

(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
2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)



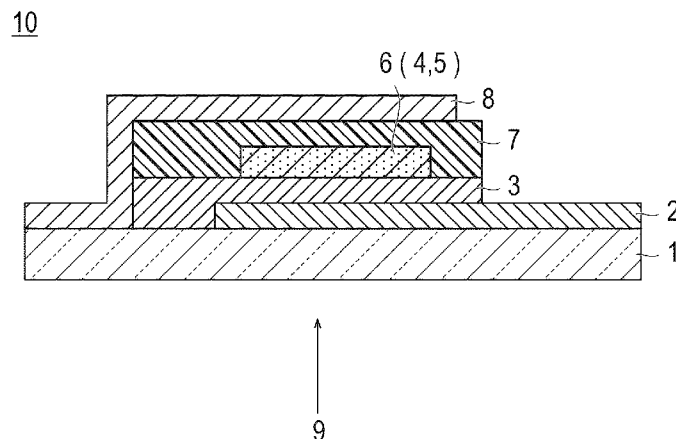
(10) 国際公開番号
WO 2014/109355 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/050218
- (22) 国際出願日: 2014 年 1 月 9 日(09.01.2014)
- (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 2013-003976 2013 年 1 月 11 日(11.01.2013) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石川 貴之 (ISHIKAWA, Takayuki); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 磯部 和也 (ISOBE, Kazuya); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 山根 千草 (YAMANE, Chigusa); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目 7 番 2 号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 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, 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, LT, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for manufacturing a photoelectric conversion element which has excellent photoelectric conversion efficiency and high durability. The present invention provides a method for manufacturing a photoelectric conversion element which sequentially comprises a substrate, a first electrode, a short-circuit prevention layer, a photoelectric conversion layer containing a semiconductor and a sensitizing dye, a hole transport layer containing a conductive polymer, and a second electrode in this order. This manufacturing method comprises: a step (1) wherein the short-circuit prevention layer is formed by a vertical deposition method; and a step (2) wherein the hole transport layer is formed by bringing a conductive polymer precursor into contact with the photoelectric conversion layer and polymerizing the conductive polymer precursor by irradiating the sensitizing dye with light in the presence of an oxidant.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/109355 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

本発明は、光電変換効率に優れ、かつ、高い耐久性を有する光電変換素子の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、基板、第一電極、短絡防止層、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を含有する正孔輸送層、並びに第二電極をこの順に有する光電変換素子の製造方法であって、垂直堆積法により前記短絡防止層を形成する工程（１）と、導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより前記正孔輸送層を形成する工程（２）と、を含む、製造方法を提供する。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、無限で有害物質を発生しない太陽光の利用が精力的に検討されている。このクリーンエネルギー源である太陽光の利用法としては、光起電力効果を利用した太陽電池への適用が挙げられる。光起電力効果とは、物質に光を照射することで起電力を発生させる現象であり、当該物質を含む光電変換素子を用いることにより、光エネルギーを電気エネルギーへと変換することができる。

[0003] 光電変換素子は、通常、基板、第一電極、光電変換層（増感色素が担持された半導体層）、正孔輸送層、および第二電極がこの順に配置された構成を有する。このような構成を有する光電変換素子に対して、基板の外側から光が照射されると、素子内部の光電変換層の増感色素が励起されて電子を放出する。励起された電子は第一電極に移動し、当該電子は、外部回路を通じて第二電極に移動して、正孔輸送層に供給される。そして、（電子を放出して）酸化された増感色素は、正孔輸送層から電子を受け取り、基底状態に戻る。このようなサイクルを繰り返すことで、光エネルギーが電気エネルギーに変換されるのである。

[0004] 光電変換素子に求められる性能としては、優れた光電変換効率、高い耐久性等が挙げられる。これまでに、光電変換素子の種々の要素等を改善し、光電変換素子の上記性能向上を図る試みがなされている。

[0005] 例えば、特許文献1は、光電変換素子を構成する正孔輸送層と対極（第二電極）との接触に着目し、光電変換効率の向上を図っている。具体的には、特許文献1には、固体型色素増感型太陽電池の対極構成材料として電子伝導性材料と成膜性を持つ高分子電解質との組み合わせを用いて、色素増感メゾ

ポーラス二酸化チタン多孔質層（光電変換層）と該層に接して配置された正孔輸送高分子固体電解質（正孔輸送層）を有する太陽電池の対電極（第一電極および第二電極）を形成したことを特徴とする固体色素増感型太陽電池が開示されている。この際、前記正孔輸送高分子固体電解質は、色素を担持した多孔質二酸化チタンをピロール等のモノマーを含む溶液に浸漬し、所定の電位を保持して光照射を行い、前記モノマーを重合することで形成されている。そして、特許文献１によれば、前記正孔輸送層表面に所定の成分を含む混練液を滴下し、該液を拡げて対極を形成することにより、高い電流密度を示す固体色素増感型太陽電池が得られることが記載されている。

[0006] また、特許文献２は、第一電極と光電変換層との間に、短絡防止層を設けることで光電変換効率の向上を図っている。具体的には、特許文献２には、第１の電極（第一電極）と、該第１の電極と対向して設置された第２の電極（第二電極）と、前記第１の電極と前記第２の電極との間に位置し、その少なくとも一部が多孔質な受光層（*p*型有機半導体および*n*型無機半導体を接合させたヘテロ接合型の光電変換層）と、該受光層と前記第２の電極との間に位置する正孔輸送層とを有し、前記受光層と前記正孔輸送層との界面に整流障壁が形成されている光電変換素子であって、前記第１の電極と前記正孔輸送層との間での短絡を防止または抑制する短絡防止手段を有することを特徴とする光電変換素子が記載されている。特許文献２によれば、第一電極と正孔輸送層との間に短絡防止手段（バリヤ層・短絡防止層）を設けることによって、第一電極と正孔輸送層との短絡を防止することができ、これによって、漏れ電流を防止し、光電変換効率に優れる光電変換素子が得られることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２００９－５９４９９号公報

特許文献２：特開２００３－１６３３６０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 特許文献1では、電解重合法と呼ばれる方法を利用して正孔輸送層を形成している。当該電解重合法は、導電性高分子前駆体（モノマー等）が溶解した溶液に電極対を浸して電圧を印加することにより、導電性高分子前駆体を重合させて導電性高分子を得る方法である。ここで、特許文献1のように、半導体に担持された増感色素を含む光電変換層上に電解重合により正孔輸送層を形成する場合には、電圧印加による増感色素の分解（劣化）を防止するために、低電圧下で重合を行う必要がある。しかしながら、低電圧下で重合を行うと、モノマーの重合により形成される導電性高分子の析出に伴い電圧降下が生じるため、重合が不十分となり、色素の周りに十分な量の導電性高分子を生成させることが困難となりうる。また、正孔輸送層内の重合の程度が不均一となりうる。その結果、光電変換素子として十分な耐久性が得られないことがある。

[0009] また、特許文献2では、バリヤ層（短絡防止層）は、ゾル・ゲル法、蒸着法、スパッタリング法、スプレー熱分解法、ジェットモールド法、CVD法等によって形成することができると記載されている。しかし、これらの形成方法のなかには、例えば、表面に凹凸を有する第一電極を用いた場合等には、短絡防止層が十分に第一電極を被覆することができず、第一電極の一部が短絡防止層から突出する場合があることが判明した。その結果、第一電極と正孔輸送層とが短絡する場合があり、光電変換効率が低下しうる。

[0010] このように、光電変換素子は、正孔輸送層の形成方法の改善、短絡防止層の配置等によって光電変換効率および耐久性が改善されとしても、未だ十分な光電変換効率および耐久性を有しているとはいえない。

[0011] そこで、本発明は、より光電変換効率に優れ、かつ、より高い耐久性を有する光電変換素子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

[0012] 本発明者らは、鋭意研究を行った結果、導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高

分子前駆体を重合することにより正孔輸送層を形成し、かつ、短絡防止層を垂直堆積法により形成することにより、光電変換素子の光電変換効率および耐久性が有意に向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0013] すなわち、上記目的のうち少なくとも一つを実現するために、本発明の一側面を反映した光電変換素子の製造方法は、基板、第一電極、短絡防止層、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を含有する正孔輸送層、並びに第二電極をこの順に有する光電変換素子の製造方法であって、垂直堆積法により前記短絡防止層を形成する工程（１）と、導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより前記正孔輸送層を形成する工程（２）と、を含む。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の一実施形態に係る光電変換素子を模式的に表す断面図である。図１において、１は基板を；２は第一電極を；３は短絡防止層を；４は増感色素を；５は半導体を；６は光電変換層を；７は正孔輸送層を；８は第二電極を；９は太陽光を；および１０は光電変換素子を、それぞれ、示す。

[図2A]従来の光電変換素子の一部の層内構成の例を模式的に示す概略断面図である。図２Ａにおいて、１は基板を；２は第一電極を；３は短絡防止層を；４は増感色素を；５は半導体を；６は光電変換層を；７は正孔輸送層を；８は第二電極を；１０'は光電変換素子を；および１１は正孔輸送層を構成する材料を、それぞれ、示す。

[図2B]本発明の光電変換素子の一部の層内構成の例を模式的に示す概略断面図である。図２Ｂにおいて、１は基板を；２は第一電極を；３は短絡防止層を；４は増感色素を；５は半導体を；６は光電変換層を；７は正孔輸送層を；８は第二電極を；１０は光電変換素子を；および１１は正孔輸送層を構成する材料を、それぞれ、示す。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の一形態によれば、基板、第一電極、短絡防止層、半導体および増

感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を含有する正孔輸送層、並びに第二電極をこの順に有する光電変換素子の製造方法が提供される。この際、前記短絡防止層が、垂直堆積法により形成され（工程（１））、前記正孔輸送層が、導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成される（工程（２））点に特徴を有する。本発明により、光電変換効率に優れ、かつ、高い耐久性を有する光電変換素子の製造方法が提供できる。

[0016] <光電変換素子の製造方法>

本発明の光電変換素子の製造方法について、図１を参照しながら説明する。

[0017] 図１は、本発明の一実施形態に係る光電変換素子を模式的に表す断面図である。図１に示すように、光電変換素子１０は、基板１、第一電極２、短絡防止層３、光電変換層６、正孔輸送層７、および第二電極８が順次積層されてなる構成を有する。ここで、光電変換層６は、増感色素４および半導体５を含有する。図１に示されるように、第一電極２と光電変換層６との間には、短絡防止層３が配置されている。なお、図１中では、太陽光は、図下方の矢印９の方向から入っているが、本発明は当該形態に限定されず、図上方から太陽光が入射してもよい。

[0018] 次に、上記光電変換素子の製造方法の好ましい実施形態について説明する。まず、基板上に第一電極２を形成する（第一電極を形成する工程）。その後、第一電極２上に、垂直堆積法により短絡防止層３を形成する（短絡防止層を形成する工程・工程（１））。形成された短絡防止層３上に半導体５からなる半導体層を形成し、その半導体表面に増感色素４を吸着させて光電変換層６を形成する（光電変換層を形成する工程）。その後、光電変換層６上に、導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより正孔輸送層７を形成する（正孔輸送層を形成する工程・工程（２））。この際、正孔輸送層７は、増感色素４を担持した半導体５からなる光電変換層６に侵

入し、かつ、その上に存在している。このため、光電変換層 6 は、増感色素 4 および半導体 5 に加えて、正孔輸送層を構成する材料 11 を含有する。そして、正孔輸送層 7 の上に第二電極 8 を形成する（第二電極を形成する工程）。第一電極 2 および第二電極 8 に端子を付けることにより電流を取り出すことができる。

[0019] すなわち、本発明の一実施形態によれば、光電変換素子の製造方法は、第一電極を形成する工程、短絡防止層を形成する工程（工程（1））、光電変換層を形成する工程、正孔輸送層を形成する工程（工程（2））、および第二電極を形成する工程を含む。

[0020] 以下、各工程について詳細に説明する。しかしながら、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。具体的には、本発明は下記の各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

[0021] 本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、「X以上Y以下」であることを意味する。また、特に注釈のない限り、「ppm」は「重量ppm」を意味する。更に、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」、「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。また、物性等の測定に関しては、特に断りのない限り、室温（20～25℃、さらには約23℃）、相対湿度40～50%RHで測定する。

[0022] [第一電極を形成する工程]

本工程では、基板を準備し、基板上に第一電極を形成する。

[0023] （基板）

基板は、第一電極を保持する機能を有する。

[0024] 基板側から光が入射する場合、基板はこの光を透過させることが可能な、すなわち、光電変換すべき光の波長に対して透明な部材であることが好ましい。具体的には、光電変換効率の観点から、光透過率が10%以上であるこ

とが好ましく、50%以上であることがより好ましく、80%~100%であることが特に好ましい。なお、本明細書において、「光透過率」とは、JIS K 7361-1:1997 (ISO 13468-1:1996に対応)の「プラスチック透明材料の全光線透過率の試験方法」に準拠した方法で測定した可視光波長領域における全光線透過率を意味するものとする。

[0025] 基板としては、その材料、形状、構造、厚み、硬度等については公知のものの中から適宜選択することができるが、上記のように高い光透過性を有していることが好ましい。

[0026] 基板の材料としては、剛性を有する基板、および可撓性を有する基板を用いることができる。剛性を有する基板と可撓性を有する基板を組み合わせてもよい。

[0027] 剛性を有する基板としては、特に制限されず、公知のものを用いることができる。具体的には、ガラス板およびアクリル板が挙げられる。これらのうち、耐熱性の観点からガラス板を用いることが好ましい。

[0028] 可撓性を有する基板としては、特に制限されず、公知のものを用いることができる。具体的には、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート、変性ポリエステル等のポリエステル系樹脂フィルム；ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリスチレン、環状オレフィン等のポリオレフィン類樹脂フィルム；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂フィルム；ポリビニルブチラル (PVB) 等のポリビニルアセタール樹脂フィルム；ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 樹脂フィルム；ポリスルホン (PSF) 樹脂フィルム；ポリエーテルスルホン (PES) 樹脂フィルム；ポリカーボネート (PC) 樹脂フィルム；ポリアミド樹脂フィルム；ポリイミド樹脂フィルム；アクリル樹脂フィルム；トリアセチルセルロース (TAC) 樹脂フィルムが挙げられる。

[0029] さらに、太陽光エネルギーを利用することを考慮し、可視領域の波長 (400~700nm) における透過率が80%以上である樹脂フィルムを基板

として用いてもよい。当該樹脂フィルムとしては、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、およびポリカーボネートフィルム等が挙げられ、これらのうち、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、二軸延伸ポリエチレンナフタレートフィルムを用いることが好ましい。

[0030] 基板の厚さは、特に制限されないが、剛性を有する基板を用いる場合には、0.1～100mmであることが好ましく、0.5～10mmであることがより好ましい。また、可撓性を有する基板を用いる場合には、前記基板の厚さは、1～1000 μ mであることが好ましく、10～100 μ mであることがより好ましい。

[0031] 上記基板には、塗布液の濡れ性や接着性を確保するために、表面処理や易接着層を設けてもよい。表面処理や易接着層については従来公知の技術を使用できる。例えば、化学洗浄、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理等の表面活性化処理により表面処理を行うことができる。また、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ビニル系共重合体、ブタジエン系共重合体、アクリル系共重合体、ビニリデン系共重合体、およびエポキシ系共重合体等を易接着層として使用することができる。

[0032] (第一電極の形成)

第一電極の形成方法としては、特に制限されず、公知の方法が適用される。例えば、第一電極を構成する材料を含む溶液を基板上に噴霧し、乾燥させることによって第一電極を形成することができる。

[0033] 前記第一電極を構成する材料としては、特に制限されず、公知の材料が使用できる。例えば、金属およびその酸化物、並びにSn、Sb、FおよびAlからなる群から選択される少なくとも1種を含む複合（ドーパ）材料を用いることができる。

[0034] 前記金属としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、およびインジウム等が挙げられ、金属酸化物としては、SnO₂、CdO、ZnO、

C T O系 (CdSnO_3 、 Cd_2SnO_4 、 CdSnO_4)、 In_2O_3 、および CdIn_2O_4 等が挙げられる。

[0035] また、複合（ドーパ）材料としては、Snをドーパした In_2O_3 （ITO）、Sbをドーパした SnO_2 、Fをドーパした SnO_2 （FTO）等が挙げられる。

[0036] 上述の材料のうち、銀、ITO、Sbをドーパした SnO_2 、FTOを用いることが好ましく、耐熱性の観点からFTOを用いることがより好ましい。

[0037] 第1電極を形成する材料としては、市販の前述した材料を用いてもよく、当該材料の前駆体を用いてもよい。例えば、前述の好ましいFTO電極を形成する場合では、市販のフッ素ドーパ酸化スズ（FTO）を用いることができる。または、塩化スズ（IV）五水和物などの第一電極形成材料を適宜な溶媒（例えば、エタノール水溶液）に溶かし、フッ化アンモニウムの飽和水溶液と混合させたものを基板上に噴霧・乾燥してもよい。なお、ここでいう適宜な溶媒として、特に制限されず、アルコールなどの有機溶媒、水、またはアルコールと水の混合溶液などが挙げられる。また、この際、第一電極形成材料の溶媒における含有量は、特に制限されないが、第一電極形成材料が、溶媒100mL中に、1～20g、より好ましくは3～10g、特に好ましくは5～8g含まれるような量であることが好ましい。このような量であれば、以下に記載されるような第一電極の表面粗さ（Ra）に容易に制御できる。

[0038] ここで、第一電極を形成する材料の基板への塗布量は、特に制限されないが、基板1m²当たり、1～100g程度であることが好ましい。

[0039] その他の第一電極の形成方法としては、特に制限されないが、塗布法、スパッタ法、化学気相蒸着（CVD）法、スプレー熱分解（SPD）法等が用いられうる。

[0040] なお、第一電極をスリット状に形成する場合には、エキシマレーザー、YAGレーザー、CO₂レーザー、エアジェット、ウォータジェットによる加工、エッチング加工、機械的加工等を行ってもよい。これにより、第一電極を

複数の領域に分離することができる。スリットのピッチは、光電変換素子のセルのサイズに応じて、適宜設定することができる。

[0041] このように形成された第一電極は、第二電極とともに光電変換素子から電流を取り出すための機能を有する。

[0042] 第一電極は、光電変換効率の観点から、光透過率が80%以上であることが好ましく、85%以上であることがより好ましく、90%～100%であることが特に好ましい。

[0043] また、第一電極の表面粗さ(Ra)は、5～100nmであることが好ましく、10～50nmであることがより好ましく、12～30nmであることが特に好ましい。第一電極の表面粗さが10nm以上であると、入射光の散逸を防止できることから好ましい。一方、第一電極の表面粗さが50nm以下であると、後述する短絡防止層を薄膜化できることから好ましい。第一電極の表面粗さは、第一電極を構成する材料の種類、第一電極の形成方法、条件(塗布条件や蒸着条件等)によって制御することができる。第一電極の表面粗さ(Ra)は、公知の方法によって測定される。本明細書では、「第一電極の表面粗さ(Ra)」は、サーフコム1400D(株式会社東京精密製)を用いて測定される値(nm)を意味する。

[0044] 第一電極は、厚過ぎると光透過性が劣り、一方、薄過ぎると導電性が劣ってしまうことになる。このため、光透過性と導電性の機能を両立させることを考慮すると、第一電極は、0.03～3μm程度の膜厚範囲であることが好ましい。

[0045] または、導電性支持体の膜厚としては、特に制限されないが、0.1～5mmであることが好ましい。導電性支持体の表面抵抗値としては、可能な限り低い値であることが好ましい。具体的には、表面抵抗値が50Ω/□(square)以下であることが好ましく、10Ω/□以下であることがより好ましい。なお、本明細書において、「導電性支持体」とは、基板とその上に形成された第一電極との積層体を意味する。

[0046] [短絡防止層を形成する工程・工程(1)]

短絡防止層は、受光により発生し、正孔輸送層に注入されたホールと、第一電極の電子との再結合である短絡を防止する機能を有する。

[0047] 工程（１）は、垂直堆積法により短絡防止層を形成する工程である。

[0048] （垂直堆積法）

本形態において、垂直堆積法とは、被堆積体に対して垂直方向に短絡防止材料を堆積させ、短絡防止層を形成する方法である。前記垂直堆積法としては、特に制限されないが、（a）インクジェット法を利用した方法、（b）スプレー法を利用した方法、および（c）原子層堆積（ALD）法が挙げられる。

[0049] （a）インクジェット法を利用した方法

インクジェット法を利用した方法は、短絡防止材料前駆体を含む塗布液をインクジェット法により第一電極上に堆積させることで塗膜を形成し、次いで短絡防止材料前駆体を短絡防止材料に変換して短絡防止層を形成する方法である。

[0050] 短絡防止材料前駆体を含む塗布液

短絡防止材料前駆体を含む塗布液は、短絡防止材料前駆体および溶媒を含む。さらに公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0051] 前記短絡防止材料前駆体としては、特に制限されないが、酸化チタン前駆体を用いることが好ましい。当該酸化チタン前駆体としては、加水分解により酸化チタンを生じるものであることが好ましく、具体例としては、三塩化チタン、四塩化チタン等のハロゲン化チタン；オルトチタン酸メチル、オルトチタン酸エチル、オルトチタン酸イソプロピル、オルトチタン酸ブチル等のオルトチタン酸エステル；チタンブトキシドダイマー；チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラノルマルブトキシド、チタンブトキシドダイマー等のチタンアルコキシド；チタニウムステアレート、ジイソプロポキシチタンジステアレート、トリ－*n*－ブトキシチタンモノステアレート、ポリヒドロキシチタンステアレート等のチタンアシレートが挙げられる。これらのうち、チタンアルコキシド、オルトチタン酸エステルを用いることが好まし

い。

[0052] 前記酸化チタン前駆体は、例えば、アセチルアセトン、アミノエタノール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、その他のアミン、ピリジンカルボン酸、酒石酸、シュウ酸、乳酸、グリコール酸、その他のヒドロキシカルボン酸等の配位子と混合し、酸化チタン前駆体の錯体を形成したものであってもよい。当該錯体としては、チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、チタンテトラアセチルアセトネート、チタンジオクチロキシビス（オクチレングリコレート）、チタンジイソプロポキシビス（エチルアセトアセテート）、チタンジイソプロポキシビス（トリエタノールアミネート）、チタンラクテートアンモニウム塩、チタンラクテート、プロパンジオキシチタンビス（エチルアセトアセテート）等が挙げられる。

[0053] 前記溶媒としては、特に制限されないが、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系有機溶剤；ブタン、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メチルイソブチルケトン等の非水溶性ケトン類；テトラヒドロフラン（THF）、ブチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロピルアルコールなどの脂肪族アルコール類；アセトニトリル；ジメチルホルムアミド（DMF）；ジメチルスルホキシド（DMSO）；二硫化炭素；水等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0054] 塗布液中の短絡防止材料前駆体の含有量としては、特に制限されないが、塗布液中の溶媒100質量部に対して、0.1～65質量部であることが好ましく、0.5～13質量部であることがより好ましい。

[0055] インクジェット法

インクジェット法とは、短絡防止材料前駆体を含む塗布液を、第一電極に液滴単位で吹き付けることで塗膜を形成する方法である。インクジェット法

を用いることにより、塗膜は垂直に堆積される。

[0056] インクジェット法において、インクジェットヘッドは圧電素子方式であることが好ましい。また、吐出量としては、1滴あたり4～42ピコリットルであることが好ましく、8～30ピコリットルであることがより好ましい。

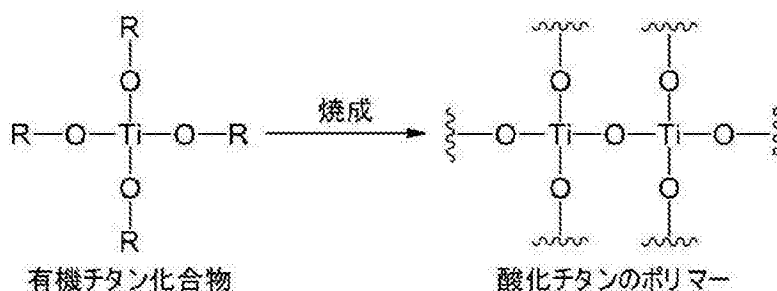
[0057] 塗布液の吐出回数は、特に制限されず、所望の短絡防止層の性能等に応じて適宜調節されうる。

