施例11	2.0	11.5	0.0348	8.33
実施例16	1.5	12	0.0363	8.31
実施例17	1.0	13	0.0393	8.26
実施例18	0.5	16	0.0484	8.10
実施例19	0.3	20	0.0605	7.90
実施例20	0.2	25	0.0756	7.64
実施例21	0.1	40	0.1210	6.88

[0143] 表２に示すように、単位セルのＴｉ膜からなる第２導電層６の厚さが０．３μｍ以上２μｍ以下である実施例１６～実施例２０の光電変換モジュールにおいては、実施例１の光電変換モジュールよりも高い変換効率［％］を有していることが確認された。

[0144] また、単位セルのＴｉ膜からなる第２導電層６の厚さが１μｍ以下の実施例１７～実施例２１の光電変換モジュールにおいては、特に、第２導電層６の剥離が見られず、光電変換モジュールを歩留まり良く作製できることが確認された。

[0145] ［付記］

（１）本発明の第１の実施態様によれば、基板と、基板上において直列に接続された複数の光電変換セルとを含み、光電変換セルは、第１導電層と、第１導電層と間隔を空けて向かい合う第２導電層と、第１導電層上の光電変換層と、第１導電層と第２導電層との間のキャリア輸送材料とを備え、光電変換層は、多孔質半導体層と、多孔質半導体層上の光増感剤とを含み、光電変換セルにエネルギ密度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流密度J_{sc}が式（Ｉ）（J_{sc}≧２０ｍＡ／ｃｍ^2）の関係を満たし、光電変換セルにエネルギ密度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流量I_{sc}と、光電変換セルの直列接続方向に

垂直な方向の多孔質半導体層の長さＸとが式（ＩＩ）（I_{sc}／Ｘ≦２ｍＡ／ｃｍ）の関係を満たし、光電変換モジュールに入射する光の強度P_{in}［ｍＷ／ｃｍ^2］と、光電変換セルの第１導電層と第２導電層とのシート抵抗の合計R_s［Ω／□］と、光電変換セルの直列接続方向の多孔質半導体層の長さＹ［ｃｍ］とが式（ＩＩＩ）（$P_{in}\times R_s\times Y^2\times 10^{-4}$＜０．０７）の関係を満たす光電変換モジュールを提供することができる。このような構成とすることにより、受光面にグリッド電極を設けなくても高い変換効率を有するとともに、低照度下でも使用可能な光電変換モジュールとすることができる。また、グリッド電極を設ける必要がないため受光面積率を大きくすることができるとともに、グリッド電極の材料コストおよび設置コストを低減することができる。また、I_{sc}／Ｘ≦２ｍＡ／ｃｍの関係が満たされているため、単位セル幅Ｙを広くした場合でも、光電変換モジュールの特性の低下を抑制することができる。

[0146] （２）本発明の第１の実施態様の光電変換モジュールにおいては、第２導電層がＴｉを含み、第２導電層の厚さが０．３μｍ以上２μｍ以下であることが好ましい。Ｔｉを含む第２導電層の厚さが０．３μｍ以上である場合にはたとえばエネルギ密度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}等の低照度下においても光電変換モジュールの変換効率を高くすることができる。また、Ｔｉを含む第２導電層の厚さが２μｍ以下である場合には第２導電層の剥離の抑制効果を向上することができるため、光電変換モジュールの歩留まりを向上することができる。

[0147] （３）本発明の第１の実施態様の光電変換モジュールにおいては、上記のR_sが２０Ω／□以下であることが好ましい。単位セルの第１導電層と第２導電層とのシート抵抗の合計R_sが２０［Ω／□］以下である場合には単位セルの電圧降下によるＦＦ低下を抑制することによって、光電変換モジュール全体の変換効率を向上することができる。

[0148] （４）本発明の第１の実施態様の光電変換モジュールにおいては、上記のＹが０．５ｃｍ以上７．５ｃｍ以下であることが好ましい。この場合にも、

受光面にグリッド電極を設けなくても高い変換効率を有するとともに、低照度下でも使用可能な光電変換モジュールとすることができる。

[0149] （５）本発明の第２の実施態様によれば、本発明の第１の実施態様の光電変換モジュールを電源部として含む電子機器を提供することができる。本発明の第２の実施態様の電子機器は、本発明の第１の実施態様の光電変換モジュールを電源部として含むため、低照度下でも使用可能となる。

[0150] 以上のように本発明の実施の形態および実施例について説明を行なったが、上述の各実施の形態および各実施例の構成を適宜組み合わせることも当初から予定している。

[0151] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0152] 本発明の一例である実施の形態の光電変換モジュールは、特に、色素増感太陽電池モジュール、および当該色素増感太陽電池モジュールを電源部として含む電子機器（たとえば室内用人感センサーおよび温度センサー等の各種センサー類等）に好適に利用することができる。

符号の説明

[0153] １　基板、２　第１導電層、３　光電変換層、３ａ　多孔質半導体層、４　多孔質絶縁層、５　触媒層、６　第２導電層、７　キャリア輸送材料、８　封止材、９　カバー材、１０　光電変換セル。

請求の範囲

[請求項1] 基板と、

前記基板上において、直列に接続された複数の光電変換セルとを含み、

前記光電変換セルは、

第１導電層と、

前記第１導電層と間隔を空けて向かい合う第２導電層と、

前記第１導電層上の光電変換層と、

前記第１導電層と前記第２導電層との間のキャリア輸送材料とを備え、

前記光電変換層は、多孔質半導体層と、前記多孔質半導体層上の光増感剤とを含み、

前記光電変換セルにエネルギ密度が１００ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流密度Ｊ$_{sc}$が以下の式（Ｉ）の関係

$$J_{sc} \geqq 20\ mA/cm^2 \quad \cdots (I)$$

を満たし、

前記光電変換セルにエネルギ密度が１ｍＷ／ｃｍ^{2}の擬似太陽光を照射することによって得られる短絡電流量Ｉ$_{sc}$と、前記光電変換セルの直列接続方向に垂直な方向の前記多孔質半導体層の長さＸとが以下の式（ＩＩ）の関係

$$I_{sc}/X \leqq 2\ mA/cm \quad \cdots (II)$$

を満たし、

前記光電変換モジュールに入射する光の強度Ｐ$_{in}$［ｍＷ／ｃｍ^2］と、前記光電変換セルの前記第１導電層と前記第２導電層とのシート抵抗の合計Ｒ$_s$［Ω／□］と、前記光電変換セルの前記直列接続方向の前記多孔質半導体層の長さＹ［ｃｍ］とが、以下の式（ＩＩＩ）の関係