[0058] 変換方法

インクジェット法により形成された塗膜中の短絡防止材料前駆体は、短絡防止材料に変換される。この際、塗膜中の溶媒の一部または全部が揮発する。これにより、短絡防止層が形成される。

[0059] 短絡防止材料前駆体の変換方法としては、特に制限されず、公知の方法を使用することができる。なかでも、焼成であることが好ましい。例えば、短絡防止材料前駆体が有機チタン化合物である場合には、焼成を行うと、下記式で表される反応により有機チタン化合物が酸化チタンのポリマー（短絡防止材料）に変換される。

[0060] [化1]



[0061] 焼成温度としては、特に制限されないが、好ましくは200℃以上、より好ましくは250℃以上、さらにより好ましくは300℃以上、特に好ましくは400℃以上である。また、焼成温度の下限もまた特に制限されないが、好ましくは700℃以下、より好ましくは650℃以下、さらにより好ましくは600℃以下である。すなわち、焼成温度は、200～700℃であることが好ましく、250～650℃であることがより好ましく、300～600℃であることがさらに好ましく、400～600℃であることが特に

好ましい。焼成温度が200℃以上であると、上記式において有機物（R）の残存率を低減することができ、より緻密な短絡防止層が形成できることから好ましい。一方、焼成温度が700℃以下であると、短絡防止層の過剰な結晶化を防止できることから好ましい。

[0062] 焼成時間としては、特に制限されないが、1分～5時間であることが好ましく、5分～3時間であることがより好ましく、5分～120分であることがさらに好ましく、5～30分であることが特に好ましい。

[0063] 焼成を上記温度および／または時間に設定することにより、好適な結晶性を有する短絡防止層を得ることができ、内部抵抗が低い短絡防止層を得ることができる。また、第一電極と短絡防止層との熱膨張係数の差に起因する第一電極および短絡防止層の界面の隙間の発生を防止することができ、第一電極と短絡防止層とを好適に密着させることができる。

[0064] 焼成温度および焼成時間を適宜変更することにより、短絡防止層の緻密の度合いや結晶性を調節することができる。

[0065] なお、導電性向上の観点から、インクジェット法による塗膜の形成後、直ちに焼成を行うことが好ましい。すなわち、工程（1）が、塗布液をインクジェット法により塗布して塗膜を形成する工程と、得られた塗膜を焼成する工程と、を含むことが好ましい。

[0066] 短絡防止材料前駆体が酸化チタン前駆体である場合には、短絡防止層が酸化チタンを含むことが好ましい。この際、「短絡防止層が酸化チタンを含む」とは、 $-Ti-O-$ 結合を有していればよいことを意味する。すなわち、酸化チタンの分子を含む場合に限られず、酸化チタンのポリマーを含む場合を含む。また、前記短絡防止層は、未反応の酸化チタン前駆体等の有機物や $-Ti-O-R$ 結合を有する酸化チタンポリマー含んでいてもよい。

[0067] インクジェット法は、上述したように、第一電極に塗布液を直接吹き付けることにより塗膜を形成できることから、膜形成の自由度が非常に高く、かつ、均一な膜を形成することができる。また、ピコリットルオーダーで塗布液を噴射できることから、高精度で膜を形成することができ、薄膜化も容易

である。さらに、大気圧下で行うことができることから、製造コストも低い。

[0068] (b) スプレー法を利用した方法

スプレー法を利用した方法では、短絡防止材料前駆体を含む塗布液をスプレー法により第一電極上に堆積させることで塗膜を形成し、次いで短絡防止材料前駆体を短絡防止材料に変換して短絡防止層を形成する方法である。

[0069] 短絡防止材料前駆体を含む塗布液

上記(a)で記載したものと同様のものが用いられうることから、ここでは説明を省略する。

[0070] スプレー法

スプレー法とは、短絡防止材料前駆体を溶媒に溶解させて調製した塗布液を、第一電極に液滴を噴霧させることで塗膜を形成する方法である。スプレー法を用いることにより、塗膜は垂直に堆積される。

[0071] スプレー法において、噴霧する際の液滴の速度としては、特に制限されないが、 $0.0001 \sim 10 \text{ m/s}$ であることが好ましく、 $0.001 \sim 1 \text{ m/s}$ であることがより好ましい。

[0072] また、液滴を噴霧する量（吐出量）は、特に制限されないが、 $3 \sim 20 \text{ mL/分}$ であることが好ましく、 $5 \sim 15 \text{ mL/分}$ であることがより好ましい。液滴を噴霧する圧力（吐出圧）は、特に制限されないが、 $10 \sim 0.0001 \text{ MPa}$ であることが好ましく、 $1 \sim 0.001 \text{ MPa}$ であることがより好ましい。

[0073] 塗布液の噴霧時間または回数は、特に制限されず、所望の短絡防止層の性能等に応じて適宜調節されうる。

[0074] 変換方法

上記(a)で記載した方法と同様の方法が適用されうることから、ここでは説明を省略する。

[0075] (c) 原子層堆積(ALD)法

ALD法とは、第一電極上に短絡防止材料前駆体のガス、および酸化性ガ

スを交互に導入することにより、短絡防止層を1層ごとに堆積させる方法である。より詳細には、はじめに短絡防止材料前駆体のガスを第一電極上に導入し、ガス分子層（単原子層）を形成させる。次いで不活性ガスを導入することにより、短絡防止材料前駆体のガスをパージ（除去）する。この際、形成された短絡防止材料前駆体のガスのガス分子層は、第一電極と化学吸着していることから、不活性ガスを導入してもパージされることはない。次に、酸化性ガスを導入して、形成されたガス分子層を構成する短絡防止材料前駆体を短絡防止材料に変換して短絡防止層が形成される。最後に、不活性ガスを導入することにより、酸化性ガスをパージし、ALD法の1サイクルが完了する。上記サイクルを繰り返すことにより、原子層が1層ずつ堆積されて、所定の膜厚を有する短絡防止層を形成することができる。

[0076] 短絡防止材料前駆体としては、特に制限されないが、上記（a）で記載した酸化チタン前駆体のうち、気化するものであることが好ましい。具体的には、チタン（IV）テトライソプロポキシド（ $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ ）、テトラキス（ジメチルアミノ）チタン（IV）（ $\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4$ ）等が挙げられる。

[0077] また、前記酸化性ガスとしては、短絡防止材料前駆体を短絡防止材料に変換できるものであれば特に制限はなく、例えば、オゾン（ O_3 ）、水蒸気（ H_2O ）、過酸化水素（ H_2O_2 ）、メタノール（ CH_3OH ）、およびエタノール（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ）等が用いられうる。

[0078] さらに、前記不活性ガスとしては、希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン）、窒素ガス等が用いられうる。

[0079] 短絡防止材料前駆体のガスの導入時間は、0.05～10秒であることが好ましく、0.1～3秒であることがより好ましく、0.5～2秒であることがさらに好ましい。短絡防止材料前駆体のガスの導入時間が0.05秒以上であると、ガス分子層を形成できる時間が十分に確保できることから好ましい。一方、短絡防止材料前駆体のガスの導入時間が10秒以下であると、1サイクルに要する時間が低減できることから好ましい。

[0080] また、短絡防止材料前駆体のガスをパージするための不活性ガスの導入時間は、0.05～10秒であることが好ましく、0.5～6秒であることがより好ましく、1～4秒であることがさらに好ましい。不活性ガスの導入時間が0.05秒以上であると、短絡防止材料前駆体のガスを十分にパージできることから好ましい。一方、不活性ガスの導入時間が10秒以下であると、1サイクルに要する時間を低減でき、形成されたガス分子層への影響が少なくなることから好ましい。

[0081] さらに酸化性ガスの導入時間は、0.05～10秒であることが好ましく、0.1～3秒であることがより好ましく、0.5～2秒であることがさらに好ましい。酸化性ガスの導入時間が0.05秒以上であると、ガス分子層を酸化できる時間が十分に確保できることから好ましい。一方、酸化性ガスの導入時間が10秒以下であると、1サイクルに要する時間が低減でき、副反応が防止されうることから好ましい。

[0082] また、酸化性ガスをパージするための不活性ガスの導入時間は、0.05～10秒であることが好ましく、0.5～6秒であることがより好ましく、1～4秒であることがさらに好ましい。不活性ガスの導入時間が0.05秒以上であると、酸化性ガスを十分にパージできることから好ましい。一方、不活性ガスの導入時間が10秒以下であると、1サイクルに要する時間が低減でき、形成された原子層への影響が少ないことから好ましい。

[0083] ALD法において、短絡防止層を成膜する際の成膜温度は、350℃以下であることが好ましく、250℃以下であることがより好ましく、150℃未満であることがさらに好ましく、120℃未満であることが特に好ましい。成膜温度が350℃以下であると、第一電極を保持する基板に求められる耐熱性が小さくなり、製造コストを低減できることから好ましい。

[0084] 上述のように従来の短絡防止層の形成方法のなかには、表面に凹凸を有する第一電極を十分に被覆できない場合がある。

[0085] 例えば、スピコート法では、横方向に応力をかけながら製膜するものであることから、第一電極表面の凹部には膜が形成されるものの、凸部には十

分に膜が形成されず、結果として第一電極が短絡防止層から突出してしまう場合がある。図2Aは、従来の光電変換素子の一部の層内構成の例を模式的に示す概略断面図である。図2Aに示すように、従来の光電変換素子10'は、その一部に基板1、第一電極2、短絡防止層3、光電変換層6、正孔輸送層7、および第二電極8が順次積層されてなる構成を有する。光電変換層6は、半導体5および前記半導体5に担持された増感色素4を含む。光電変換層6上に正孔輸送層7が配置されるが、前記正孔輸送層7を構成する材料11（導電性高分子等）は、半導体5の多孔の隙間を埋めるように充填され、光電変換層6の構成要素となっている（ただし、本明細書中において、正孔輸送層を構成する材料11を、正孔輸送層7の構成要素と解して説明する場合がある）。短絡防止層3によって十分に第一電極2が被覆されていない場合には、第一電極2が短絡防止層から突出し、光電変換層中の正孔輸送層を構成する材料11が第一電極2と短絡防止層3との間で直接接触が起こりうる。そして、両者が接触することで暗電流や逆電子移動が著しく増加することにより、光電変換効率が低下することとなる。

[0086] この際、前記暗電流は、光電変換素子に照射される光の強度に依存しない。そのため、光が弱く、短絡電流が少ない微小光量での発電時には特に影響が大きい。例えば、短絡電流が 100 mA/cm^2 である場合、暗電流が $500\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ であると、低下要因としては0.5%程度に過ぎないが、短絡電流が 10 mA/cm^2 である場合に暗電流が $500\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ であると、低下要因としては5%の割合となり、影響がより大きくなる。

[0087] 一方、前記逆電子移動は、光電変換層から正孔輸送層への電子移動を意味し、短絡電流の低下要因の一つである。

[0088] 前記問題に対し、短絡防止層の膜厚を増加させることで、完全に第一電極を被覆することもできる。しかしながら、短絡防止層の厚さが第一電極に対して過剰となる部分が生じうる。その結果、当該過剰となった部分において接着性が低減するため、ひび割れや気泡の発生が生じる場合があり、部分的に短絡防止層が高抵抗化し、光電変換効率が低下する可能性がある。

[0089] そして、上述の短絡防止層の被覆についての問題は、一般に用いられる第一電極の多くが表面に凹凸（表面粗さ）を有していることから、問題となりうる。

[0090] しかしながら、短絡防止層を垂直堆積法により形成することで、上記問題が解決されうる。図2Bは、本発明の光電変換素子の一部の層内構成の例を模式的に示す概略断面図である。図2Bに示すように、本発明に係る光電変換素子10は、短絡防止層3が、第一電極2の凹凸構造に追随する形で第一電極2を被覆しているため、第一電極2と光電変換層6中の正孔輸送層を構成する材料11とが接触しない。その結果、逆電子移動や暗電流を低減できることから、高い光電変換効率を有する光電変換素子を得ることができる。さらに、上記垂直堆積法を用いることにより、短絡防止層を薄膜化することも可能である。

[0091] （短絡防止層）

短絡防止層の構成材料（短絡防止材料）としては、特に制限されないが、短絡防止材料前駆体から変換される材料でありうる。具体的には、亜鉛、ニオブ、スズ、チタン、バナジウム、インジウム、タングステン、タンタル、ジルコニウム、モリブデン、マンガン、鉄、銅、ニッケル、イリジウム、ロジウム、クロム、ルテニウム等の金属またはこれらの酸化物もしくはそのポリマー；チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、ニオブ酸ストロンチウム等のペロブスカイトまたはこれらの複合酸化物もしくは酸化物混合物；CdS、CdSe、TiC、Si₃N₄、SiC、BN等の金属化合物が挙げられる。これらのうち、光電変換層の半導体材料と同等の電気伝導性を有するものであることが好ましく、酸化チタンまたはそのポリマーであることがより好ましい。前記酸化チタンとしては、アナターゼ型酸化チタンおよび誘電率が比較的高いルチル型の酸化チタンのいずれであってもよく、両者を組み合わせて用いてもよい。

[0092] これらの材料は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0093] なお、上述のように、短絡防止層は、未反応の酸化チタン前駆体等の有機

物や $-Ti-O-R$ 結合を有する酸化チタンポリマー含んでいてもよい。

[0094] 短絡防止層は、後述する光電変換層中の半導体層とともに、多孔質であることが好ましい。この場合、短絡防止層の空孔率を C [体積％] とし、半導体層の空孔率を D [体積％] としたとき、 D/C 値が 1.1 以上であることが好ましく、 5 以上であることがより好ましく、 10 以上であることがさらに好ましい。当該 D/C 値を上記の値とするために、短絡防止層の空孔率 C は、 20 体積％以下であることが好ましく、 5 体積％以下であることがより好ましく、 2 体積％以下であることがさらに好ましい。すなわち、短絡防止層は、緻密層（緻密な多孔質状）であることが好ましい。これにより、短絡防止層が短絡防止効果を有効に発揮することができる。ここで、短絡防止層の空孔率 C の下限は、可能な限り小さいことが好ましいため、特に規定する必要はないが、通常、 0.05 体積％以上程度である。

[0095] 短絡防止層の平均厚さ（膜厚）としては、短絡防止効果を発揮することができる膜厚であれば特に制限はない。具体的には、 $10 \sim 400$ nm であることが好ましく、 $10 \sim 200$ nm であることがより好ましく、 $20 \sim 120$ nm であることが特に好ましい。前記短絡防止層の平均厚さが 10 nm 以上であると、第一電極と正孔輸送層との短絡を十分に防止できることから好ましい。一方、短絡防止層の厚さが 400 nm 以下であると、短絡防止層の抵抗値が適度な値となり高い変換効率が得られることから好ましい。なお、短絡防止層が第一電極の凹凸に沿って形成されている場合には、第一電極表面に対して垂直方向に測定した厚さを短絡防止層の膜厚とする。

[0096] 正孔輸送層に p 型半導体を使用し、短絡防止層に金属を使用する場合には、当該短絡防止層には、正孔輸送層よりも仕事関数の値が小さく、ショットキー型の接触をするものを用いることが好ましい。また、短絡防止層に金属酸化物を用いる場合には、当該短絡防止層には、透明導電層とオーミックに接触し、かつ、伝導帯のエネルギー準位が半導体層よりも低いところにあるものを使用することが好ましい。用いる酸化物を選択することにより、多孔質半導体層（光電変換層）から短絡防止層への電子移動効率を向上させるこ

とも可能である。

[0097] [光電変換層を形成する工程]

光電変換層は、光起電力効果を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する機能を有する。本発明において、光電変換層は半導体および増感色素を含む。より詳しくは、当該光電変換層は、半導体を含有する半導体層に増感色素が担持された構成を有する。

[0098] 光電変換層の形成方法は、一般に、（１）短絡防止層上への半導体層の形成、および（２）半導体の増感処理に大別される。

[0099] （１）において、半導体の材料が粒子状の場合には、半導体の分散液またはコロイド溶液（半導体含有塗布液）を短絡防止層に塗布あるいは吹き付ける方法、および半導体微粒子の前駆体を短絡防止層上に塗布し、水分（例えば、空気中の水分）によって加水分解後に縮合を行う方法（ゾルーゲル法）等によって半導体層を形成することができる。上記方法によって得られた半導体層は焼成することが好ましい。また、半導体の材料が膜状であり、短絡防止層上に保持されていない場合には、半導体を短絡防止層上に貼合することによって半導体層を形成することができる。（２）の増感処理方法は、増感色素の半導体層への吸着等が挙げられる。（１）において、半導体層を焼成する場合には、焼成後、半導体に水分が吸着する前に素早く増感色素による増感処理を行うことが好ましい。

[0100] 以下、本発明に好ましく用いられる光電変換層の作製方法について詳細に説明する。

[0101] （１）短絡防止層上への半導体層の形成

（１－１）半導体含有塗布液の調製

まず、半導体、好ましくは半導体の微粉末を含む塗布液（半導体含有塗布液）を調製する。当該半導体微粉末はその一次粒子径が微細であることが好ましい。半導体含有塗布液は、半導体微粉末を溶媒中に分散させることによって調製することができ、溶媒中に分散された半導体微粉末は一次粒子状で分散する。

[0102] 用いられる半導体の材料としては、特に制限されないが、シリコン、ゲルマニウムのような単体、周期表（元素周期表ともいう）の第3族～第5族、第13族～第15族系の元素を有する化合物、金属のカルコゲニド（例えば、酸化物、硫化物、セレン化物等）、金属窒化物等が使用されうる。金属のカルコゲニドの具体例としては、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、バナジウム、ニオブ、またはタンタルの酸化物；カドミウム、亜鉛、鉛、銀、アンチモンまたはビスマスの硫化物；カドミウムまたは鉛のセレン化物；カドミウムのテルル化物等が挙げられる。また、その他の半導体の材料としては、亜鉛、ガリウム、インジウム、カドミウム等のリン化物；ガリウム－ヒ素または銅－インジウムのセレン化物；銅－インジウムの硫化物；チタンの窒化物等が挙げられる。より詳細には、 TiO_2 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 CdS 、 ZnS 、 PbS 、 Bi_2S_3 、 CdSe 、 CdTe 、 GaP 、 InP 、 GaAs 、 CuInS_2 、 CuInSe_2 、 Ti_3N_4 等が挙げられる。これらのうち、 TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 Fe_2O_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 、 CdS 、または PbS を用いることが好ましく、 TiO_2 または Nb_2O_5 を用いることがより好ましく、色素の吸着性が優れていることから、 TiO_2 （酸化チタン）を用いることが特に好ましい。これらの材料は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。2種以上を組み合わせた形態としては、例えば、酸化チタン半導体に20質量%の窒化チタン（ Ti_3N_4 ）を混合する形態、J. Chem. Soc. Chem. Commun., 15（1999）に記載の酸化亜鉛／酸化スズの複合の形態等が挙げられる。なお、金属酸化物または金属硫化物に、その他の半導体材料を組み合わせ使用する場合には、当該その他の半導体材料は、金属酸化物または金属硫化物半導体に対する質量比が30%以下であることが好ましい。

[0103] 加えて、 TiO_2 を半導体層に使用する場合に、 TiO_2 はアナターゼ型酸化チタンおよび／または誘電率が比較的高いルチル型の酸化チタンのいずれで

あってもよい。

[0104] 半導体の形状としては、特に制限されず、フィラー状、球状、円錐状、柱状、管状、平板状等の任意の形状を有しうる。また、半導体層として、これらフィラー状、粒子状、円錐状、柱状、管状等の形状の半導体が凝集して形成された膜状のものを使用してもよい。また、この場合、予め色素が表面に被覆した半導体を使用しても、半導体からなる層を形成した後に色素を被覆してもよい。半導体の大きさもまた、特に制限されず、例えば、半導体が球状である場合には、半導体の平均粒径が1～5000nmであることが好ましく、2～500nmであることがより好ましい。なお、上記半導体の「平均粒径」とは、100個以上のサンプルを電子顕微鏡で観察したときの1次粒子直径の平均粒径（一次平均粒径）を意味する。

[0105] 上記半導体は、有機塩基を用いて表面処理がされていてもよい。表面処理に用いられる有機塩基としては、特に制限はなく、ジアリールアミン、トリアリールアミン、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジン、キノリン、ピペリジン、アミジン等が挙げられる。これらのうち、ピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ポリビニルピリジンを用いて表面処理することが好ましい。表面処理方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、当該方法は、当業者が必要に応じて適宜変更することができる。例えば、半導体を表面処理方法の一例として、有機塩基を含む溶液（有機塩基溶液）を準備し、半導体を有機塩基溶液に浸漬する方法が例示される。

[0106] 半導体含有塗布液に用いられうる溶媒としては、半導体微粉末を分散できるものであれば特に制限されず、水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合液が用いられうる。前記有機溶媒の具体例としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；メチルエチルケトン、アセトン、アセチルアセトン等のケトン；ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素；アセチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体等が挙げられ

る。塗布液中には、必要に応じて、界面活性剤、酸（酢酸、硝酸など）、粘度調節剤（ポリエチレングリコール等の多価アルコール等）、キレート剤（アセチルアセトンなど）を添加してもよい。

[0107] 半導体含有塗布液には、必要に応じて公知の添加剤が添加されていてもよい。

[0108] 溶媒中の半導体微粉末の濃度は0.1～70質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましい。

[0109] (1-2) 半導体含有塗布液の塗布

上記(1-1)によって調製した半導体含有塗布液を、短絡防止層上に塗布または吹き付け、乾燥等を行うことにより、半導体層が形成される。

[0110] 当該塗布は、特に制限されず、ドクターブレード法、スキージ法、スピコート法、スクリーン印刷法など公知の方法によって行われる。上記塗布または吹き付け、および乾燥によって得られた半導体層は、半導体微粒子の集合体からなるものであり、その微粒子の粒径は使用した半導体微粉末の一次粒子径に対応する。なお、半導体含有塗布液は2種以上の半導体材料を含むものであってもよいし、2種以上の半導体材料を用いて塗布または吹き付けを行い、層状構造の半導体層を形成してもよい。

[0111] (1-3) 半導体層の焼成処理

上記(1-2)によって形成された半導体層は、空气中または不活性ガス中で焼成することが好ましい。焼成を行うことにより、(1-2)で形成された半導体層と短絡防止層との結合力および半導体微粒子どうしの結合力を高め、機械的強度が向上する。焼成条件は、所望の実表面積や空孔率を有する半導体層を形成することができれば特に制限されない。

[0112] 焼成温度は、特に制限されない。焼成処理時、焼成膜の実表面積を適切に調製し、上記の空隙率を有する焼成膜を得る観点から、焼成温度は、900℃以下であることが好ましく、200℃～850℃であることがより好ましく、400℃～850℃であることがさらに好ましく、450℃～800℃であることが特に好ましい。また、基板がプラスチック等で耐熱性に劣

る場合には、加圧により半導体微粒子—短絡防止層間および半導体微粒子どうしを固着させてもよいし、マイクロ波を用いて半導体層のみを焼成してもよい。

[0113] 焼成時間も特に制限されないが、10秒～12時間であることが好ましく、1～240分であることがより好ましく、10～120分であることが特に好ましい。

[0114] また、焼成雰囲気も特に制限されないが、通常、焼成工程は、大気中または不活性ガス（例えば、アルゴン、ヘリウム、窒素など）雰囲気中で行われる。

[0115] なお、上記焼成は、単一の温度で1回のみ行ってもよいし、温度や時間を変化させて2回以上繰り返し行ってもよい。

[0116] 焼成された半導体層の構造は、特に制限されないが、増感色素との吸着を効果的に行う観点から多孔質構造（空隙を有するポーラスな構造）であることが好ましい。よって、半導体層の空孔率（D）は、1～90体積％であることが好ましく、10～80体積％であることがさらに好ましく、20～70体積％であることが特に好ましい。なお、半導体層の空孔率は、誘電体の厚み方向に貫通性のある空孔率を意味し、水銀ポロシメーター（島津ポアサイザー9220型）等の市販の装置を用いて測定することができる。なお、半導体層が多孔質構造膜である場合には、正孔輸送層を構成する材料がこの空隙にも存在するように光電変換素子を製造することが好ましい。