$P_{in} \times R_s \times Y^2 \times 10^{-4} < 0.07$ …（ＩＩＩ）

を満たす、光電変換モジュール。

[請求項2] 前記第２導電層は、チタンを含み、

前記第２導電層の厚さが、０．３μｍ以上２μｍ以下である、請求項１に記載の光電変換モジュール。

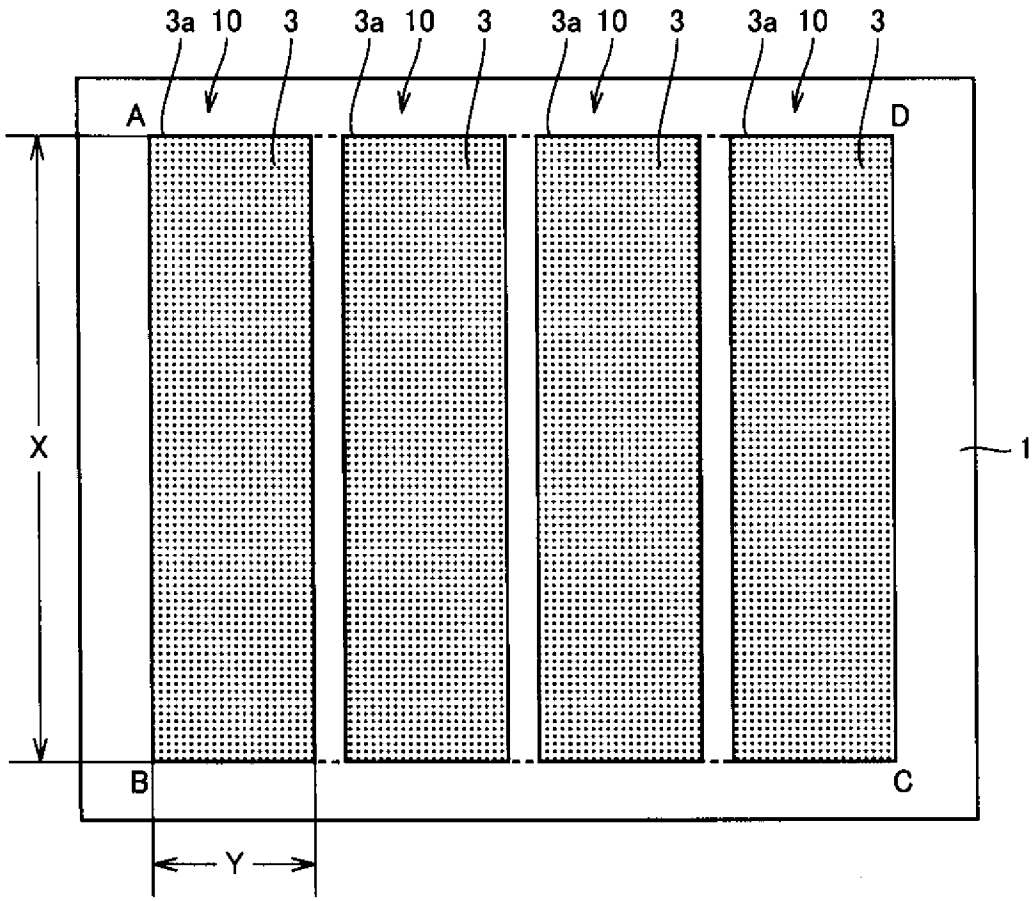
[請求項3] 前記R_sが、２０Ω／□以下である、請求項１または請求項２に記載の光電変換モジュール。

[請求項4] 前記Ｙが、０．５ｃｍ以上７．５ｃｍ以下である、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載の光電変換モジュール。

[請求項5] 請求項１～請求項４のいずれか１項に記載の光電変換モジュールを電源部として含む、電子機器。

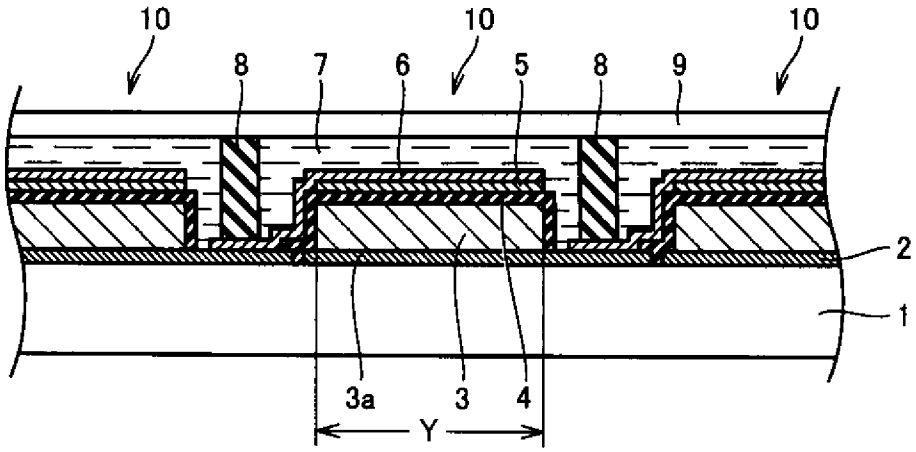
[図1]