[0117] 焼成された半導体層の膜厚は、特に制限されないが、10nm以上であることが好ましく、500nm～30μmであることがさらに好ましい。このような範囲であれば、透過性、変換効率などの特性に優れた半導体層となりうる。なお、半導体層は、平均粒径がほぼ同じ半導体微粒子により形成された単層であっても、あるいは平均粒径や種類の異なる半導体微粒子を含む半導体層からなる多層膜（層状構造）であってもよい。

[0118] 得られた半導体層の見かけ表面積に対する実表面積の比は、半導体微粒子の粒径および比表面積、並びに焼成温度等により制御することができる。ま

た、得られた半導体層は、焼成後、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うことにより、半導体粒子の表面積および半導体粒子近傍の純度を制御し、色素から半導体粒子への電子注入効率を高めてもよい。

[0119] (2) 増感色素による半導体の増感処理

増感色素による半導体の増感処理は、例えば、増感色素を適切な溶媒に溶解し、当該溶液中によく乾燥させた半導体層を長時間浸漬することによって行われる。当該増感処理によって、増感色素が半導体に吸着されうる。この際、半導体層が多孔質構造を有する場合には、浸漬前に減圧処理、加熱処理等の前処理を行い、膜中の気泡や空隙中の水分を除去することが好ましい。当該前処理によって、増感色素が半導体層内部にも吸着されうる。なお、増感処理は、増感色素含有溶液への半導体層の浸漬に限定されず、その他の公知の増感処理方法も適宜適用することができる。

[0120] 用いられうる増感色素としては、特に制限されないが、アリールアミン系色素であることが好ましく、下記一般式(1)で表される化合物であることがより好ましい。

[0121] [化2]



[0122] 上記一般式(1)中、Arは環式化合物基を表す。また、R¹は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のアルケニル基、置換もしくは未置換のシクロアルケニル基、置換もしくは未置換のアルキニル基、置換もしくは未置換のアリール基、アミノ基、シアノ基、または置換もしくは未置換の複素環基を表す。この際、R¹は他の基と連結して環構造を形成されていてもよい。A₁およびA₂は、それぞれ独立して、単結合、2価の飽和もしくは不飽和の炭化水素基、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のアリーレン基、または置換もしくは未置換の2価の複素環基を表す。Zは有機基を表す。nは1～3の整数であ

り、この際、 n が1のとき、2つの R^1 は同じものであっても、互いに異なるものであってもよい。また、 n が2以上のとき、複数の A_1 、 A_2 、 Z は同じものであっても、互いに異なるものであってもよい。 p および q は0～6の整数である。 p および/または q が2以上のとき、複数の A_1 、 A_2 は同じものであっても、互いに異なるものであってもよい。

[0123] 前記 A_r としては、特に制限されないが、2価～4価の環式化合物基が挙げられる。当該環式化合物基の具体例としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、チオフェン環、フェニルチオフェン環、ジフェニルチオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピロール環、フラン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ローダミン環、ピラゾロン環、イミダゾロン環、ピラン環、ピリジン環、フルオレン環等の芳香族環から導かれるものである。これらの芳香族環を複数組み合わせ用いてもよい。例えば、ビフェニル基、ターフェニル基、フルオレニル基、ビチオフェン基、4-チエニルフェニル基、ジフェニルスチリル基等、さらには、スチルベン、4-フェニルメチレン-2,5-シクロヘキサジエン、トリフェニルエテン（例えば、1,1,2-トリフェニルエテン）、フェニルピリジン（例えば、4-フェニルピリジン）、スチリルチオフェン（例えば、2-スチリルチオフェン）、2-(9H-フルオレン-2-イル)チオフェン、2-フェニルベンゾ[b]チオフェン、フェニルビチオフェン、(1,1-ジフェニル-4-フェニル)-1,3-ブタジエン、1,4-ジフェニル-1,3-ジブタジエン、4-(フェニルメチレン)-2,5-シクロヘキサジエン、フェニルジチエノチオフェン環由来の基等が用いられる。

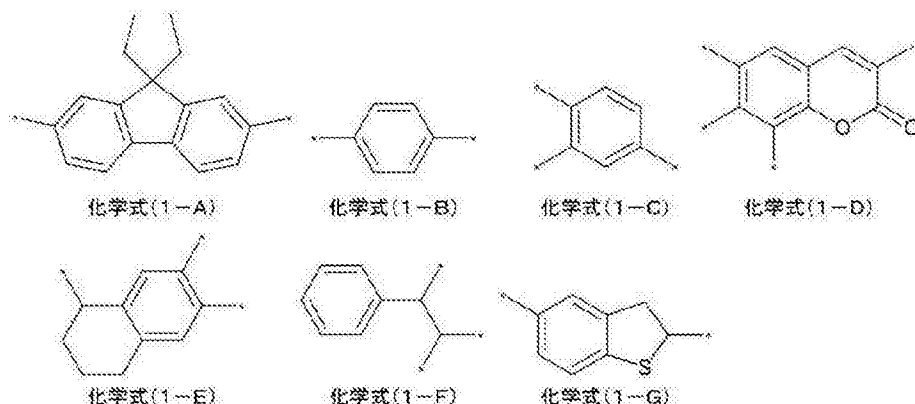
[0124] これらの芳香族環は置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、 $C_1 \sim C_{24}$ の直鎖若しくは分岐状のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、ドデシル基、オクタデシル基、3-エチルペンチル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシ

エチル基)、アルコキシアルキル基(例えば、メトキシエチル基等)、炭素鎖長1~18のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等)、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アミノ基(例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジフェニルアミノ基)、複素環基(例えば、モルホニル基、フラニル基等)等が挙げられる。

[0125] これらのうち、A rは、上述した芳香族基から水素原子を2個または3個除いた2価または3価の芳香族基であることが好ましい。

[0126] 好適なA rとして、以下の化学式(1-A)~(1-G)が例示される。

[0127] [化3]



[0128] 前記アルキル基としては、特に制限されないが、C1~C24の直鎖もしくは分岐鎖アルキル基が挙げられる。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、1,2-ジメチルプロピル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1,3-ジメチルブチル基、1-イソプロピルプロピル基、1,2-ジメチルブチル基、n-ヘプチル基、1,4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2-メチル-1-イソプロピルプロピル基、1-エチル-3-メチルブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-メチル-1-イソプロピルブチル基、2-メチル-1-イソプロ

ピル基、1-tert-ブチル-2-メチルプロピル基、n-ノニル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、n-デシル基、イソデシル基、n-ウンデシル基、1-メチルデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基、n-エイコシル基、n-ヘンエイコシル基、n-ドコシル基、n-トリコシル基、n-テトラコシル基等が挙げられる。これらのうち、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等のC1~C6の直鎖鎖アルキル基、およびイソプロピル基、tert-ブチル基等のC3~C6の分岐鎖アルキル基であることが好ましい。

[0129] 前記シクロアルキル基としては、特に制限されないが、C3~C9のシクロアルキル基が挙げられる。具体的には、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基等が挙げられる。これらのうち、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のC3~C6のシクロアルキル基等が好ましい。

[0130] 前記アルコキシ基としては、特に制限されないが、C1~C18のアルコキシ基が挙げられる。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、ウンデシルオキシ基、ドデシルオキシ基、トリデシルオキシ基、テトラデシルオキシ基、ペンタデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、ヘプタデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基等が挙げられる。これらのうち、C6~C18のアルコキシ基であることが好ましく、デシルオキシ基であることがより好ましい。

[0131] 前記アルケニル基としては、特に制限されないが、C2~C18の直鎖もしくは分岐鎖アルケニル基が挙げられる。具体的には、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、

4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基等が挙げられる。これら以外のアルケニル基が用いられてもよい。

[0132] 前記シクロアルケニル基としては、特に制限されないが、C3～C18のシクロアルケニル基が挙げられる。具体的には、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基等が挙げられる。

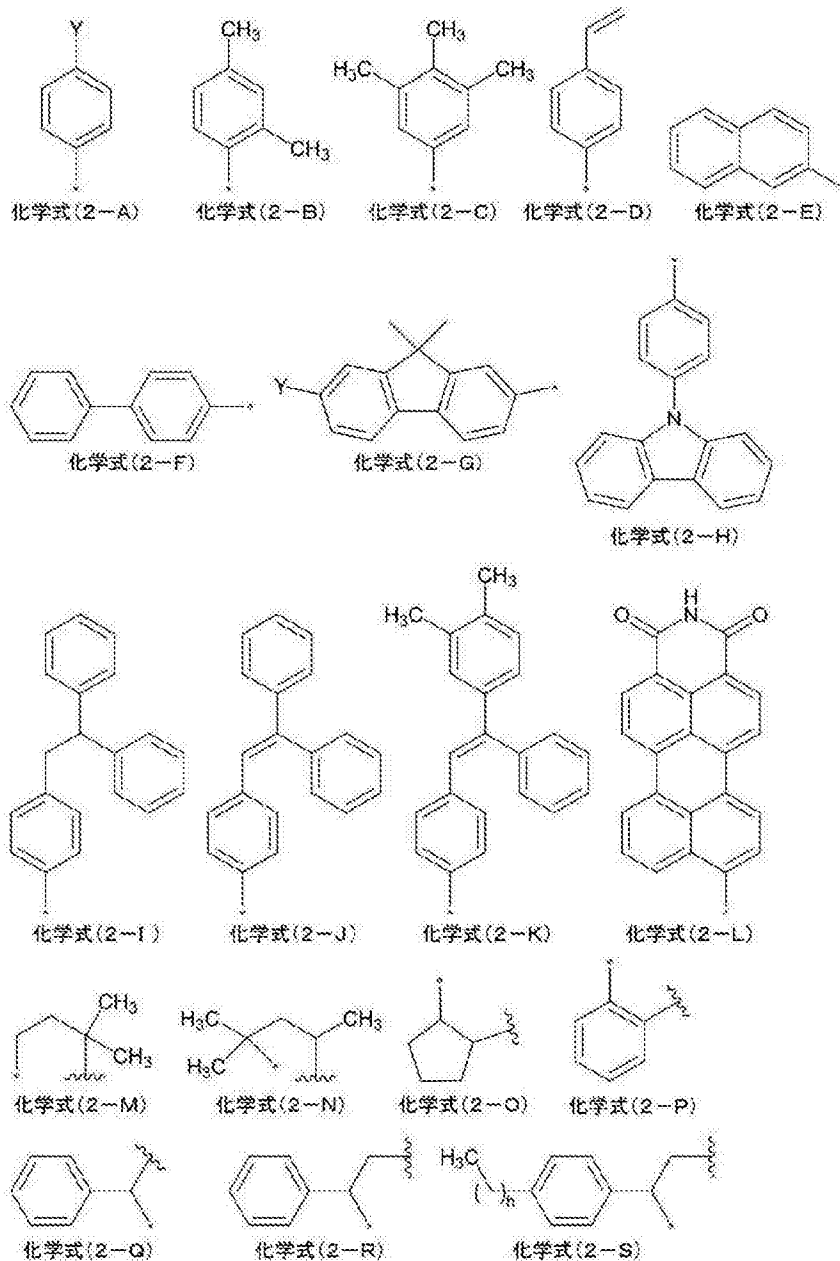
[0133] 前記アルキニル基としては、特に制限されないが、C2～C18の直鎖もしくは分岐鎖アルキニル基が挙げられる。具体的には、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基等が挙げられる。

[0134] 前記アリール基としては、特に制限されないが、C6～C30のアリール基が挙げられる。具体的には、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、フェナンスリル基などが挙げられる。これらのうち、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基であることが好ましい。

[0135] 前記複素環基としては、特に制限されないが、窒素原子、酸素原子、および硫黄原子からなる選択された少なくとも1つのヘテロ原子を含む複素環基が挙げられる。前記複素環基は、単環式複素環基に限られず、複数の複素環が縮合した縮合複素環基、複素環と炭化水素環（非芳香族性炭化水素環または芳香族炭化水素環）とが縮合（オルソ縮合、オルソアンドペリ縮合など）した縮合複素環基であってもよい。また、当該複素環基は、非芳香族性または芳香族性のいずれであってもよい。さらに、複素環と炭化水素環とが縮合した縮合複素環基においては、複素環または炭化水素環のいずれかが結合手を有していてもよい。具体的には、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジリル基、ピラジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、イソベンゾフラニル、クロメニル基、チエニル基、チアントレニル基、モルホリニル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、フェノキサチイニル基等が挙げられる。これらのうち、ピロリル基、インドリル基、カルバゾリル基であることが好ましい。

- [0136] 前記炭化水素基とは、炭素原子および水素原子からなる基であり、特に制限されないが、上述のシクロアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、およびアルキニル基から導かれる2価の基を意味する。前記炭化水素基は、置換基で置換されていてもよい。
- [0137] 前記アルキレン基としては、特に制限されないが、C₁～C₂₄の直鎖もしくは分岐鎖アルキレン基が挙げられる。具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソブチレン基、*sec*-ブチレン基、*tert*-ブチレン基、ペンチレン基、*iso*-ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。
- [0138] 前記アリーレン基としては、特に制限されないが、C₆～C₃₀のアリーレン基が挙げられる。具体的には、フェニレン基、ビフェニルジイル基、ターフェニルジイル基、ナフタレンジイル基、アントラセンジイル基、テトラセンジイル基、フルオレンジイル基、フェナントレンジイル基等が挙げられる。
- [0139] なお、一般式(1)における「置換または未置換の」における「置換」とは、R¹、A₁、およびA₂として記載された基を構成する水素原子が置換基に置換されている場合をいう。また、「未置換」とは、前記水素原子が置換基に置換されていない場合をいう。前記置換基としては、特に制限されないが、上記で例示したアルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アルキニル基、アリール基、および複素環基でありうる。
- [0140] 好適なR¹として、以下の化学式(2-A)～(2-S)が例示される。
- [0141]

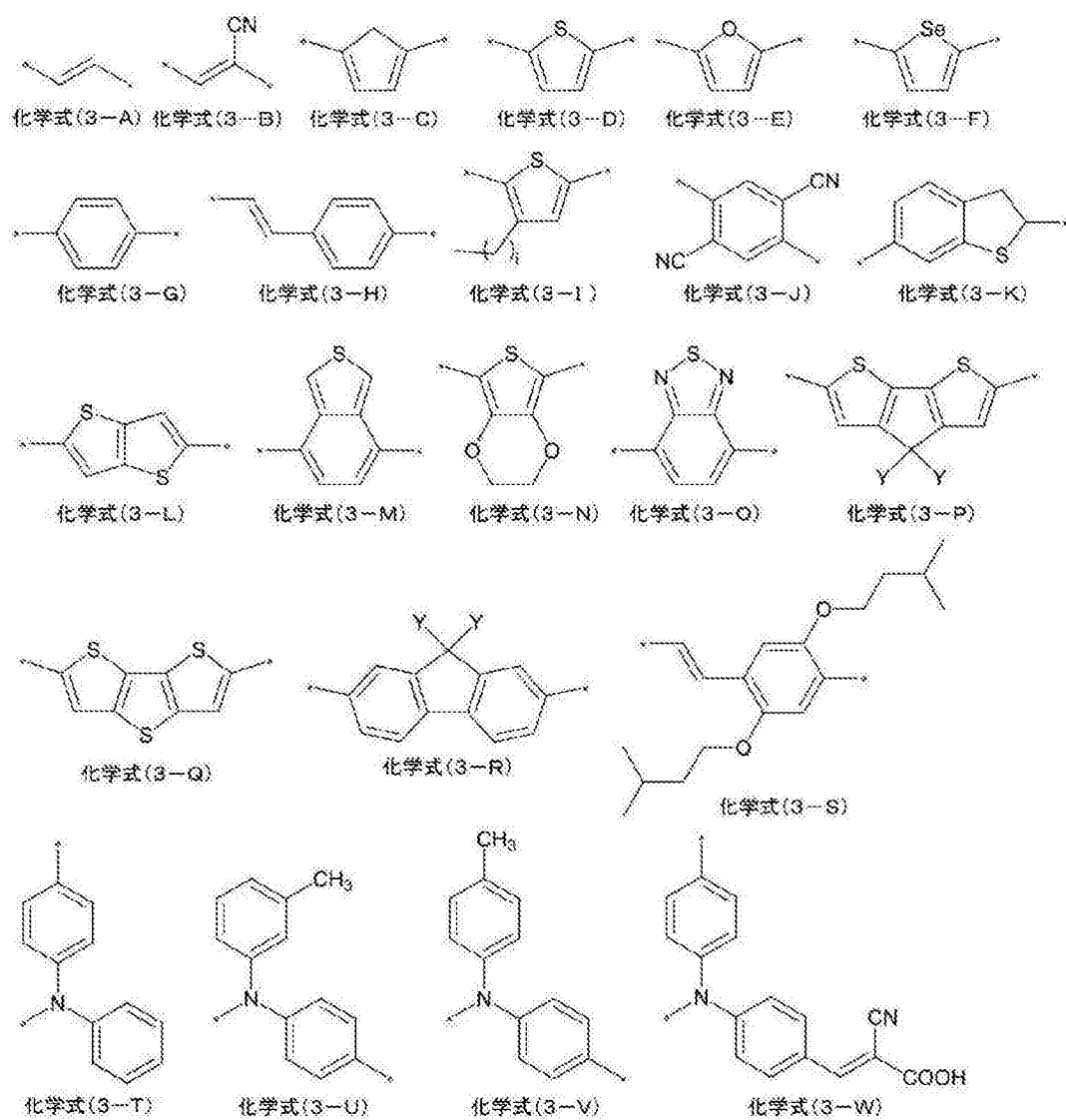
[化4]



[0142] 上記化学式(2-A)および(2-G)において、Yは、水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基である。また、上記化学式(2-M)～(2-S)において、波線部は他の基と連結する位置を示す。当該破線部が他の基と連結することにより、例えばR¹がA_rとともに縮合環構造を形成する。さらに、上記化学式(2-S)において、hは1～17の整数である。

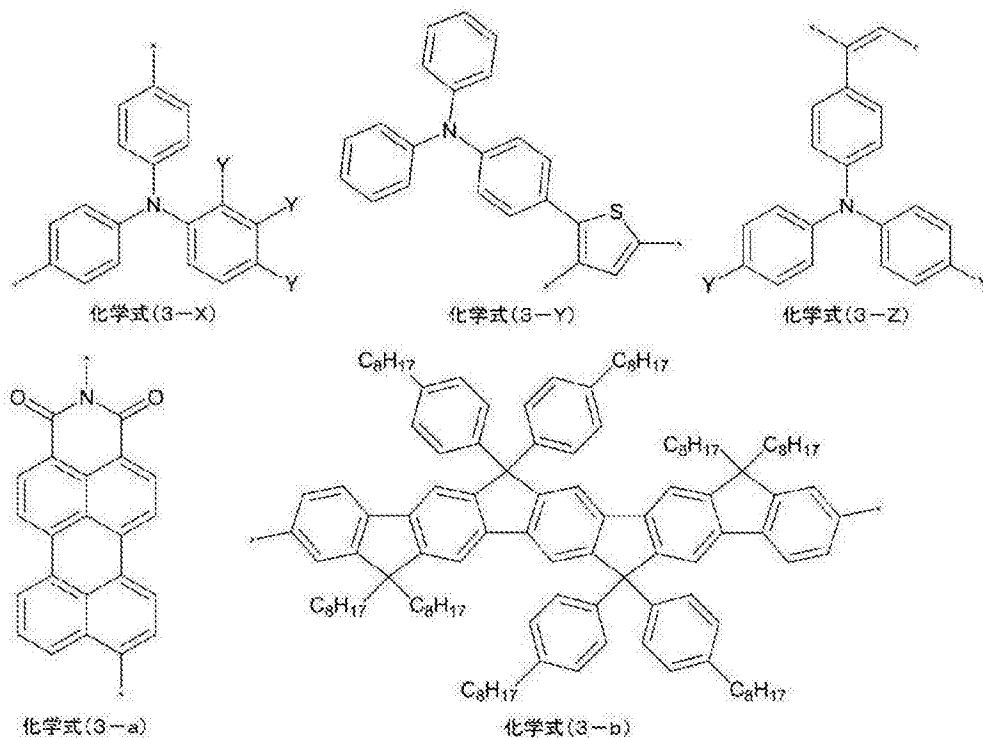
[0143] また、好適なA₁およびA₂として、以下の化学式(3-A)～(3-b)が例示される。

[0144] [化5]



[0145]

[化6]



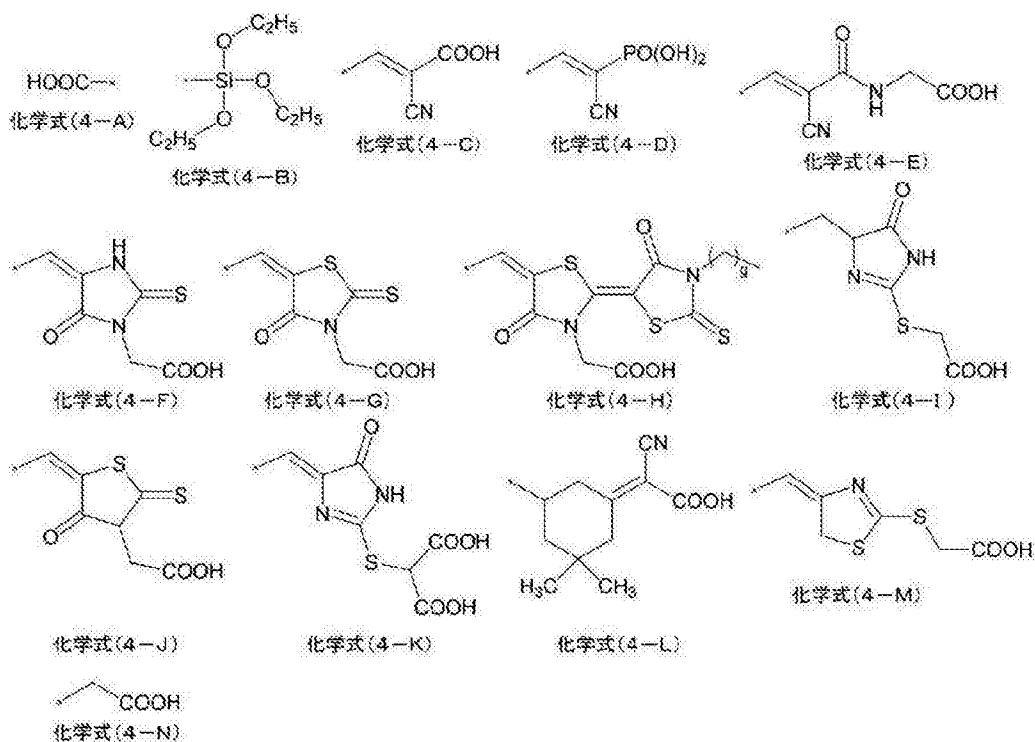
[0146] 上記化学式 (3-P)、(3-R)、(3-X)、および (3-Z) において、Y は、水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基である。また、上記化学式 (3-I) において、h は 1~17 の整数である。

[0147] 前記 Z としては、酸性基、および／または電子吸引性基もしくは電子吸引性環構造を有する A_r のいずれかの部分構造を有する有機基が挙げられる。好ましくは少なくとも 1 つのカルボキシル基を含む有機基である。なお、前記 Z は、一般式 (1) において、A_r、A₁、または A₂、好ましくは A_r と結合する。

[0148] 前記酸性基としては、特に制限されないが、カルボキシ基、スルホ基 (—SO₃H)、スルフィノ基、スルフィニル基、ホスホン酸基 (—PO(OH)₂)、ホスホリル基、ホスフィニル基、ホスホノ基、チオール基、ヒドロキシ基、ホスホニル基、アルコキシシラン基、およびスルホニル基；ならびにこれらの塩などが挙げられる。これらのうち、酸性基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホン酸基、ヒドロキシ基であることが好ましく、カルボキシル基であることがより好ましい。

- [0149] また、前記電子吸引性基としては、特に制限されないが、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、クロロ基、ブロモ基、ヨード基、パーフルオロアルキル基（例えば、トリフルオロメチル基）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、パーフルオロアルキルスルホニル基、パーフルオロアリールスルホニル基等が挙げられる。これらのうち、シアノ基、ニトロ基、フルオロ基、クロロ基であることが好ましく、シアノ基、ニトロ基であることがより好ましい。
- [0150] さらに、電子吸引性環構造としては、特に制限されないが、ローダミン環、ジローダミン環、イミダゾロン環、ピラゾロン環、ピラゾリン環、キノン環、ピラン環、ピラジン環、ピリミジン環、イミダゾール環、インドール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、チアジアゾール環等が挙げられる。これらのうち、ローダミン環、ジローダミン環、イミダゾロン環、ピラゾリン環、キノン環、チアジアゾール環であることが好ましく、ローダミン環、ジローダミン環、イミダゾロン環、ピラゾリン環であることがより好ましい。
- [0151] 当該Zは、光電子を効果的に半導体（特に酸化物半導体）に注入することができる。また、部分構造Zにおいて、酸性基と、電子吸引性基または電子吸引性環構造とは、酸素原子（O）、硫黄原子（S）、セレン原子（Se）、またはテルル原子（Te）等の原子を介して結合してもよい。または、部分構造Zは、電荷、特に正の電荷を帯びていてもよく、この際、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 等の対イオンを有していてもよい。
- [0152] 好適なZとして、以下の化学式（4-A）～（4-N）が例示される。
- [0153]

[化7]

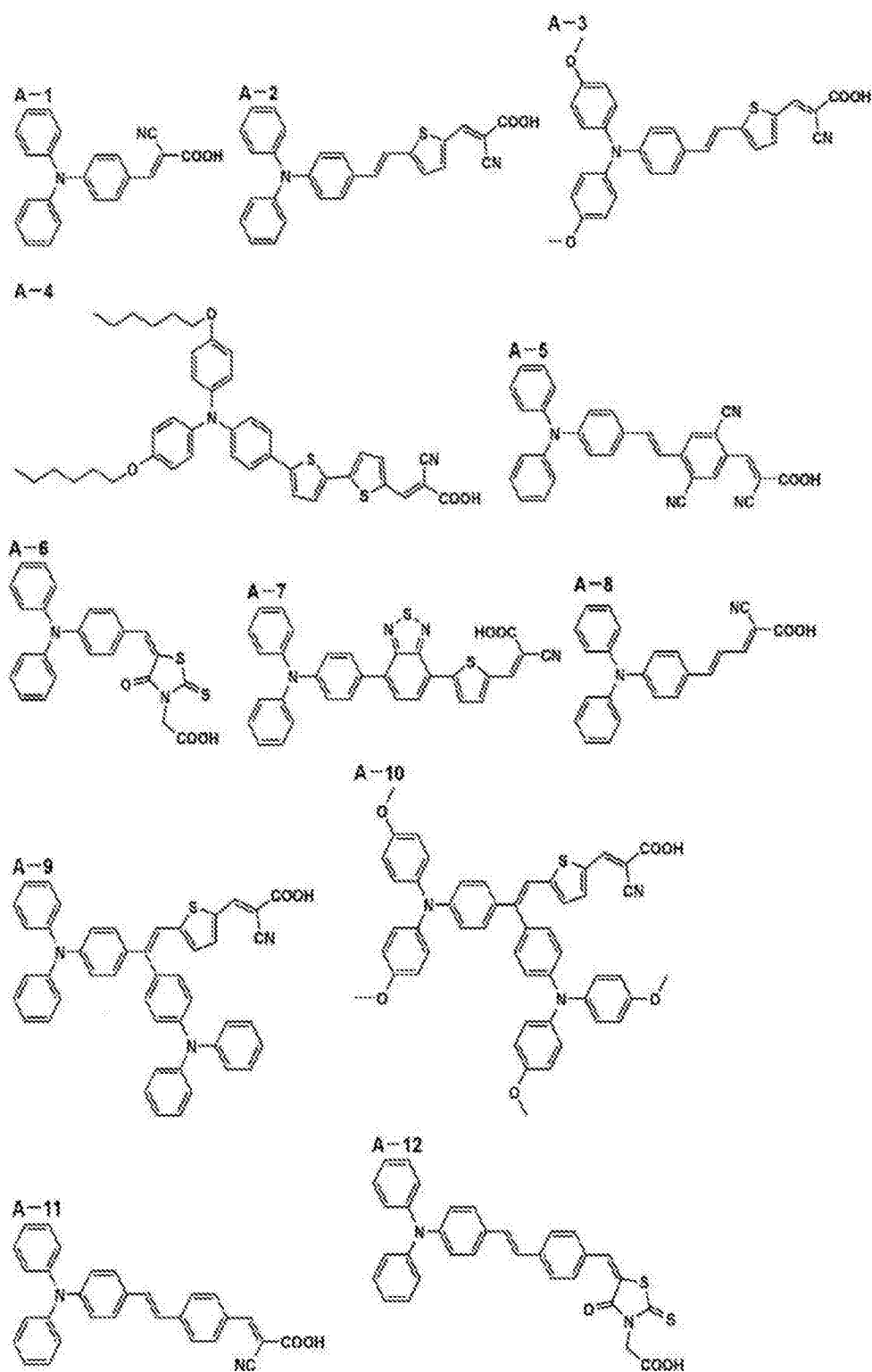


[0154] 上記化学式(4-H)において、 g は1～17の整数である。

[0155] 本発明に係る好適な増感色素の例を以下に示す。なお、本明細書では、下記増感色素の番号で増感色素を示す。例えば、下記A-1の構造を有する増感色素は、増感色素A-1とも称する。

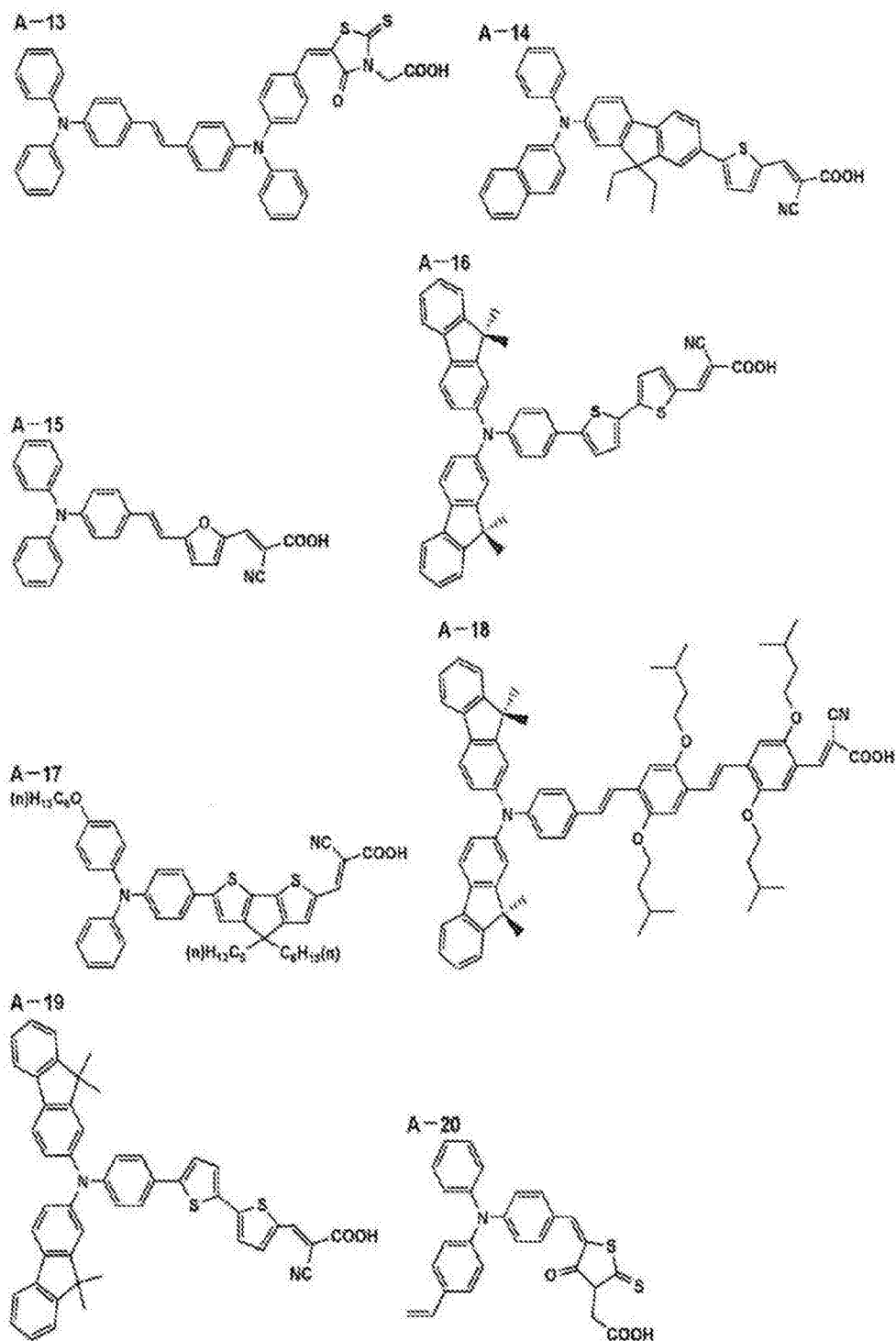
[0156]

[化8]



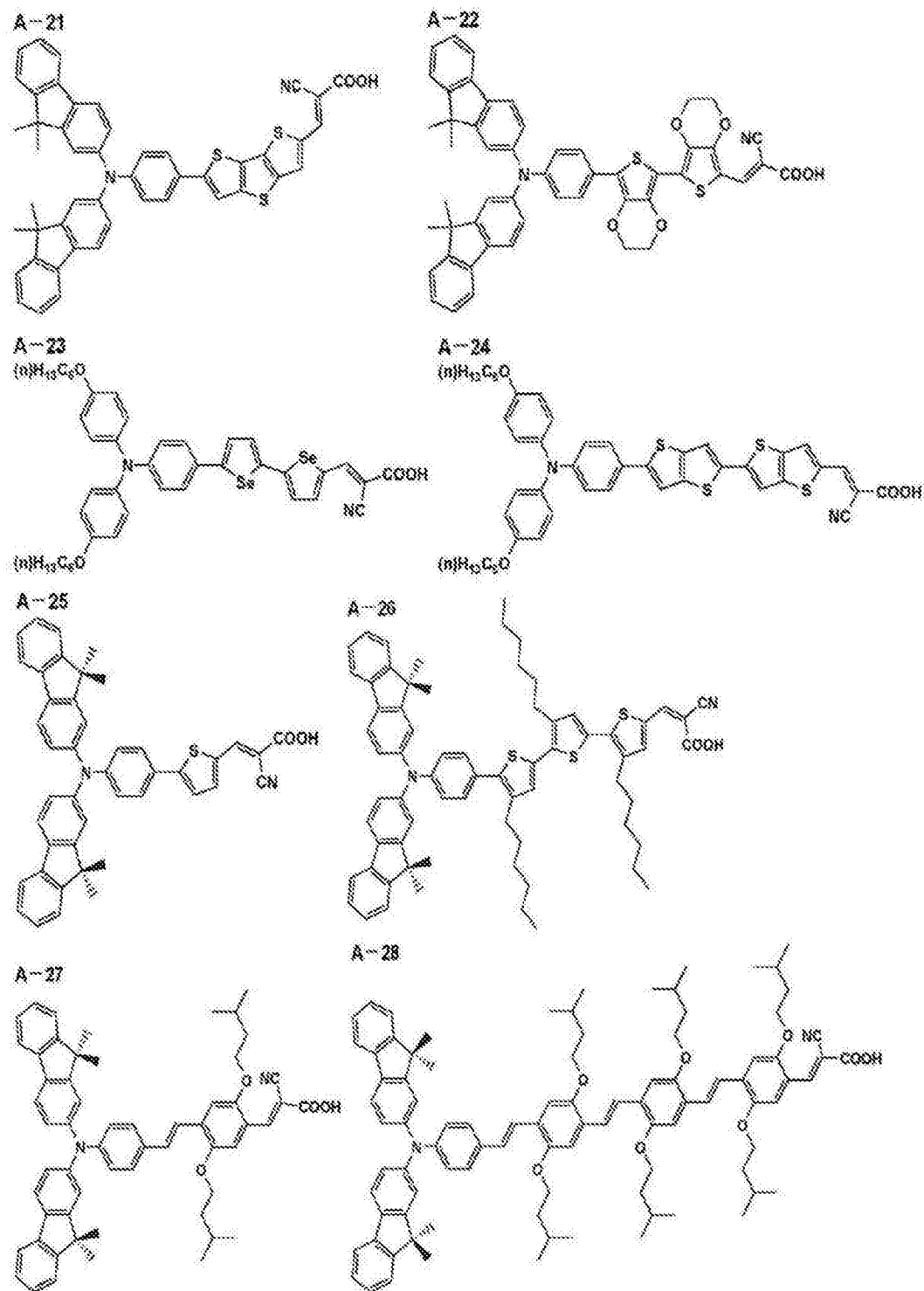
[0157]

[化9]



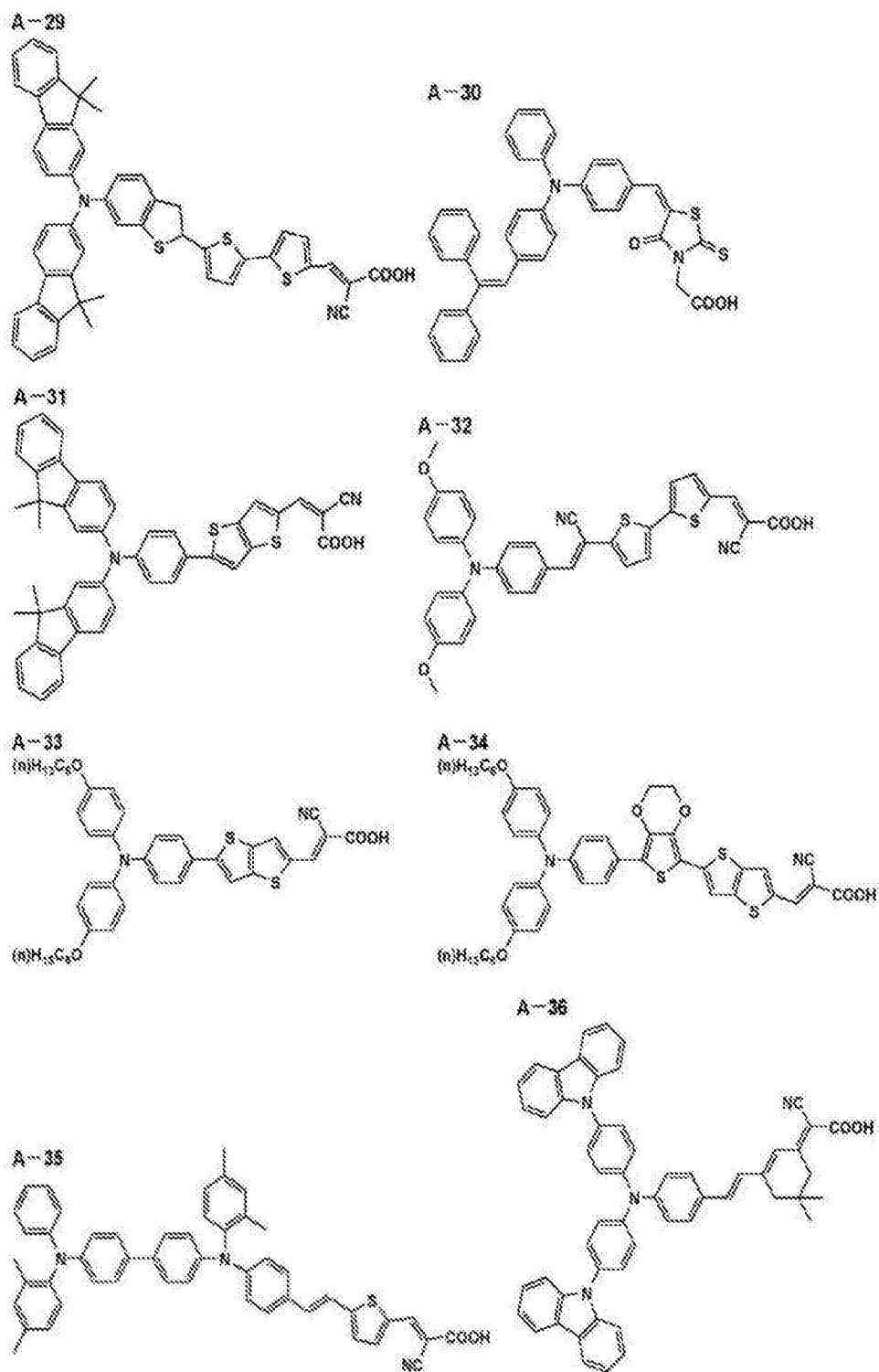
[0158]

[化10]



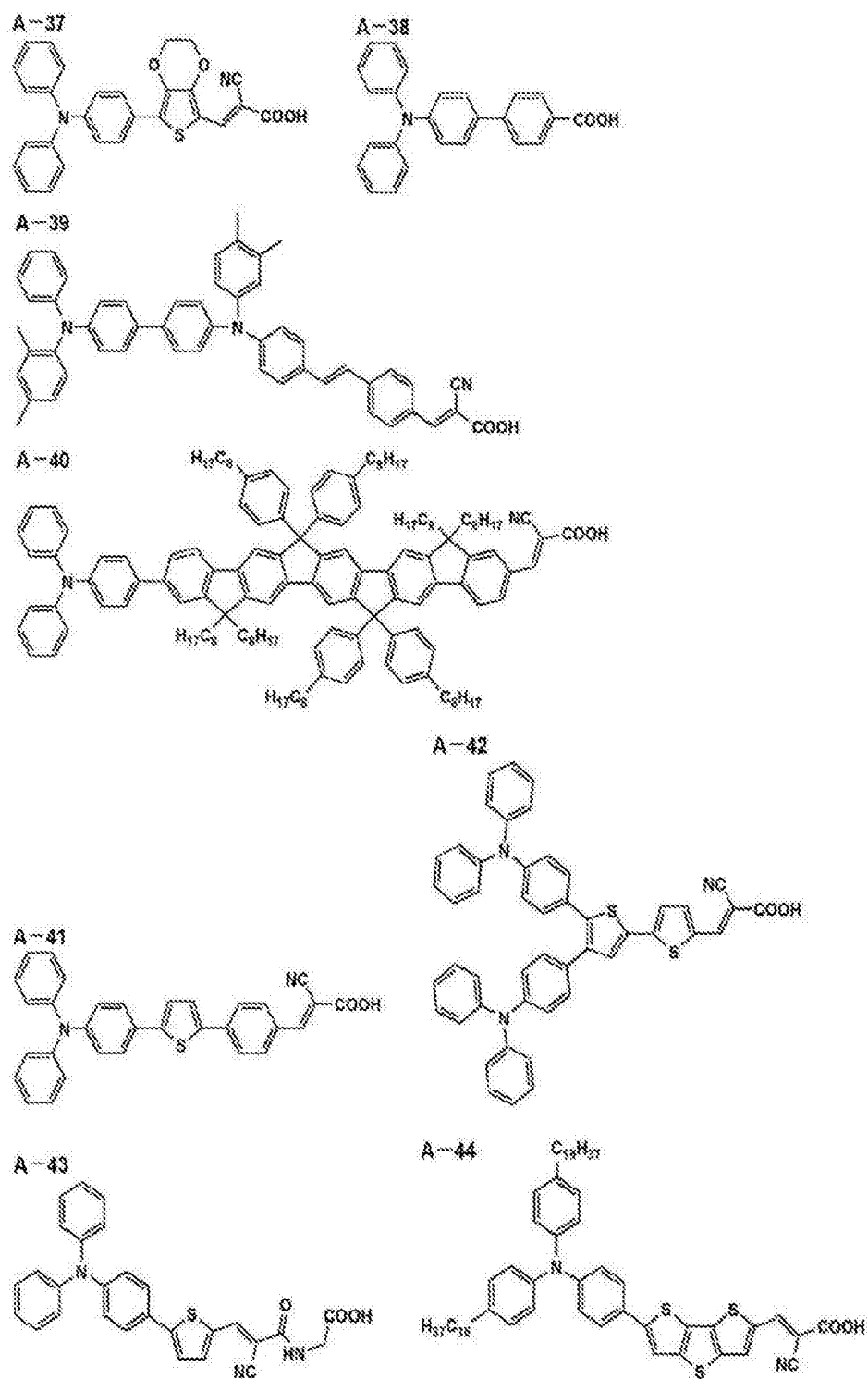
[0159]

[化11]



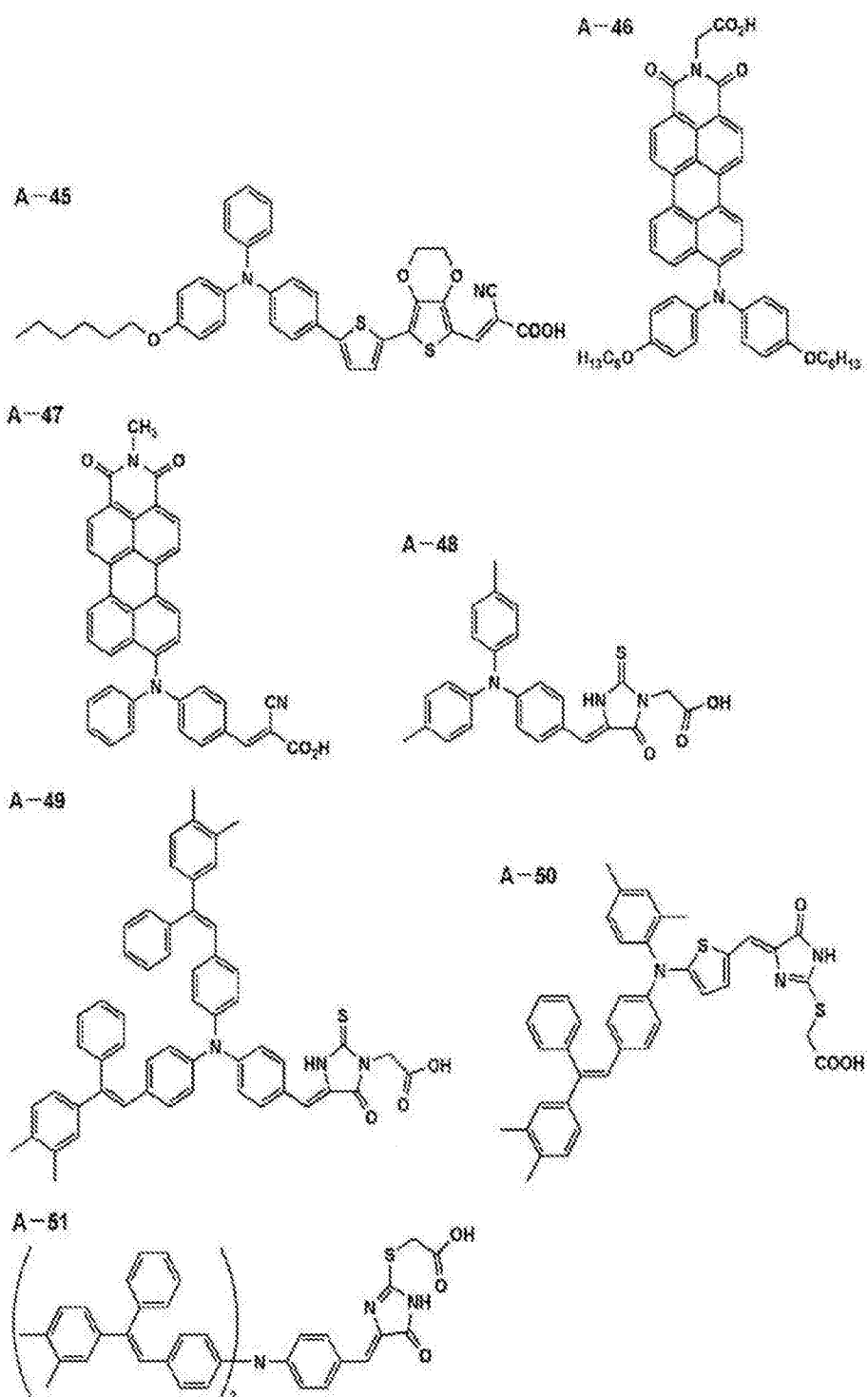
[0160]