図1



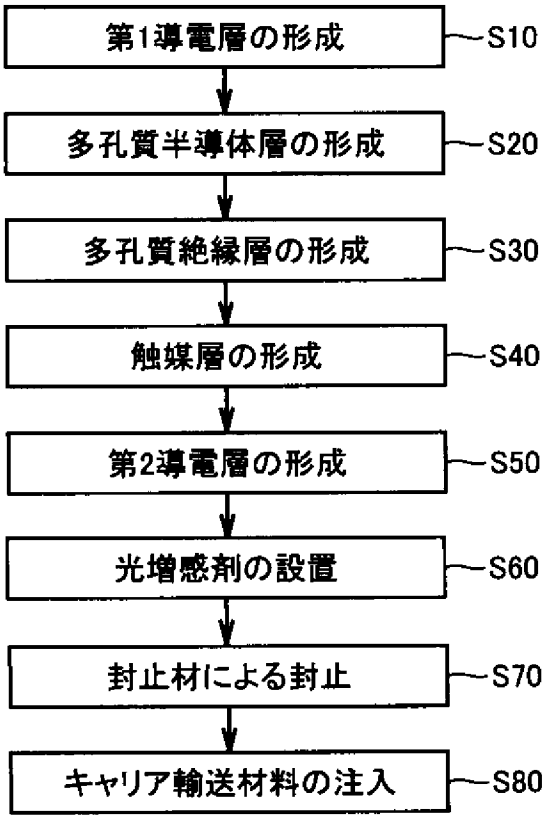
[図2]

図2



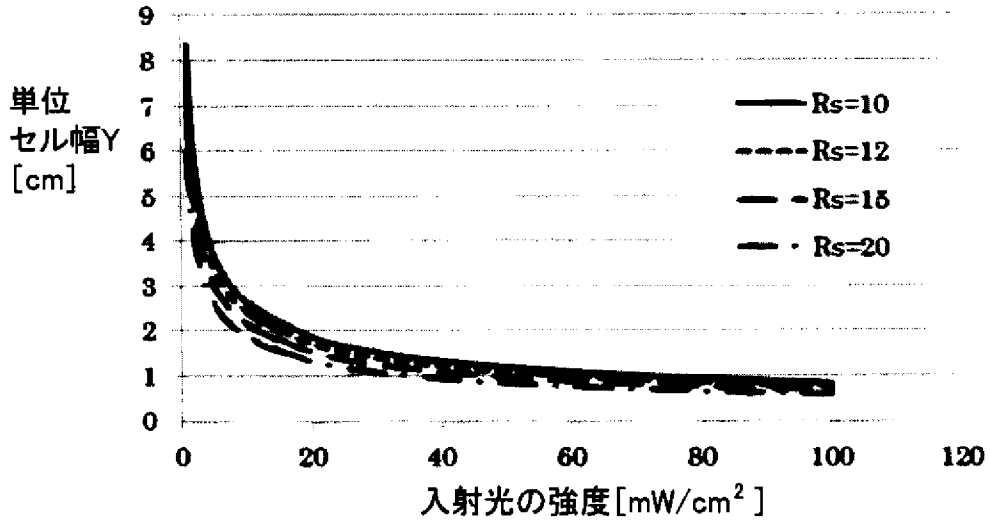
[図3]

図3


第1導電層の形成
S10
多孔質半導体層の形成
S20
多孔質絶縁層の形成
S30
触媒層の形成
S40
第2導電層の形成
S50
光増感剤の設置
S60
封止材による封止
S70
キャリア輸送材料の注入
S80