[化12]



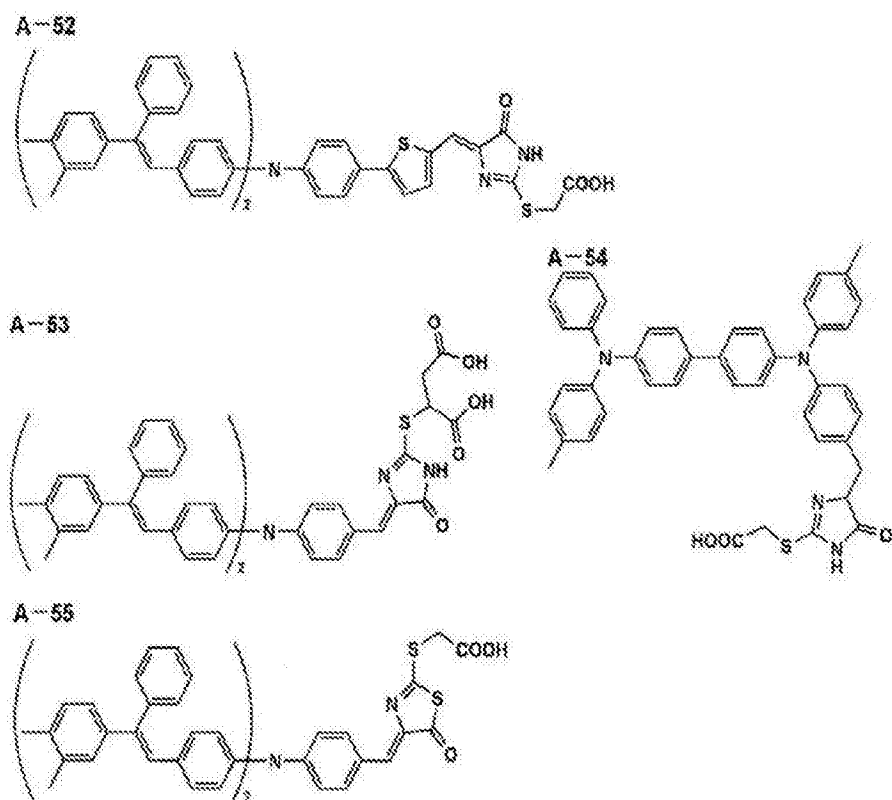
[0161]

[化13]



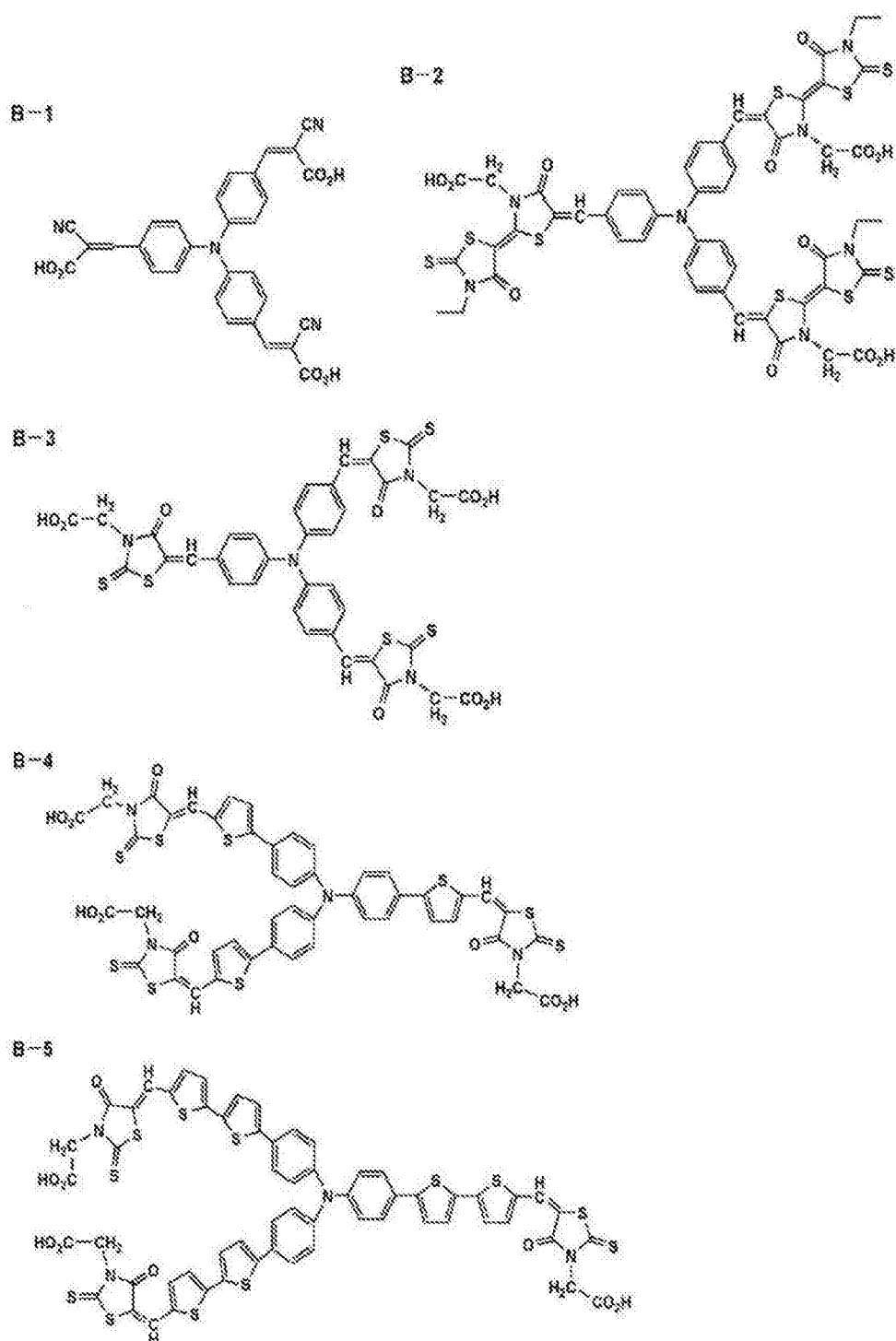
[0162]

[化14]



[0163]

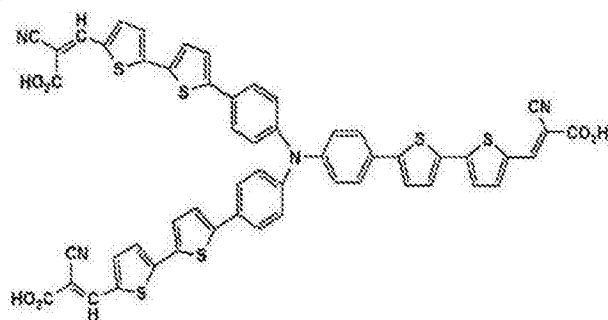
[化15]



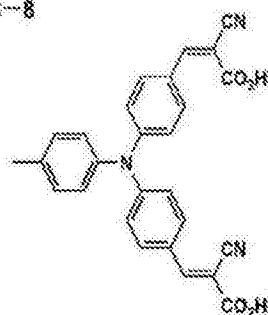
[0164]

[化16]

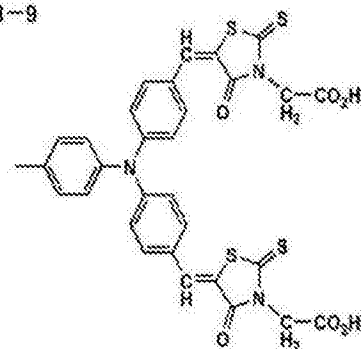
B-6



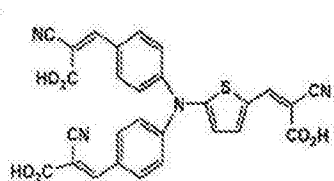
B-8



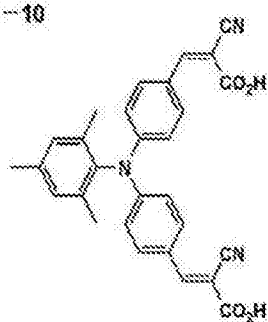
B-9



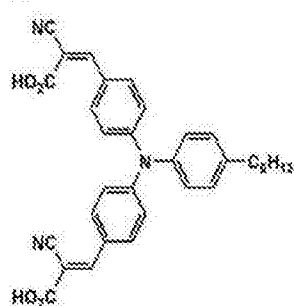
B-7



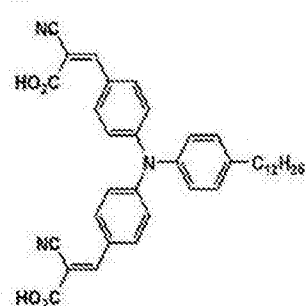
B-10



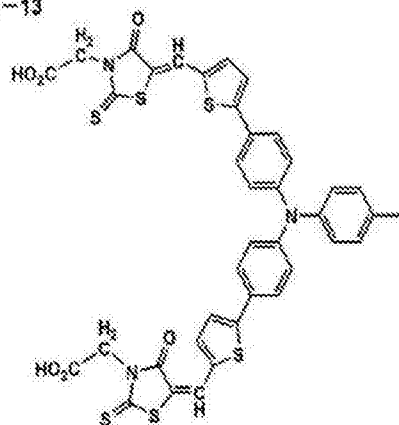
B-11



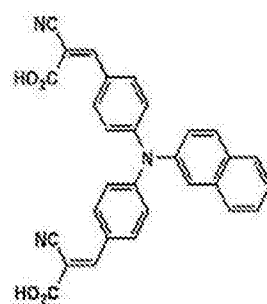
B-12



B-13



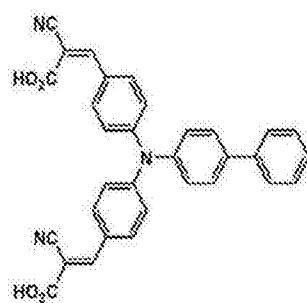
B-14



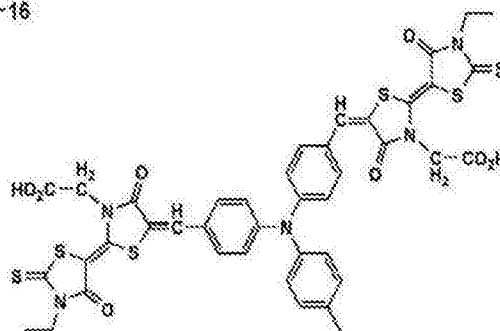
[0165]

[化17]

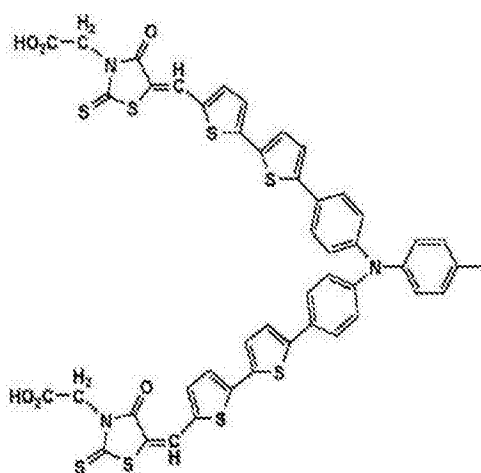
B-15



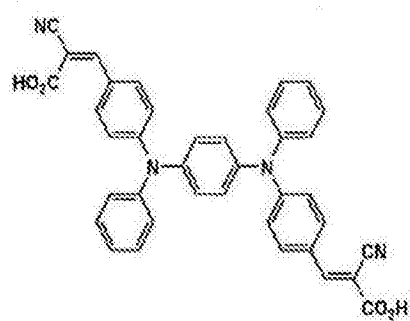
B-16



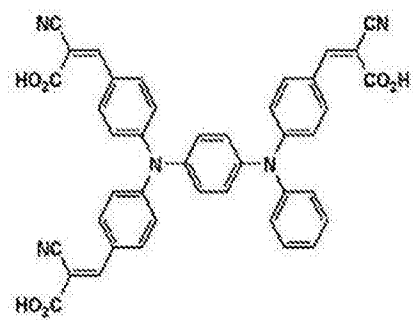
B-17



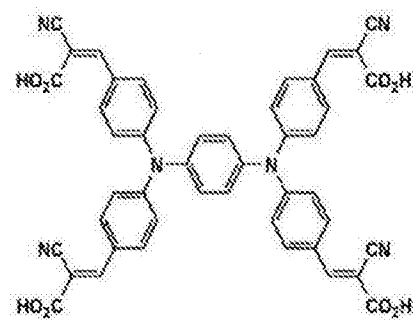
B-18



B-19



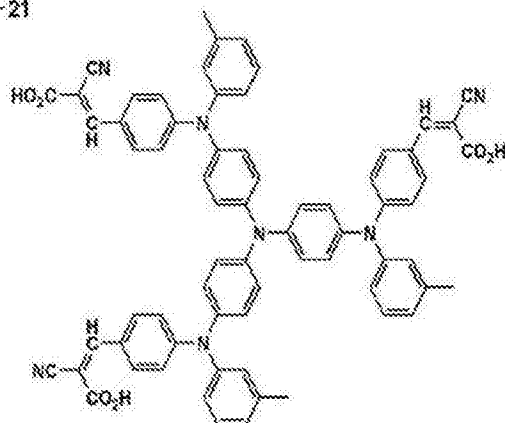
B-20



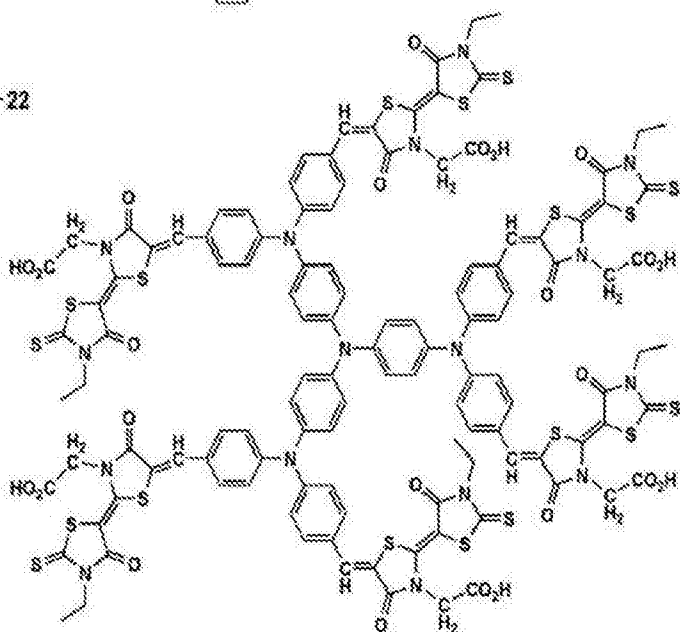
[0166]

[化18]

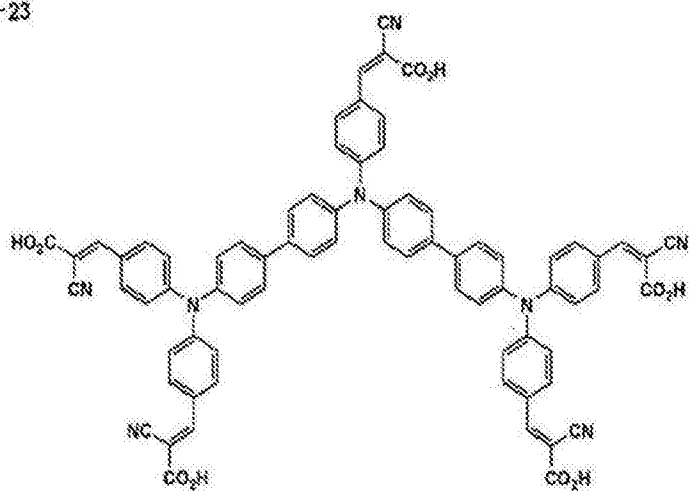
B-21



B-22



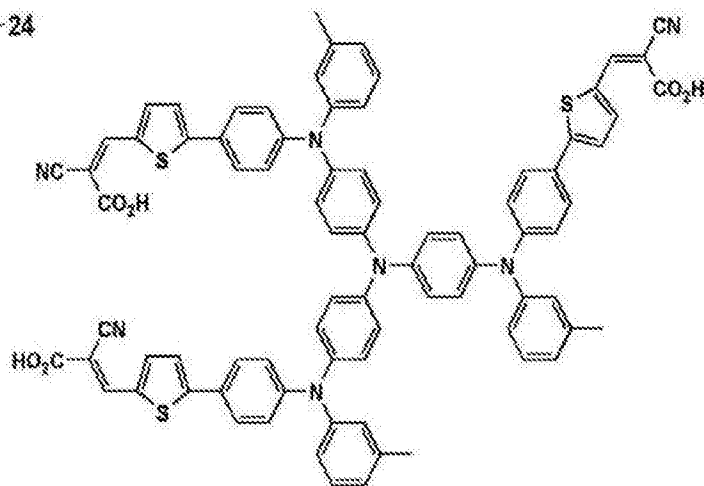
B-23



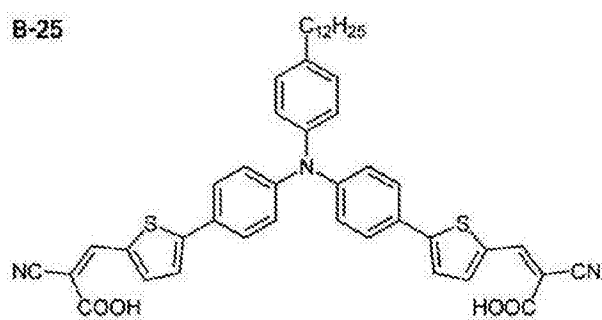
[0167]

[化19]

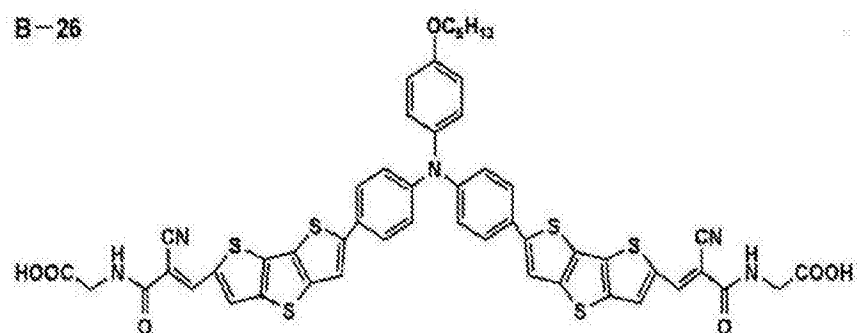
B-24



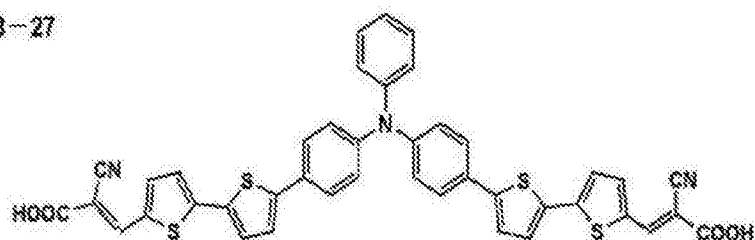
B-25



B-26

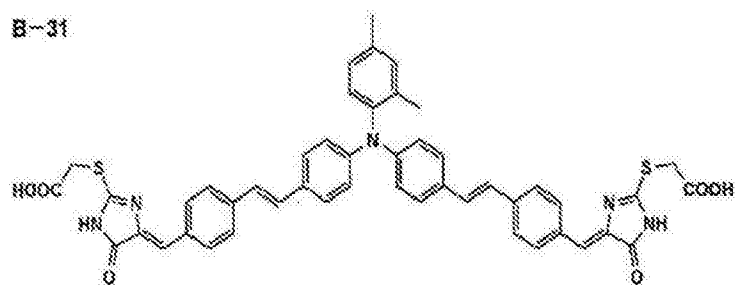
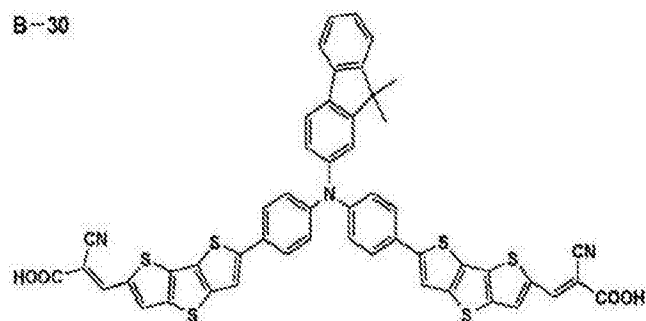
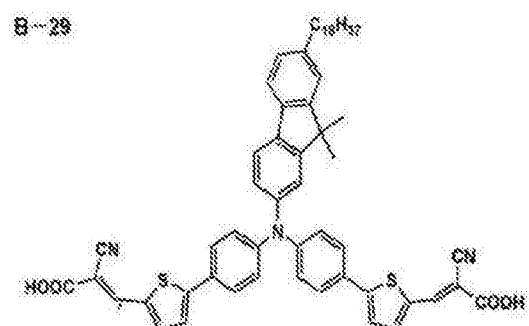
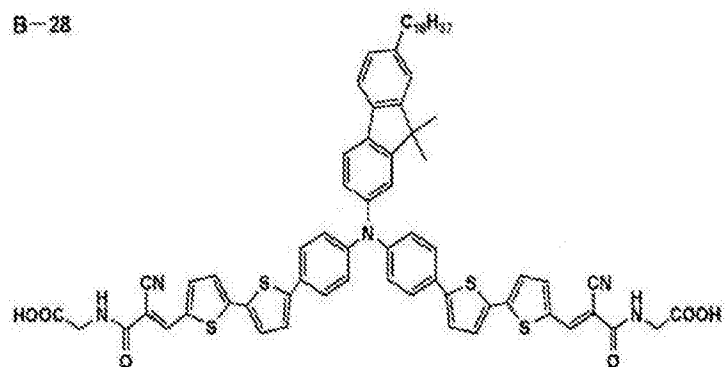


B-27



[0168]

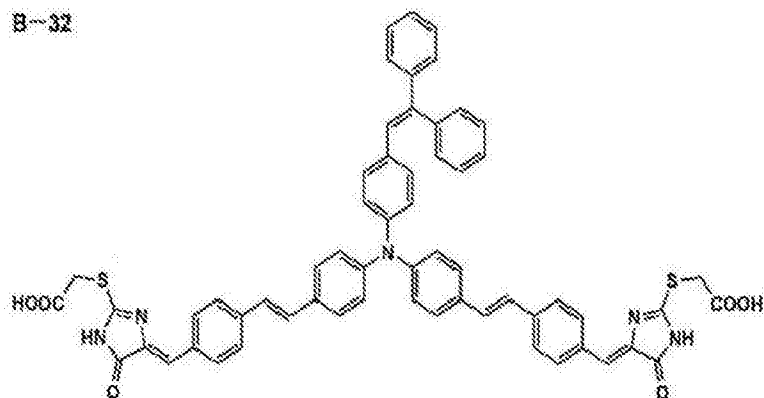
[化20]