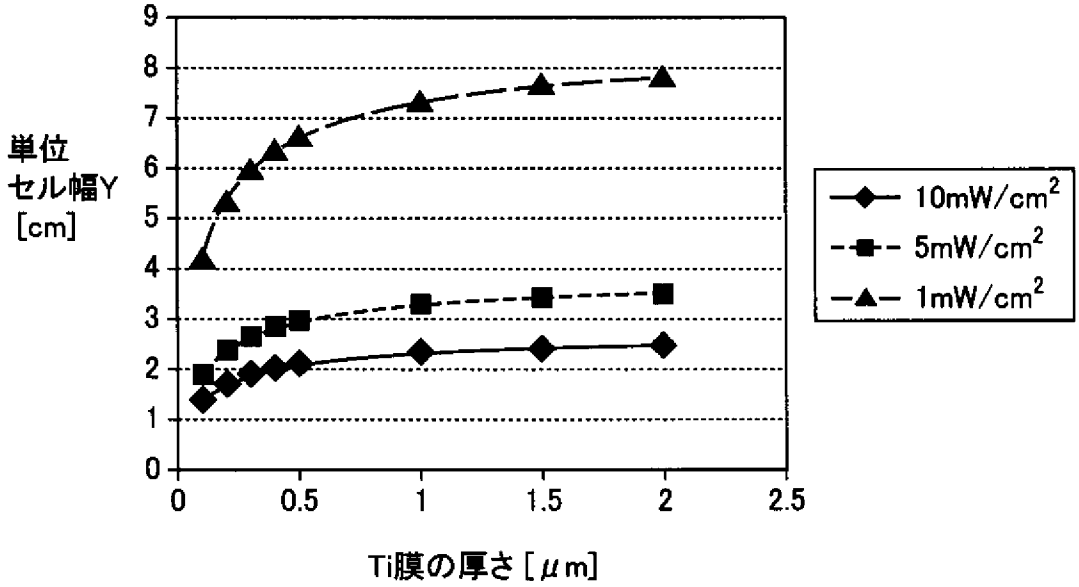
[図4]

図4


単位
セル幅Y
[cm]
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
20
40
60
80
100
120
入射光の強度[mW/cm²]
Rs=10
Rs=12
Rs=15
Rs=20

[図5]

図5


単位
セル幅Y
[cm]
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Ti膜の厚さ [μm]
10mW/cm2
5mW/cm2
1mW/cm2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/082264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01G9/20(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)
H01G9/20

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2012-111737 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 14 June 2012 (14.06.2012), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-196776 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 30 September 2013 (30.09.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-258110 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 26 December 2013 (26.12.2013), entire text (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
16 February 2015 (16.02.15)	24 February 2015 (24.02.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/082264

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-026713 A (Sharp Corp.), 01 February 2007 (01.02.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2013-125705 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 24 June 2013 (24.06.2013), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2009-218080 A (Osaka Prefecture University), 24 September 2009 (24.09.2009), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2006-086077 A (Fujikura Ltd.), 30 March 2006 (30.03.2006), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 2007-265694 A (Japan Science and Technology Agency), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text (Family: none)	1-5
A	WO 2012/086647 A1 (Ajinomoto Co., Inc.), 28 June 2012 (28.06.2012), entire text & US 2014/0045247 A1 & EP 2657337 A1	1-5
A	WO 2013/022051 A1 (Ajinomoto Co., Inc.), 14 February 2013 (14.02.2013), entire text & US 2014/0150855 A1 & EP 2743232 A1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０８２２６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01G9/20(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.　H01G9/20

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2012-111737 A（独立行政法人物質・材料研究機構）2012.06.14, 全文（ファミリーなし）	１－５
Ａ	JP 2013-196776 A（大阪瓦斯株式会社）2013.09.30, 全文（ファミリーなし）	１－５
Ａ	JP 2013-258110 A（大阪瓦斯株式会社）2013.12.26, 全文（ファミリーなし）	１－５

☑　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	国際調査報告の発送日
１６．０２．２０１５	２４．０２．２０１５

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）　４Ｘ　３８４１
太田　一平
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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 2007-026713 A（シャープ株式会社）2007.02.01，全文（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2013-125705 A（コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社）2013.06.24，全文（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2009-218080 A（公立大学法人大阪府立大学）2009.09.24，全文（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2006-086077 A（株式会社フジクラ）2006.03.30，全文（ファミリーなし）	１－５
A	JP 2007-265694 A（独立行政法人科学技術振興機構）2007.10.11，全文（ファミリーなし）	１－５
A	WO 2012/086647 A1（味の素株式会社）2012.06.28，全文 & US 2014/0045247 A1 & EP 2657337 A1	１－５
A	WO 2013/022051 A1（味の素株式会社）2013.02.14，全文 & US 2014/0150855 A1 & EP 2743232 A1	１－５