[0169]

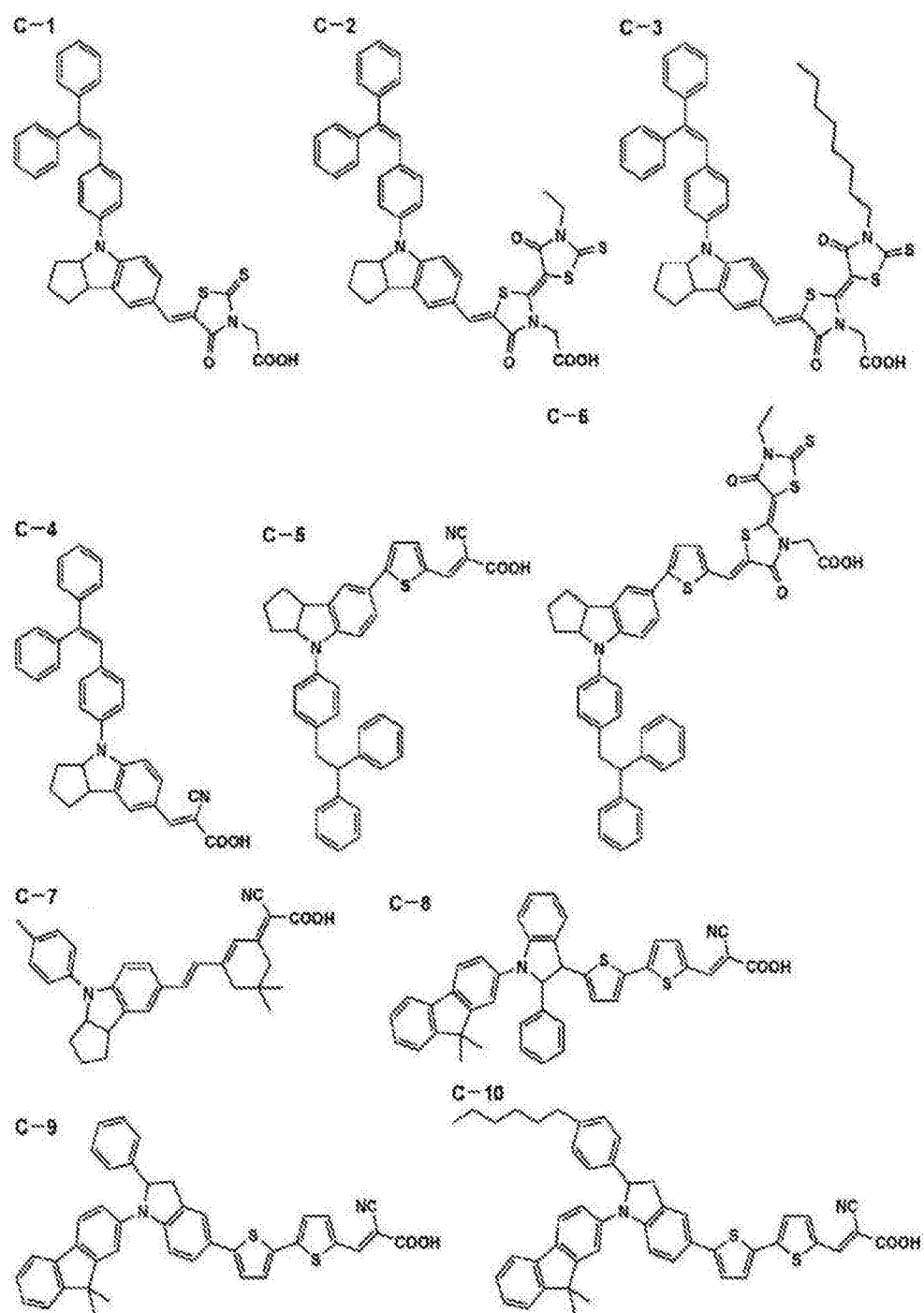
[化21]

B-32



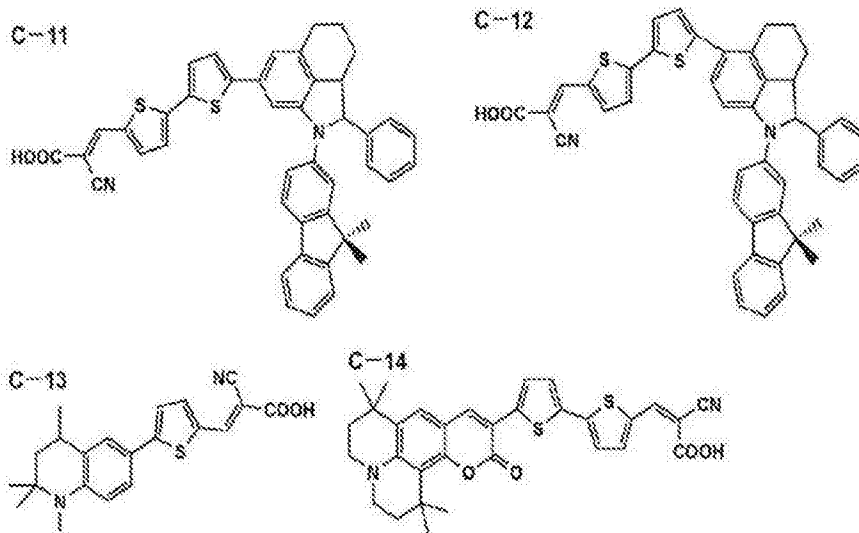
[0170]

[化22]

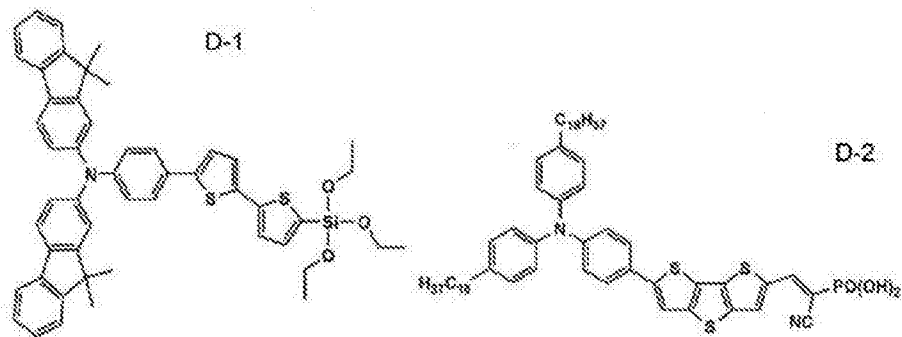


[0171]

[化23]



[0172] [化24]



[0173] 上記増感色素のうち、A群、B群の色素を用いることが好ましい。

[0174] また、上記増感色素の他、例えば、米国特許第4,684,537号明細書、同4,927,721号明細書、同5,084,365号明細書、同5,350,644号明細書、同5,463,057号明細書、同5,525,440号明細書、特開平7-249790号公報、特開2000-150007号公報等に記載の化合物を使用してもよい。

[0175] 増感処理を行う場合、増感色素は単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。本発明の光電変換素子の用途が後述する太陽電池である場合には、光電変換の波長域をできるだけ広くして太陽光を有効に利用できるように吸収波長の異なる2種以上の増感色素を混合して用いることが好ましい。2種以上の増感色素を用いる場合に、増感処理方法は、特に限定されず、各

増感色素の混合溶液に半導体層を浸漬してもよいし、各増感色素を別々の溶液として準備し、順次に半導体層を浸漬してもよい。

[0176] 増感色素を溶解するのに用いる溶媒は、増感色素を溶解することができ、かつ、半導体を溶解させたり半導体と反応したりすることのないものであれば格別の制限はない。しかしながら、溶媒に溶解している水分および気体が半導体膜に進入して、増感色素の吸着等の増感処理を妨げることを防ぐために、溶媒をあらかじめ脱気および蒸留精製しておくことが好ましい。増感色素の溶解において好ましく用いられる溶媒としては、アセトニトリル等のニトリル系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、1, 1, 2-トリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素溶媒等が挙げられる。これらのうち、アセトニトリル、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロピルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフランおよび塩化メチレン、並びにこれらの混合溶媒、例えば、アセトニトリル／メタノール混合溶媒、アセトニトリル／エタノール混合溶媒、アセトニトリル／*tert*-ブチルアルコール混合溶媒を用いることが好ましい。これらの溶媒は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0177] 増感処理条件は特に制限はないが、増感色素が半導体層に深く進入して吸着等が十分に進行できるような条件に設定することが好ましい。例えば、溶液中における増感色素の分解および分解物の半導体層への吸着を防止する観点から、増感処理の温度は、5～100℃であることが好ましく、25～80℃であることがより好ましい。また、増感処理の時間は、15分～20時間であることが好ましく、3～24時間であることがより好ましい。特に、室温（25℃）で2～48時間、特に3～24時間、増感処理を行うことが好ましいが、設定する温度によって増感処理の時間は適宜変更してもよい。

また、増感処理の時間の短縮および半導体層の深部まで吸着させる観点から、減圧下または真空下で増感処理を行ってもよい。

[0178] 光電変換層 1 m^2 あたりの増感色素の総含有量（総担持量）は、特に制限されないが、 $0.01 \sim 100\text{ mmol/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 50\text{ mmol/m}^2$ であることがより好ましく、 $0.5 \sim 20\text{ mmol/m}^2$ であることがさらに好ましい。

[0179] [正孔輸送層を形成する工程・工程（2）]

本形態において、正孔輸送層は、導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成される。

[0180] <前記光電変換層の導電性高分子前駆体への接触>

導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させる方法としては、特に制限されないが、半導体層が多孔質体でない場合には、導電性高分子前駆体を含む溶液を光電変換層上に塗布、乾燥させる方法であることが好ましい。また、半導体層が多孔質体である場合には、導電性高分子前駆体が増感色素を担持する多孔質内部にまで接触するように、導電性高分子前駆体を含む溶液に光電変換層を含浸および／または塗布することが好ましい。

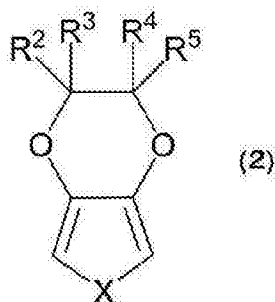
[0181] 導電性高分子前駆体を含む溶液は、通常、導電性高分子前駆体、酸化剤、および溶媒を含む。必要に応じてその他の添加剤を含んでもよい。

[0182] （導電性高分子前駆体）

用いられうる導電性高分子前駆体としては、特に制限されないが、以下の一般式（2）で表される化合物、以下の一般式（2）に示される繰り返し単位を有する化合物であることが好ましい。これらのうち、導電性高分子前駆体は、以下の一般式（2）に示される繰り返し単位を有する化合物が好ましい。

[0183]

[化25]



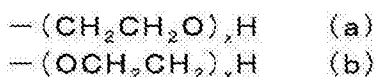
[0184] 上記一般式(2)中、Xは、S、NR、Oであり、この際、Rは水素原子、または置換もしくは未置換のアルキル基である。R²～R⁵は、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、C₂～C₃₀のポリエチレンオシキド基、または置換もしくは未置換のC₄～C₃₀の環式化合物含有基である。

[0185] 上記置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、または置換もしくは未置換のアルコキシ基は、上記一般式(1)と同様であることから、ここでは説明を省略する。

[0186] 上記ハロゲン原子は、特に制限されないが、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子がある。

[0187] 前記C₂～C₃₀のポリエチレンオシキド基としては、特に制限されないが、式(a)または式(b)で表される基であることが好ましい。

[0188] [化26]



[0189] 上記式中、xは1～9の整数である。これらのうち、xが3～9のポリエチレンオシキド基であることが好ましく、xが3のポリエチレンオシキド基であることがより好ましい。

[0190] 前記C₄～C₃₀の環式化合物基としては、特に制限されないが、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、チオフェン基、フェニルチオフェン基、ジフェニルチオフェン基、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾー

ル環、ピロール環、フラン環、ベンズイミダゾール環、ベンズオキサゾール環、ローダミン環、ピラゾロン環、イミダゾロン環、ピラン環、ピリジン環、およびフルオレン環等から導かれる基が挙げられる。

[0191] また、上記「置換または未置換の」とは、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、環式化合物含有基のうち、少なくとも1個以上の水素原子が他の置換基に置換されていることをいう。上記したアルキル基、上記したアルコキシ基、アルケニル基（例えば、ビニル基、アリル基、プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基、シクロオクテニル基）、アルキニル基（例えば、エチニル基、2-プロピニル基、2-ブチニル基）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、フルオレニル基、アンスリル基、ピレニル基、アズレニル基、アセナフチレニル基、ターフェニル基、フェナンスリル基）、および複素環基（例えば、ピロリル基、イミダゾリル基、ピリジリル基、ピラジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、キナゾリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、フェナントリジニル基、アクリジニル基、フェナジニル基、イソベンゾフラニル、クロメニル基、チエニル基、チアントレニル基、モルホリニル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、フェノキサチイニル基）が炭素数の数を超えない範囲で置換されてもよい。以下同様である。なお、場合によって存在する置換基は、置換する基と同じとなることはない。例えば、 $Z^1 \sim Z^4$ がアルキル基の場合には、さらにアルキル基で置換されることはない。

[0192] 上記の一般式(2)において、より好ましい $R^2 \sim R^5$ としては、それぞれ独立して、水素原子、ハロゲン原子、 $C_6 \sim C_{24}$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ基、フェニル基、ビフェニル基、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基に置換されたフェニル基、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基に置換されたビフェニル基、チオフェン基、ピチオフェン基、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基に置換された

チオフェン基、C 1 ～C 8 のアルキル基に置換されたビチオフェン基、C 1 ～C 8 のアルコキシ基に置換されたチオフェン基、C 1 ～C 8 のアルコキシ基に置換されたビチオフェン基が挙げられる。また、さらに好ましい R² ～ R⁵ としては、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ヘキシル基、デシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、テトラコシル基、1-メチルデシル基、8-メチルノニル基、シクロプロピル基、シクロオクチル基、メトキシ基、デシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、オクタメチレングリコールエチルエーテル基、フェニル基、p-ヘキシルフェニル基、ビフェニル基、4'-ヘキシルビフェニル基、5-ヘキシルオキシ-2-チエニル基、5'-オクチル-2, 2'-ビチエニル基等が挙げられる。

[0193] 前記導電性高分子前駆体としては、あらかじめ上記一般式(2)で表される化合物を、単独または2種以上のモノマーと共に重合したプレポリマー(二量体以上の多量体やいわゆるオリゴマーを含む)を用いてもよい。ただし、後述する光化学重合において、多孔質体の半導体内部に侵入しやすく、重合した導電性高分子が増感色素を覆う量が多くなる観点から、モノマーを用いることがより好ましい。

[0194] (酸化剤)

酸化剤としては、導電性高分子前駆体を重合できるものであれば特に限定されない。酸化剤の準位が励起した色素の順位よりも高ければ電子を奪うことが可能である。一方、酸化剤の準位が高すぎると、導電性高分子前駆体(例えば、bis-EDOT)を直接酸化重合してしまい、色素近傍に均一な膜を形成することが困難になる可能性がある。このため、適度な標準電極電位を有する酸化剤で重合することが好ましい。

[0195] 上記点を考慮すると、本発明に係る酸化剤は、-1.5～+2.5Vの標準電極電位($E^0_{(ox)}$)(V)を有することが好ましく、-0.5～+2.0Vの標準電極電位($E^0_{(ox)}$)(V)を有することがより好ましい。ここで、酸化剤の標準電極電位が上限以上であれば、重合をより効率的に進行させる

ことができる。また、酸化剤の標準電極電位が下限以下であれば、反応（反応速度）の制御が容易であり、生産性に優れ、産業上好ましい。すなわち、このような標準電極電位（ $E^{\circ}_{(ox)}$ ）（V）を有する酸化剤は、光照射時に色素で励起された電子をより効率よく消費できるため、導電性高分子前駆体の重合をより促進でき、また、色素近傍により均一な膜を形成することができる。本明細書において、「標準電極電位（ $E^{\circ}_{(ox)}$ ）（V）」は、水溶液中における標準電極電位（25℃）を意味する。

[0196] 本発明の正孔輸送層を形成させるために用いられる酸化剤としては、具体的には、過酸化水素（+1.763V）、金属塩、過酸化物、オゾン、酸素（+1.229V）、メタノール（+0.588V）などが挙げられる。なお、括弧内は、標準電極電位（ $E^{\circ}_{(ox)}$ ）（V）を示す。中でも、材料自体の安定性の観点から、酸化剤が、過酸化水素、酸素、オゾン、金属塩、および過酸化物の少なくとも1種であることが好ましい。

[0197] ここで、酸化剤は、光照射（自身が還元されること）により気体化合物または液体化合物となるような化合物であることがより好ましい。このように酸化剤が重合反応後に気体または液体になることによって、重合膜である正孔輸送層中に酸化剤が残らないため、得られる光電変換素子の耐久性をさらに向上できる。上記点を考慮すると、酸化剤は、過酸化水素、酸素、オゾンでありうる。なお、本明細書において、「気体化合物」とは、20℃、1atmの条件下で気体状である化合物を意味する。また、「液体化合物」とは、20℃、1atmの条件下で液体状である化合物を意味する。

[0198] 酸化剤存在下で色素に光を照射すると、当該色素において励起された電子が酸化剤（例えば、過酸化水素／過酸化水素水など）により消費され、カチオン状態の色素がモノマーである導電性高分子前駆体の電子を引き抜き重合が開始されることが考えられる。

[0199] 上記過酸化物としては、過マンガン酸又はその塩、クロム酸又はその塩、ペルオキソ酸又はその塩、酸素酸又はその塩、硝酸類、硫酸類等が挙げられ、具体的には、過酸化ナトリウム、過酸化バリウム、過マンガン酸カリウム

、過マンガン酸ナトリウム、クロム酸金属塩、重クロム酸金属塩、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、ペルオキソ二硫酸金属塩、ペルオキシリン酸、ペルオキシ硫酸、ペルオキシホウ酸ナトリウム、次亜塩素酸、次亜臭素酸、次亜ヨウ素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸、次亜塩素酸ナトリウム、次亜塩素酸カルシウム等の無機過酸化物；クメンヒドロペルオキシド、ギ酸、過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、過フタル酸、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ヘキシルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジ(2-*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、*n*-ブチル-4, 4-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、2, 2-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、*t*-ブチルペルオキシアセテート、2, 5-ジ-メチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシルペルオキシベンゾエート、*t*-ブチルペルオキシ 2-エチルヘキシルモノカルボネート、*t*-ブチルペルオキシ イソプロピルモノカルボネート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシマレイン酸、*t*-ヘキシルペルオキシイソプロピルモノカルボネート、2, 2-ジ(4, 4-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキシル)プロパン、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ヘキシルペルオキシ)シクロヘキサン、ジイソブチリルペルオキシド、クミルペルオキシネオデカノエート、ジ-*n*-プロピルペルオキシジカルボネート、ジイソプロピルペルオキシジカルボネート、ジ-*sec*-ブチルペルオキシジカルボネート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシネオデカノエート、ジ(4-*tert*-ブチルシクロヘキシル)ペルオキシジカルボネート、ジ(2-エチルヘキシル)ペルオキシジカルボネート、*t*-ヘキシルペルオキシネオデカノエ

ート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシネオヘプタノエート、*t*-ヘキシルペルオキシピバレート、*t*-ブチルペルオキシピバレート、ジ(3, 5, 5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ニコハク酸ペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(エチルヘキサノイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジ(3-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ベンゾイル(3-メチルベンゾイル)ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、1, 1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ジ(*t*-ヘキシルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等の有機過酸化物等が挙げられる。上記過酸化物は、合成してもあるいは市販品を使用してもよい。

[0200] 上記金属塩としては、塩化鉄(II)、塩化鉄(III)、硫酸鉄(II)、硝酸鉄(III)、硝酸銀(AgNO_3)、クエン酸鉄(III)、硫酸アンモニウム鉄(III)等が挙げられる。

[0201] 上記以外にも、 $-0.5 \sim +2.0$ (V) の標準電極電位 ($E^\circ_{(\text{ox})}$) を有する酸化剤を使用してもよく、このような例としては、メタノール (+0.588 V)、酸素 (+1.229 V) などが使用できる。

[0202] 上記酸化剤のうち、過酸化水素 (+1.763 V)、過マンガン酸カリウム、クメンヒドロペルオキシド、ギ酸 (+0.034 V)、塩化鉄(II) (-0.440 V)、硝酸銀(AgNO_3) (+0.799 V)、メタノール、酸素 (+1.229 V)、オゾンが好ましく、過酸化水素、メタノール、酸素 (+1.229 V) がより好ましく、過酸化水素が特に好ましい。

[0203] 上記の酸化剤は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0204] 導電性高分子前駆体を含む溶液における酸化剤の含有量は、導電性高分子前駆体 100 質量部に対して、0.01 ~ 10 質量部であることが好ましく、0.05 ~ 5 質量部であることがより好ましい。

[0205] (溶媒)

用いられうる溶媒としては、電解質および導電性高分子前駆体を溶解できるものであれば特に限定されないが、ブチレンオキシド、クロロホルム、シクロヘキサノン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、プロピレンカーボネイト、ジクロロメタン、*o*-ジクロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジメトキシエタン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、塩化メチレン等が挙げられる。また、上記溶媒に、必要に応じて水やその他の有機溶剤を加えて混合溶媒として使用してもよい。上記溶媒は、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

[0206] 導電性高分子前駆体を含む溶液における溶媒の含有量は、導電性高分子前駆体100質量部に対して、2000～5000質量部であることが好ましく、3000～4000質量部であることがより好ましい。

[0207] (その他の添加剤)

その他の添加剤としては、特に制限されないが、電解質、重合触媒、重合速度調整剤等が挙げられる。

[0208] 電解質

前記電解質としては、酸化還元電解質の分散物や支持電解質が挙げられる。

[0209] 前記酸化還元電解質としては、特に制限されないが、 I^-/I_3^- -系、 Br^-/Br_3^- -系、およびキノン/ハイドロキノン系等が挙げられる。上記酸化還元電解質の分散物は、公知の方法によって得ることができる。例えば、 I^-/I_3^- -系の電解質は、ヨウ化物イオンとヨウ素とを混合することによって得ることができる。上記酸化還元電解質の分散物は、液状の形態で用いられる場合には液体電解質、室温（25℃）で固体の高分子に分散させた場合には固体高分子電解質、そしてゲル状物質に分散された場合にはゲル電解質と呼ばれる。正孔輸送層として液体電解質が用いられる場合には、その溶媒として電気化学的に不活性なものが用いられる。当該溶媒としては、例えば、アセ

トニトリル、炭酸プロピレン、およびエチレンカーボネート等が用いられる。固体高分子電解質が用いられる場合としては特開 2001-160427 号公報記載の電解質が、ゲル電解質が用いられる場合としては「表面科学」21 巻、第 5 号第 288～293 頁に記載の電解質が、それぞれ参照される。

[0210] また、前記支持電解質としては、特に制限されないが、イオン電離可能なものが用いられ、特定のものに限定されないが、溶媒に対する溶解性が高く、酸化、還元を受けにくいものが好適に用いられる。具体的には、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NPF}_4$ 、p-トルエンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩などの塩類が好ましく挙げられる。また、特開 2000-106223 号公報に記載されるポリマー電解質（例えば、同公報中の PA-1～PA-10）を支持電解質として使用してもよい。

[0211] 上述の電解質は、単独で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。

[0212] 導電性高分子前駆体を含む溶液における支持電解質の含有量は、導電性高分子前駆体 100 質量部に対して、30～200 質量部であることが好ましく、30～100 質量部であることがより好ましい。

[0213] 重合触媒

前記重合触媒としては、特に制限されないが、トリス-p-トルエンスルホン酸鉄 (III)、p-ドデシルベンゼンスルホン酸鉄 (III)、メタンスルホン酸鉄 (III)、p-エチルベンゼンスルホン酸鉄 (III)、ナフタレンスルホン酸鉄 (III)、およびこれらの水和物等が挙げられる。

[0214] 重合速度調整剤

前記重合速度調整剤としては、特に制限されないが、重合触媒における三価鉄イオンに対する弱い錯化剤があり、膜が形成できるように重合速度を低減するものであれば特に制限はない。例えば、重合触媒がトリス-p-トル

エンスルホン酸鉄（ III ）、 p -ードデシルベンゼンスルホン酸鉄（ III ）、メタンスルホン酸鉄（ III ）、 p -エチルベンゼンスルホン酸鉄（ III ）、ナフタレンスルホン酸鉄（ III ）、およびこれらの水和物である場合には、イミダゾール等が用いられうる。

[0215] また、前記電解質、重合触媒、重合速度調整剤等の他、必要に応じて、例えば、 $\text{N}(\text{PhBr})_3\text{SbCl}_6$ 、 NOPF_6 、 SbCl_5 、 I_2 、 Br_2 、 HClO_4 、 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{ClO}_4$ 、トリフルオロ酢酸、4-ードデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフタレンスルホン酸、 FeCl_3 、 AuCl_3 、 NO SbF_6 、 AsF_5 、 NOBF_4 、 LiBF_4 、 $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン（TCNQ）などのアクセプタードーピング剤、ホールをトラップしにくいバインダー樹脂、レベリング剤等の塗布性改良剤等の各種添加剤を添加してもよい。上記添加剤は、単独で使用しても、2種以上を混合して使用してもよい。

[0216] （含浸方法）

含浸方法としては、特に制限されず、公知の方法で光電変換層を、導電性高分子前駆体を含む溶液に含浸することができる。具体的には、装置を使用してもよいし、製造者等が自ら行ってもよい。

[0217] 含浸温度については、特に制限されないが、溶媒が固化・突沸しない範囲に設定することが好ましく、 $-10^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。

[0218] （塗布方法）

導電性高分子前駆体を含む溶液の塗布方法としては、特に制限されないが、ディッピング、滴下、ドクターブレード、スピンコート、刷毛塗り、スプレー塗装、ロールコーター、エアーナイフコート、カーテンコート、ワイヤーバーコート、グラビアコート、米国特許第2681294号記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート、および米国特許第2761418号、同3508947号、同2761791号記載の多層同時塗布方法等の各種塗布法を用いることができる。また、このような塗布の操作を繰り返して積層するようにしてもよい。この場合の塗布回数は、特に制限されず

、所望の正孔輸送層の厚さに応じて適宜選択されうる。

[0219] 塗布温度については、特に制限されないが、溶媒が固化・突沸しない範囲に設定することが好ましく、 $-10^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。

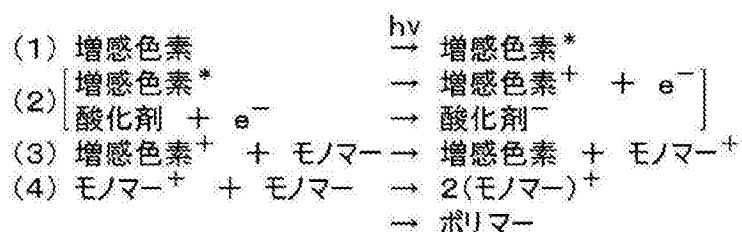
[0220] <導電性高分子前駆体の重合>

正孔輸送層は、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより形成される。以下、前記重合方法を、「光化学重合法」とも称する。

[0221] 前記光化学重合法は、光電変換層中の増感色素の励起を利用した導電性高分子前駆体の重合方法である。具体的には、(1) 増感色素に光を照射すると、増感色素が励起する。(2) 励起された増感色素の電子は、酸化剤（例えば過酸化水素など）の還元によって消費され、増感色素はカチオン状態となる。(3) カチオン状態の増感色素は導電性高分子前駆体から電子を抜き取り、導電性高分子前駆体がカチオン状態となる。(4) このカチオン状態となった導電性高分子前駆体がトリガーとなる（すなわち、重合開始剤として機能する）ことで導電性高分子前駆体の重合が開始される。上記光化学重合反応は、以下の反応式によって示される。

[0222] [化27]

(反応式)



[0223] 光化学重合法は、従来の電解重合のように電圧をかけて重合を行うものではない。その結果、電解重合と対比して、電圧印加による増感色素の劣化が生じることがない。また、均一な組成を有する正孔輸送層が得られうる。よって、電解重合のように、導電性高分子前駆体の重合によって析出する導電性高分子による電圧降下により、正孔輸送層内の重合の程度が不均一となることがない。また、カチオンを利用する化学重合法であることから、光電変

換層（半導体層）の表面に十分量でかつ緻密に重合体を形成することが可能となりうる。

[0224] また、電解重合では、低電圧で重合を行うことから、重合に要する時間は長時間となりうる。しかし、光化学重合においては、電解重合よりも迅速に重合を行うことができ、生産性に優れる。さらに、電解重合では、導電性高分子の析出に伴う重合度の不均一性の問題から、大面積化した光電変換素子を製造しようとする場合には、耐久性の低下がより顕著となりうる。しかしながら、光化学重合においては、正孔輸送層内において均一な組成を有する正孔輸送層が得られうることから、より好適に大面積化した光電変換素子を製造することができる。

[0225] 光電変換素子の製造面を考慮すると、電解重合は電圧を印加する必要があることから、バッチ形式で行わなければならない。しかし、光化学重合法では、バッチ形式だけでなく、連続形式でも行うことができ、製造面からも優れている。

[0226] 本発明の一実施形態において、光化学重合法はさらなる利点を有する。具体的には、これまでに、増感色素のうち、カルボキシ基（ $-\text{COOH}$ 基）を有する増感色素については、電解重合の条件下において、印加電圧により CO_2 が脱離（コルベ電解）して色素が分解するという問題が報告されている（例えば、特開2011-065751号公報を参照）。その結果、得られる光電変換素子の性能が低いものとなっていた。しかしながら、光化学重合では、電圧を印加することがないため、好適にカルボキシ基を有する増感色素を使用することができる。

[0227] 光化学重合反応において、光照射に用いられうる光源としては、特に制限されないが、キセノンランプ、ハロゲンランプ、LED等が挙げられる。

[0228] 照射光の波長としては、特に制限されないが、波長400nm以上の光源を用いることが好ましく、波長400～1100nm（または400nm超1100nm以下）、特に好ましくは波長420nm超1100nm以下の光源を用いることがより好ましい。前記波長が400nm以下であると、4

00 nm以下の波長の光で生じる酸化チタンの光触媒作用による増感色素の分解を抑制することができ、また、厚い正孔輸送層を形成するために長時間の光照射を行う場合に安定した特性が得られうることから好ましい。なお、前記波長が1100 nm以下であると、赤外光の照射を抑制することにより、加熱が抑制され層間剥離を抑制でき、また、導電性高分子前駆体として上記一般式(2)で表される化合物を用いる場合には、生成した導電性高分子の光照射による分解等の副反応が抑制されうるから好ましい。

[0229] また、照射光の強度としては、特に制限されないが、10～150 mW/cm²であることが好ましく、20～80 mW/cm²であることがより好ましい。

[0230] 光照射の時間としては、照射光の波長および強度によっても異なるが、0.1～30分間であることが好ましく、0.5～15分間であることがより好ましい。光照射時間が上記範囲にあると、重合が十分に進行しうるから好ましい。

[0231] 光照射は、光電変換層を、導電性高分子前駆体を含む溶液に含浸した状態で外部から行ってもよいし、光電変換層上に含浸および／または塗布した後別途に行ってもよい。

[0232] 光重合を行った後は、必要に応じて、上述の溶媒を用いて洗浄する工程、および／または、例えば、25～150℃、0.2～12時間の条件で乾燥する工程を行ってもよい。

[0233] さらに、必要に応じて、導電性高分子のドーパ率向上および酸化チタンから正孔輸送層への逆電子移動防止を目的として、正孔輸送層を有する半導体電極を、上述の溶媒、上述の電解質、および上述の有機塩からなる群から選択される少なくとも一種を含む混合液に、例えば、-10～70℃、0.1～2時間浸漬させてもよい。この場合、浸漬させた後、自然乾燥で0.01～24時間静置させることが好ましい。

[0234] <正孔輸送層>

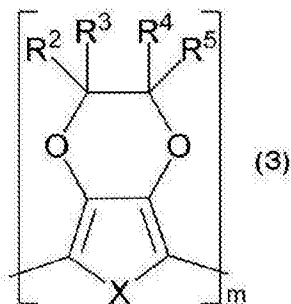
光化学重合反応により重合した正孔輸送層は、導電性高分子を含む。また

、正孔輸送層は、前記導電性高分子前駆体を含む溶媒に含有されうる成分を含みうる。

[0235] (導電性高分子)

前記導電性高分子としては、上述の導電性高分子前駆体が重合してなる構造を有しうる。導電性高分子前駆体は、上記式(2)を有してポリマー化する役割を担うものであることが好ましい。そのため、上記式(2)を単独または複数種類の繰り返し単位が結合した多量体を用いてもよい。さらに、予め上記繰り返し単位を有するモノマーを必要に応じて、単独あるいは複数種類のモノマーと共に重合したプレポリマー(二量体以上の多量体やいわゆるオリゴマーを含む)であってもよい。例えば、上述の一般式(2)で表される導電性高分子前駆体を用いた場合には、以下の一般式(3)で表される導電性高分子でありうる。

[0236] [化28]

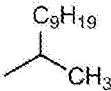
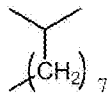
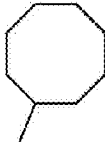
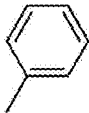
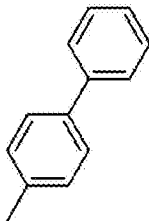


[0237] 上記一般式(3)中、X、 $R^2 \sim R^5$ は、一般式(2)と同一である。また、mは、単量体の結合数を表し、例えば $m=2$ の場合は二量体、 $m=3$ の場合は三量体を示す。ここでは、mは、1以上の整数、好ましくは1～10の整数である。

[0238] さらに、以下、本発明に係る導電性高分子前駆体の特に好ましい形態を表1に示す。

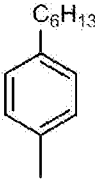
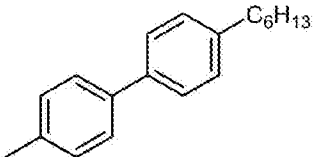
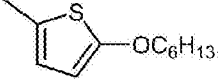
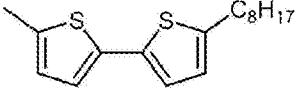
[0239]

[表1-1]

繰り返し単位	m	X	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
M1-1	2	S	-H	-H	-H	-H
M1-2	2	S	-H	-H	-C ₈ H ₁₃	-H
M1-3	2	S	-H	-H	-C ₁₀ H ₂₁	-H
M1-4	2	S	-H	-H	-C ₁₄ H ₂₉	-H
M1-5	2	S	-H	-H	-C ₁₉ H ₃₇	-H
M1-6	2	S	-H	-H	-C ₂₄ H ₄₉	-H
M1-7	2	S	-H	-H		-H
M1-8	3	S	-H	-H		-H
M1-9	2	S	-H	-H		-H
M1-10	2	S	-H	-H		-H
M1-11	2	S	-H	-H	-OCH ₃	-H
M1-12	1	S	-H	-H	-OC ₁₀ H ₂₁	-H
M1-13	2	S	-H	-H	-OC ₁₈ H ₃₇	-H
M1-14	1	S	-H	-H	-(OC ₂ H ₄) ₈ -OC ₂ H ₅	-H
M1-15	2	S	-H	-H		-H
M1-16	2	S	-H	-H		-H

[0240]

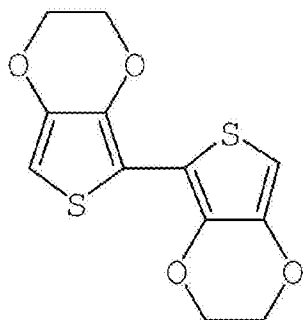
[表1-2]

繰り返し単位	m	X	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅
M1-17	2	S	-H	-H		-H
M1-18	2	S	-H	-H		-H
M1-19	2	S	-H	-H		-H
M1-20	2	S	-H	-H		-H
M1-21	3	S	-H	-H	-Cl	-H
M1-22	2	S	-H	-CH ₃	-C ₁₄ H ₂₉	-H
M1-23	2	S	-H	-H	-CH ₃	-C ₄ H ₉
M1-24	2	S	-H	-C ₁₀ H ₂₁	-C ₁₀ H ₂₁	-H
M1-25	2	S	-H	-CH ₃	-CH ₃	-C ₆ H ₁₃
M1-26	2	S	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅

[0241] 上記のうち、導電性高分子前駆体がM1-1、M1-4、M1-26であることが好ましく、導電性高分子前駆体がM1-1であることが特に好ましい。すなわち、導電性高分子前駆体は、下記式：

[0242]

[化29]



[0243] で示されることが好ましい。

[0244] 導電性高分子の重合度は、その合成方法により得られた重合体から把握することは困難である。しかしながら、重合後に形成された正孔輸送層の溶媒溶解性は大きく低下するため、重合体かどうかの確認については、当該重合体の溶解が可能なテトラヒドロフラン（THF）に正孔輸送層を浸漬させることで、その溶解度により判断できる。具体的には、25 mLのサンプル瓶に化合物（導電性高分子）60 mgをとり、THF 10 mLを添加して、超音波（25 kHz、150 W 超音波工業（株）COLLECTOR CURRENT 1.5 A超音波工業製150）を5分間照射したときに、溶解している化合物が5 mg以下の場合には重合していると判断する。また、重合前後の吸収帯を対比することで導電性高分子の重合を確認することもできる。または、得られた重合体に、光を照射して、600～1100 nmに新たな吸収を確認することによって、導電性高分子の重合を確認することもできる。

[0245] 正孔輸送層に含まれる材料は、増感色素による光吸収を妨げないように、大きいバンドギャップを持つことが好ましい。具体的には2 eV以上のバンドギャップを有することが好ましく、2.5 eV以上のバンドギャップを有することがさらに好ましい。また、正孔輸送層は、増感色素ホールを還元させるために低いイオン化ポテンシャルを有することが好ましい。適用する増感色素に応じてイオン化ポテンシャルの値は異なるが、通常、4.5～5.5 eVであることが好ましく、4.7～5.3 eVであることがより好ましい。

[0246] 本発明に係る正孔輸送層の平均厚みは、半導体層が多孔質体である場合は、当該多孔質体の内部や隙間にも浸透してため測定が容易ではない。

[0247] 上述のように、本形態に係る短絡防止層は、第一電極を追従する形で形成されるため、短絡防止層からの第一電極の突出を防止することができる。その結果、得られる光電変換素子は、逆電子移動や暗電流の発生を防止または低減することにより、高い光電変換効率を示しうる。一方、本形態に係る正孔輸送層は、正孔輸送層内で均一に導電性高分子が形成されている。その結果、製造される光電変換素子は高い耐久性を有しうる。

[0248] ここで、上記2つの方法を組み合わせて適用することについて検討する。図1、図2A、2Bに示されるように、正孔輸送層は、光電変換層だけでなく、短絡防止層にも接触しうる。そして、上述のように、光化学重合によって得られた正孔輸送層の内部には、導電性高分子が均一に存在していることから、正孔輸送層が短絡防止層と接触する面にも高確率で導電性高分子が存在しうる。その結果、仮に短絡防止層から第一電極が突出している場合には、第一電極と導電性高分子が接触することによって、逆電子移動や暗電流が増加し、光電変換効率が低下する可能性が高まるリスクがある（図2A）。このような現象は、従来の電解重合によって正孔輸送層を形成する場合よりも問題となりうる。ところが、電解重合によって正孔輸送層を形成する場合には、導電性高分子は正孔輸送層内に不均一に存在することから、仮に第一電極と正孔輸送層が接触したとしても、正孔輸送層内の導電性高分子と接触する可能性は相対的に低いものであった（例えば、正孔輸送層内の導電性を示さないモノマー等と接触する可能性がある）。したがって、短絡防止層の突出による光電変換効率の低下の問題は、光化学重合によって正孔輸送層を形成する場合により注意が必要な課題であり、製造条件の調整を慎重にする必要があった。

[0249] しかしながら、垂直堆積法により短絡防止層を形成することで、短絡防止層からの第一電極の突出を防止することができるため、上記問題が解決されうる（図2B）。

[0250] そして、後述する実施例においても示されるように、これらの方法を組み合わせる光電変換効率および耐久性の向上効果が、最大限発現されたものと推定している。なお、従来の光電変換素子と対比して、本発明に係る光電変換素子がより光電変換効率に優れ、かつ、より高い耐久性を有する理由については以下のように推定している。すなわち、従来の電界重合では、多孔質の微小部分に生じる部分的な印加電圧の不均一性のために、不均一な製膜を強いられていた。その結果、長期間の光電変換素子の使用による導通経路の寸断によって変換効率の低下を生じていた。これに対し、光化学重合法を用いることで、多孔質半導体全体に均一に導電性高分子相を形成することができ、より高い耐久性を有する光電変換素子を形成できる。また、垂直堆積法による短絡防止層の形成により、均一な塗膜形成において、時としてサンプルばらつきにより生じる逆電子移動の増大確率を抑制するため、高い変換効率が達成できたものと推定している。

[0251] [第二電極を形成する工程]

第二電極は、特に制限されず、公知の方法により形成することができる。例えば、第二電極の材料を蒸着（真空蒸着を含む）、スパッタリング、塗布、スクリーン印刷等の方法が適用されうる。

[0252] (第二電極)

このようにして形成される第二電極は、正孔輸送層と接して配置される。絶縁性の物質でも、正孔輸送層に面している側に導電性物質層が設置されていれば、これも使用することができる。第二電極は、素子の電気抵抗を低減する等の観点から、正孔輸送層との接触が良好であることが好ましい。また、第二電極は、正孔輸送層との仕事関数の差が小さく、化学的に安定であることが好ましい。

[0253] 用いられうる第二電極の材料としては、特に制限されないが、金、銀、銅、アルミニウム、白金、クロム、ロジウム、ルテニウム、マグネシウム、インジウム等の金属薄膜、炭素、カーボンブラック、導電性高分子、導電性の金属酸化物（インジウムスズ複合酸化物、酸化スズにフッ素をドーピングした

もの等)等の有機導電体などが挙げられる。好ましくは金などの金属薄膜である。

[0254] 第二電極の膜厚は、特に制限されないが、10～1000nmであることが好ましい。

[0255] 第二電極の表面抵抗値は、特に制限されず、可能な限り低い値であることが好ましい。具体的には、表面抵抗値は、80Ω/□以下であることが好ましく、20Ω/□以下であることがより好ましい。

[0256] <太陽電池>

本発明の方法によって製造された光電変換素子は、太陽電池に特に好適に使用することができる。

[0257] 本発明に係る光電変換素子は、色素増感型の太陽電池（セル）として用いられうる。すなわち、本発明に係る太陽電池は、例えばインターコネクタにより電氣的に接続された複数の太陽電池セル（本発明に係る光電変換素子）と、それを挟持する一对の保護部材と、一对の保護部材と複数の太陽電池との間の隙間に充填された封止樹脂とを有する。一对の保護部材のうちの一方は、前述の光電変換素子の基体となる。一对の保護部材は両方が透明であってもよいし、一方のみが透明であってもよい。

[0258] 本発明に係る太陽電池の構造の例には、Z型モジュール、W型モジュールが含まれる。Z型モジュールは、対向する一对の保護部材のうち、一方の保護部材に複数の色素を担持した多孔質な半導体層を、他方の基体に複数の正孔輸送層を形成し、これらを貼り合わせた構造を有する。W型モジュールは、保護部材のそれぞれに一つおきに色素を担持した多孔質な半導体層および正孔輸送層の積層体を形成し、セルが互い違いとなるように貼り合わせた構造を有する。

[0259] 本発明に係る太陽電池に、太陽光または太陽光と同等の電磁波を照射すると、半導体に担持された増感色素は照射された光もしくは電磁波を吸収して励起する。励起によって発生した電子は半導体に移動し、次いで導電性支持体および外部負荷を経由して第二電極に移動して、正孔輸送層の正孔輸送性

材料に供給される。一方、半導体に電子を移動させた増感色素は酸化体となっているが、第二電極から正孔輸送層の重合体を經由して電子が供給されることにより、還元されて元の状態に戻り、同時に正孔輸送層の重合体は酸化されて、再び第二電極から供給される電子により還元されうる状態に戻る。このようにして電子が流れ、本発明の光電変換素子を用いた太陽電池を構成することができる。

実施例

[0260] 以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0261] (実施例 1)

第一電極を形成する工程

基板として、厚さ 1.1 mm の耐熱ガラス板を用いた。

[0262] 第一電極の材料としては、塩化スズ (IV) 五水和物 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、分子量：350.60) を用いた。

[0263] はじめに、塩化スズ (IV) 五水和物 0.701 g に対してエタノール 30% 水溶液 10 ml の割合で、塩化スズ (IV) 五水和物を溶解した。当該溶解液にフッ化アンモニウム 0.592 g の飽和水溶液を加え、得られた混合液を約 20 分間超音波処理することにより、塗布液を調製した。

[0264] 次に、耐熱ガラス板の表面を化学洗浄し、乾燥した。次いで、この耐熱ガラス板を反応器内に静置し、ヒータで加熱した。ヒータの加熱温度が 400℃ になったところで、上記塗布液を、ガラス板までの距離を 600 mm とし、口径 0.3 mm のノズルから圧力 0.06 MPa で 25 分間噴霧することで、厚みが 100 nm の第一電極 (FTO 層) を形成した。

[0265] 前記形成された第一電極の表面粗さ (Ra) をサーフコム 1400D (株式会社東京精密製) を用いて測定したところ、21 nm であった。

[0266] 工程 (1) : 短絡防止層を形成する工程

短絡防止材料前駆体として、TC100 (チタンジイソプロポキシビス (アセチルアセトネート)、株式会社マツモト交商製) を用いた。また、短絡

防止層はインクジェット法を利用する方法により形成した。

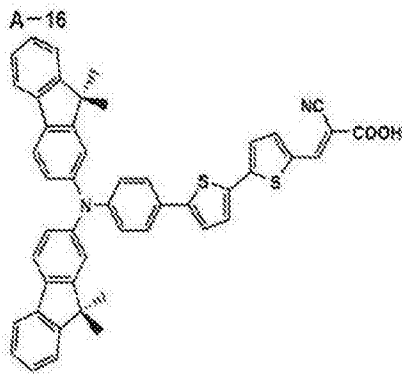
[0267] はじめに、5 g の T C 1 0 0（チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート））を 9 5 g の n - プロパノールに溶解した。

[0268] 得られた溶液を、上記で形成した第一電極（F T O）上に、インクジェット法により塗布した後、5 0 0 °C で 1 0 分間加熱して焼成を行うことにより、酸化チタンの薄層からなる短絡防止層を形成した。なお、インクジェットヘッドの構成としては圧電素子方式を用い、ヘッドを基板の一片に沿って移動させながら、溶液を吐出する（吐出量＝1 滴あたり 1 0 ピコリットル）ことを 1 0 回繰り返した。得られた短絡防止層の厚さは 1 0 0 n m であった。

[0269] 光電変換層を形成する工程

半導体としては、酸化チタン（アナターゼ型、1 次平均粒径（顕微鏡観察平均）1 8 n m）を用いた。また、増感色素としては、下記式で表される A - 1 6（コニカミノルタ製）の化合物を用いた。

[0270] [化30]



[0271] はじめに、短絡防止層上に酸化チタンペースト（エチルセルロースを 1 0 % アセチルアセトン水に分散）をスクリーン印刷法（塗布面積：2 5 m m ²）により塗布した。得られた塗膜を、2 0 0 °C で 1 0 分間、および 5 0 0 °C で 1 5 分間焼成して、厚さが 2 . 5 μ m で空孔率（D）が 6 0 体積% の酸化チタンの多孔質層（多孔質の半導体層）を得た。

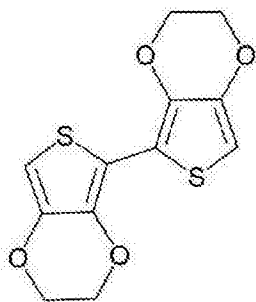
[0272] 次に、増感色素 A - 1 6 を、濃度が 5 × 1 0 ⁻⁴ m o l / L となるようにアセトニトリルおよび t e r t - ブチルアルコールの混合溶媒（体積比 1 : 1）に溶解した。得られた溶液に、上記で得た酸化チタンの多孔質層を形成し

たF T Oガラス基板を室温（25℃）で3時間浸漬して半導体層に増感色素を吸着させて、色素を担持する多孔質の半導体層（光電変換層）を有する半導体電極を得た。なお、この際の半導体層1 m²当たりの増感色素の総担持量は、1 mmolであった。また、用いた増感色素は350～650 nmに吸収帯を示した。

[0273] 工程（2）：正孔輸送層を形成する工程

はじめに、下記化学式で表される導電性高分子前駆体M1-1（2, 2'-ビス[3, 4-(エチレンビスオキシ)チオフェン]）および支持電解質であるLi[(CF₃SO₂)₂N]を、それぞれ濃度が1×10⁻³ (mol/L) および0.1 (mol/L) となるようにアセトニトリルに溶解した。次に、酸化剤である30重量%の過酸化水素水を、過酸化水素が導電性高分子前駆体100質量部に対して1質量部となるように添加して、導電性高分子前駆体を含む溶液を調製した。

[0274] [化31]



[0275] 上記で調製した溶液に半導体電極を浸漬させた後、半導体電極の外側から、キセノンランプから420 nm以下の波長をカットするシャープカットフィルター（HOYA製：S-L42）を通した光を1分間照射して重合を行った。この際、照射光の強度は、22 mW/cm²であった。光照射後、重合前後の吸収帯を対比すると、600～1100 nmに新たな吸収が観察され、導電性高分子前駆体が重合していることを確認した。得られた正孔輸送層を有する半導体電極をアセトニトリルで洗浄した後、乾燥させた。なお、得られた正孔輸送層は、溶媒には不溶の重合膜であった。

[0276] 次いで、導電性高分子のドーパ率向上および酸化チタンから正孔輸送層へ

の逆電子移動防止を目的として、正孔輸送層が形成された半導体電極（半導体電極／正孔輸送層）を、 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ を 15×10^{-3} （mol／L）、tert-ブチルピリジンを 50×10^{-3} （mol／L）の割合で含有するアセトニトリル溶液に10分間浸漬させて、自然乾燥させた。

[0277] 第二電極を形成する工程

真空蒸着法で金を60nm蒸着して、第二電極を形成して、光電変換素子を製造した。

[0278] （実施例2）

工程（1）における短絡防止材料前駆体を含む溶液を吐出する回数を3回に変更して、短絡防止層の厚さを30nmとしたことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0279] （実施例3）

工程（1）における短絡防止材料前駆体を含む溶液を吐出する回数を1回に変更して、短絡防止層の厚さを5nmとしたことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0280] （実施例4）

工程（1）における短絡防止材料前駆体を含む溶液を吐出する回数を40回に変更して、短絡防止層の厚さを400nmとしたことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0281] （実施例5）

工程（1）における焼成温度を200℃に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0282] （実施例6）

工程（1）における焼成温度を400℃に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0283] （実施例7）

工程（1）における焼成温度を600℃に変更したことを除いては、実施例1と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0284] (実施例 8)

工程 (1) において、第一電極 (FTO) 上に、スプレー法により塗布したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0285] なお、上記スプレー法は以下の方法により行った。すなわち、スプレーノズルとして、二流体スプレーノズル AM25S (アトマックス社製) を使用し、霧化および噴出用気体としては、霧化圧力 30 kPa の窒素ガスを使用した。また、ノズル先端と第一電極との距離は 80 mm とした。短絡防止材料前駆体液を含む溶液が入った容器とノズルとをつなぐ流路に口径 0.4 mm のオリフィスを設け、容器に 1 kPa の吐出圧を印加することで、ノズルからの溶液の吐出量を調整した。このときの吐出量は 11.3 mL/min であった。スプレーノズルを速度 400 mm/s、ピッチ 15 mm でスキャンして、第一電極表面に前記溶液を塗布した。次いで、500℃で10分間加熱し、厚さ 100 nm の酸化チタンの薄層からなる短絡防止層を形成した。

[0286] (実施例 9)

第一電極を形成する工程において、第一電極の材料 (塩化スズ (IV) 五水和物) を溶解するためのエタノール 30% 水溶液の量を 8 mL に変更して第一電極を形成したことを除いては、実施例 1 と同様に光電変換素子を製造した。なお、形成された第一電極の表面粗さ (Ra) は、実施例 1 と同様の方法で測定したところ、36 nm であった。

[0287] (実施例 10)

第一電極を形成する工程において、第一電極の材料 (塩化スズ (IV) 五水和物) を溶解するためのエタノール 30% 水溶液の量を 5 mL に変更して第一電極を形成したことを除いては、実施例 1 と同様に光電変換素子を製造した。なお、形成された第一電極の表面粗さ (Ra) は、実施例 1 と同様の方法で測定したところ、69 nm であった。

[0288] (比較例 1)

工程 (1) において、短絡防止層を、スピンコート法を利用した方法によ

り形成し、工程（２）において、正孔輸送層を、光電解重合により形成したことを除いては、実施例１と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0289] なお、上記スピコートを利用した短絡防止層の形成は以下のように行った。

[0290] はじめに、１．２ｍＬのＴＣ１００（チタンジイソプロポキシビス（アセチルアセトネート）、株式会社マツモト交商製）、０．８ｍＬのアセチルアセトン、および１８ｍＬのエタノールを混合した。得られた溶液をスピコート法により滴下して第一電極（ＦＴＯ）上に塗布した後、５００℃で１０分間加熱して焼成を行うことにより、酸化チタンの薄層からなる短絡防止層を形成した。得られた短絡防止層の厚さは１００ｎｍであった。

[0291] また、光電解重合による正孔輸送層の形成は以下のように行った。はじめに、実施例１で使用した導電性高分子前駆体および支持電解質であるＬｉ〔（ＣＦ₃ＳＯ₂）₂N〕を、それぞれ濃度が１×１０⁻³（ｍｏｌ／Ｌ）および０．１（ｍｏｌ／Ｌ）となるようにアセトニトリルに溶解し、導電性高分子前駆体を含む溶液を調製した。

[0292] 上記で調製した溶液に半導体電極を浸漬させた。その後、作用極を前記半導体電極、対極を白金線、参照電極をＡｇ／Ａｇ⁺（ＡｇＮＯ₃：０．０１Ｍ）、保持電圧を－０．１６Ｖとし、半導体層の外側（半導体層方向）から、電圧を保持した状態で、キセノンランプから４２０ｎｍ以下の波長をカットするシャープカットフィルター（ＨＯＹＡ製：Ｓ－Ｌ４２）を通した光を３０分間照射して重合を行った。光照射後、重合前後の吸収帯を対比すると、６００～１１００ｎｍに新たな吸収が観察され、導電性高分子前駆体が重合していることを確認した。得られた正孔輸送層を有する半導体電極をアセトニトリルで洗浄した後、乾燥させた。なお、得られた正孔輸送層は、溶媒には不溶の重合膜であった。

[0293] （比較例２）

短絡防止層を比較例１と同様の方法で形成したことを除いては、実施例１と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0294] (比較例 3)

正孔輸送層を比較例 1 と同様の方法で形成したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で光電変換素子を製造した。

[0295] 上記実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 3 で製造した光電変換素子について、下記表 2 に示す。

[0296] [表2]

	基板	短絡防止層			正孔輸送層
	表面粗さ (nm)	製造方法	焼成温度 (℃)	膜厚 (nm)	製造方法
実施例 1	21	インクジェット法	500	100	光化学重合
実施例 2	21	インクジェット法	500	30	光化学重合
実施例 3	21	インクジェット法	500	5	光化学重合
実施例 4	21	インクジェット法	500	400	光化学重合
実施例 5	21	インクジェット法	200	100	光化学重合
実施例 6	21	インクジェット法	400	100	光化学重合
実施例 7	21	インクジェット法	600	100	光化学重合
実施例 8	21	スプレー法	500	100	光化学重合
実施例 9	36	インクジェット法	500	100	光化学重合
実施例 10	69	インクジェット法	500	100	光化学重合
比較例 1	21	スピコート法	500	100	光電解重合
比較例 2	21	スピコート法	500	100	光化学重合
比較例 3	21	インクジェット法	500	100	光電解重合

[0297] [光電変換素子の性能評価]

実施例 1 ～ 10 および比較例 1 ～ 3 で製造した光電変換素子についての性能評価を行った。

[0298] <初期の光電変換効率の測定>

ソーラーシミュレータ（英弘精機製）を用いて、光電変換素子に、キセノンランプから AM フィルター（AM-1.5）を通して強度 100 mW/cm² の擬似太陽光を照射した。そして、I-V テスターを用いて、光電変換素子の室温（25℃）での電流-電圧特性を測定し、短絡電流密度（J_{sc}）、開放電圧（V_{oc}）、および形状因子（F.F.）を測定した。これらの値に基づき、下記式 1 から光電変換効率 η_1 （%）を算出した。

[0299]

[数1]

[式1]

$$\eta_1 = \{ (V_{oc} \times J_{sc} \times F.F.) / P \} \times 100$$

P: 入射光強度 [mW/cm^{-2}]

V_{oc} : 開放電圧 [V]

J_{sc} : 短絡電流密度 [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$]

F.F.: 形状因子

[0300] <光劣化後の光電変換効率の測定>

開回路状態で、キセノンランプからAMフィルター（AM-1.5）を通して強度 $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の擬似太陽光を光電変換素子に6時間照射した。次いで、上記「初期の光電変換効率の測定」と同様の方法で、短絡電流密度（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、および形状因子（F.F.）を測定し、光電変換効率 η_2 （%）を算出した。

[0301] そして、上記で測定した初期の光電変換効率 η_1 に対する光劣化後の光電変換効率 η_2 の比率（光劣化前後の効率比） η_2/η_1 を求めた。

[0302] <暗電流密度の測定>

光を完全に遮断した状態で強制的に逆電圧を印加して、漏れ電流性を評価する為、I-Vテスターを用い、素子面積Sの光電変換素子に-0.5Vの電圧を印加した際の電流値Iを測定した。前記電流値Iおよび素子面積Sの値から、下記式2から暗電流密度Jを算出した。

[0303] [数2]

[式2]

$$J = I/S$$

[0304] 上記性能評価において、得られた結果を下記表3に示す。

[0305]

[表3]

	短絡電流 (mA・cm ⁻²)	開放電圧 (mV)	形状因子	初期の 光電変換効率(%)	光劣化後の 光電変換効率(%)	光劣化前後 の効率比	暗電流密度 μA・cm ⁻²
実施例 1	9.33	852	0.65	5.17	4.08	78.96	-3.4
実施例 2	9.49	873	0.65	5.39	4.31	80.04	-6.3
実施例 3	9.21	778	0.65	4.66	3.21	68.92	-76.0
実施例 4	7.93	899	0.67	4.78	3.76	78.72	-0.5
実施例 5	7.43	879	0.63	4.11	3.09	75.10	-0.9
実施例 6	9.04	941	0.63	5.36	4.13	77.06	-4.3
実施例 7	8.79	903	0.63	5.00	3.99	79.79	-3.9
実施例 8	8.32	832	0.63	4.36	3.28	75.21	-23.7
実施例 9	8.81	863	0.61	4.64	3.64	78.48	-18.9
実施例 10	8.53	831	0.60	4.25	3.37	79.24	-43.1
比較例 1	8.24	847	0.58	4.05	1.02	25.20	-207
比較例 2	8.62	811	0.60	4.19	2.65	63.18	-507
比較例 3	8.76	859	0.61	4.59	1.17	25.49	-5.3

[0306] 表3の結果から、スピコート法を利用した方法により短絡防止層を形成し、かつ、光電解重合により正孔輸送層を形成した比較例1では、初期の光電変換効率がやや低く、耐久性は低い値であった。また、暗電流密度は低い値であった。比較例1において、正孔輸送層の形成方法を光電界重合から光

化学重合に変更した比較例 2 では、優位に耐久性が向上したことが分かる。一方、暗電流密度については比較例 1 よりもさらに低い値となっている。このことから、光化学重合によって得られた正孔輸送層の内部には、導電性高分子が均一に存在しており、正孔輸送層が短絡防止層と接触する面にも高確率で導電性高分子が存在することが理解される。さらに、比較例 1 において、短絡防止層の形成方法を、スピンコート法を利用した方法からインクジェット法を利用した方法に変更した比較例 3 では、短絡防止層が第一電極を好適に被覆していると考えられることから、優位に初期の光電変換効率が向上し、また、暗電流密度の値も優位に低下したことが分かる。

[0307] そして、これら比較例 1～3 と対比して、実施例 1～10 の光電変換素子（特に、実施例 1 の光電変換素子）は、垂直堆積法による短絡防止層の形成、および光化学重合による正孔輸送層の形成を組み合わせることによって、顕著に優れた光電変換効率（初期の光電変換効率および暗電流密度）および高い耐久性を有していることが分かる。より詳細には、実施例 1 の光電変換素子は、比較例 2 と対比してより優れた耐久性を示しており、また、比較例 3 と対比してより優れた初期の光電変換効率および暗電流の発生防止効果を示している。

[0308] 本出願は、2013 年 1 月 11 日に出願された日本特許出願番号 2013-003976 号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

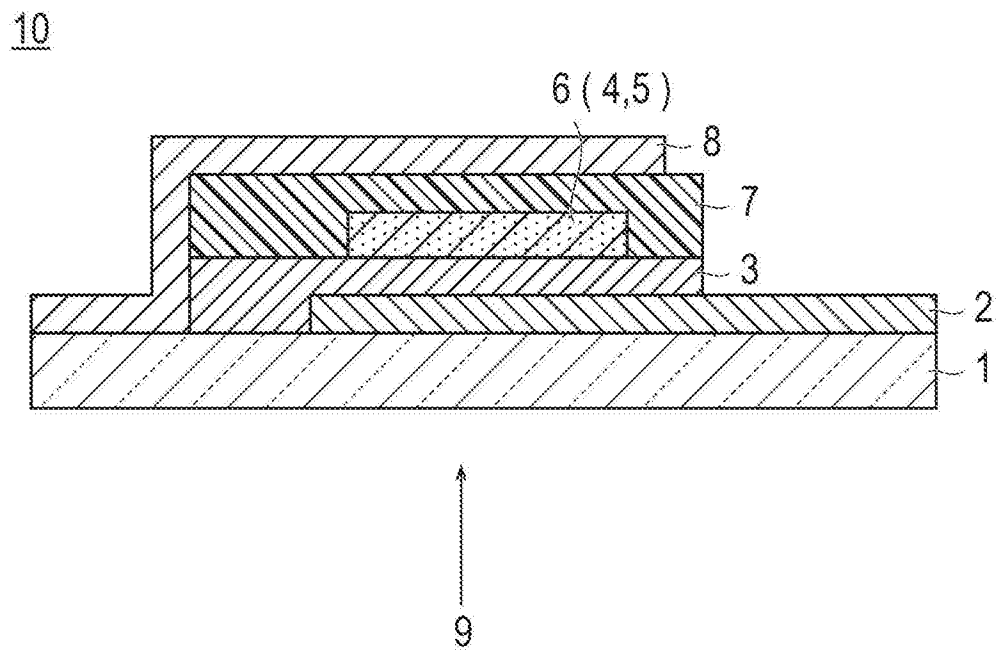
- [0309]
- 1 基板、
 - 2 第一電極、
 - 3 短絡防止層、
 - 4 増感色素、
 - 5 半導体、
 - 6 光電変換層、
 - 7 正孔輸送層、

- 8 第二電極、
- 9 太陽光、
- 10、10' 光電変換素子、
- 11 正孔輸送層を構成する材料。

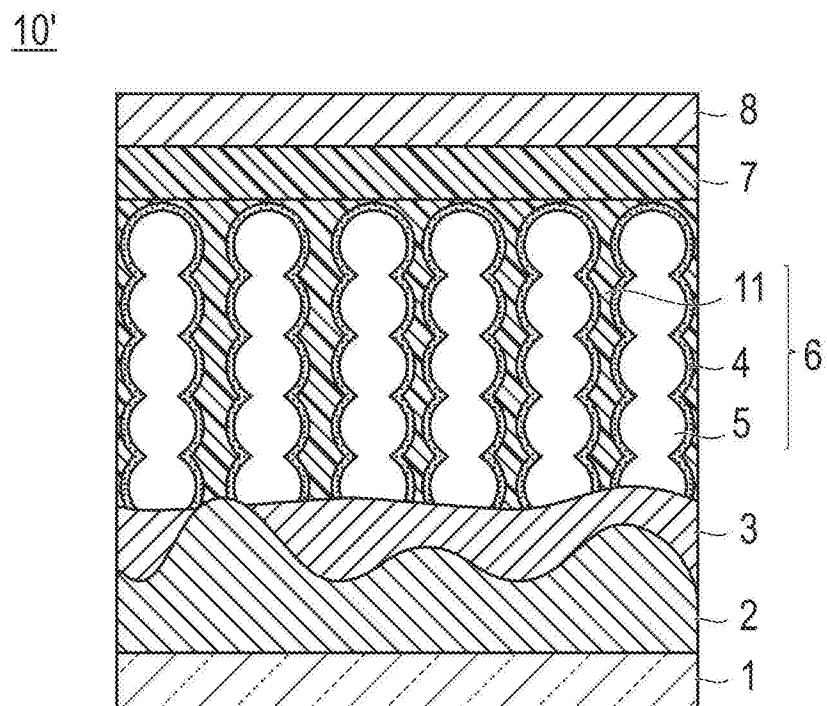
請求の範囲

- [請求項1] 基板、第一電極、短絡防止層、半導体および増感色素を含有する光電変換層、導電性高分子を含有する正孔輸送層、並びに第二電極をこの順に有する光電変換素子の製造方法であって、
- 垂直堆積法により前記短絡防止層を形成する工程（１）と、
- 導電性高分子前駆体を前記光電変換層と接触させ、酸化剤存在下で前記増感色素に光を照射して前記導電性高分子前駆体を重合することにより前記正孔輸送層を形成する工程（２）と、
- を含む、製造方法。
- [請求項2] 前記工程（１）が、塗布液をインクジェット法により塗布して塗膜を形成する工程と、得られた塗膜を焼成する工程と、を含む、請求項１に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記焼成が、 $200 \sim 700^{\circ}\text{C}$ で行われる、請求項２に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記短絡防止層の膜厚が $10 \sim 200 \text{ nm}$ である、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記第一電極の表面粗さ（ R_a ）が、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ である、請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記増感色素が、カルボキシ基を有する、請求項１～５のいずれか１項に記載の製造方法。

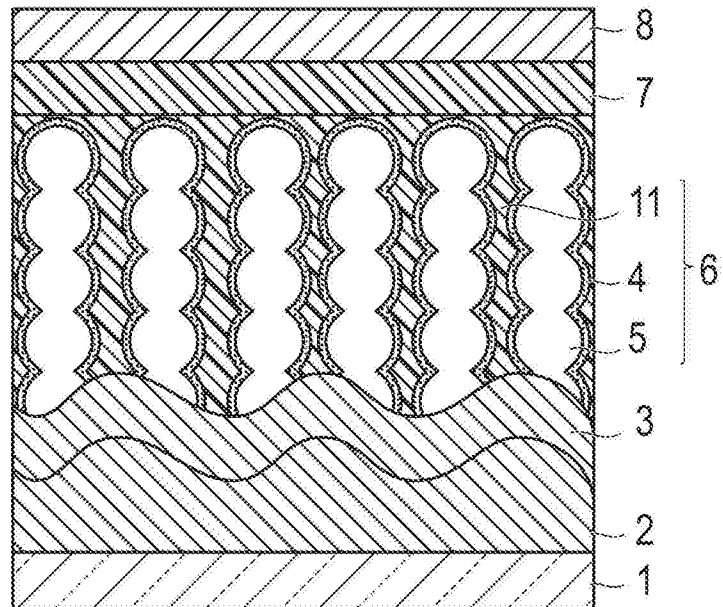
[図1]



[図2A]



[図2B]

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050218

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01) i, H01L31/04(2014.01) 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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
Y	JP 2005-222753 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 18 August 2005 (18.08.2005), claims; paragraphs [0014] to [0024], [0040] & US 2007/0096066 A1 & EP 1634922 A1 & EP 1918325 A1 & EP 1918326 A1 & EP 2014718 A1 & WO 2004/113441 A1 & DE 602004023774 D & DE 602004025060 D & DE 602004029032 D	1-6
Y	JP 2004-63758 A (FDK Corp.), 26 February 2004 (26.02.2004), claims; paragraphs [0015] to [0022] (Family: none)	1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 January, 2014 (29.01.14)

Date of mailing of the international search report
10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/050218

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2007/007735 A1 (Osaka University), 18 January 2007 (18.01.2007), claims; paragraphs [0041] to [0045] (Family: none)	1-6
Y	JP 2010-177109 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraphs [0070] to [0072] (Family: none)	1-6
Y	JP 2010-205753 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraphs [0029] to [0030] (Family: none)	1-6
Y	JP 2011-76869 A (TDK Corp.), 14 April 2011 (14.04.2011), claims; paragraph [0057] & US 2011/0073177 A1 & EP 2306478 A2	1-6
Y	JP 2007-42494 A (Fujikura Ltd.), 15 February 2007 (15.02.2007), claims (Family: none)	5
Y	JP 2007-134328 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 31 May 2007 (31.05.2007), claims & US 2007/0107775 A1 & EP 1786047 A1 & DE 602006006958 D	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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
Y	JP 2005-222753 A（信越ポリマー株式会社）2005.08.18, 【特許請求の範囲】、【0014】－【0024】、【0040】 & US 2007/0096066 A1 & EP 1634922 A1 & EP 1918325 A1 & EP 1918326 A1 & EP 2014718 A1 & WO 2004/113441 A1 & DE 602004023774 D & DE 602004025060 D & DE 602004029032 D	1-6
Y	JP 2004-63758 A（FDK株式会社）2004.02.26, 【特許請求の範囲】、【0015】－【0022】（ファミリーなし）	1-6

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

2 9 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2007/007735 A1 (国立大学法人大阪大学) 2007. 01. 18, 請求の範囲、 [0041]-[0045] (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2010-177109 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 08. 12, 【特許請求の範囲】、 【0070】 - 【0072】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2010-205753 A (株式会社豊田中央研究所) 2010. 09. 16, 【特許請求の範囲】、 【0029】 - 【0030】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 2011-76869 A (TDK株式会社) 2011. 04. 14, 【特許請求の範囲】、【00 57】 & US 2011/0073177 A1 & EP 2306478 A2	1-6
Y	JP 2007-42494 A (株式会社フジクラ) 2007. 02. 15, 【特許請求の範囲】 (フ ァミリーなし)	5
Y	JP 2007-134328 A (三星エスディアイ株式会社) 2007. 05. 31, 【特許請求の範 囲】 & US 2007/0107775 A1 & EP 1786047 A1 & DE 602006006958 D	5