(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
2011 年 10 月 20 日(20.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/129250 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/058760

(22) 国際出願日: 2011 年 4 月 7 日(07.04.2011)

(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 2010-092686 2010 年 4 月 13 日(13.04.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田顯一 (OKADA Kenichi) [JP/JP]; 〒2858550 千葉県佐倉市六崎１４４０番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 青木博昭, 外 (AOKI Hiroaki et al.); 〒3300802 埼玉県さいたま市大宮区宮町３－１１－３栗原ビル３階 Saitama (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

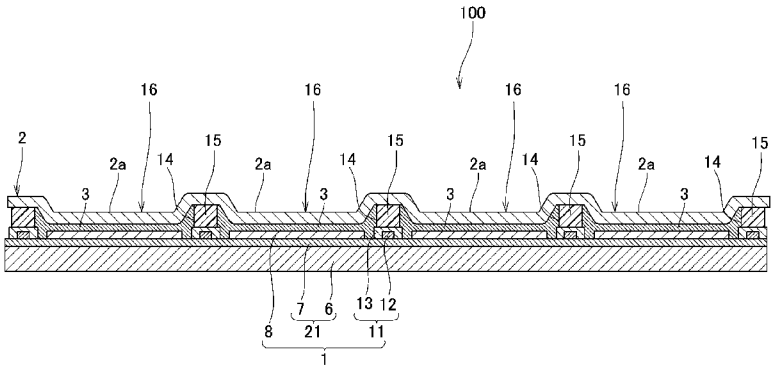
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) 発明の名称 : 色素増感太陽電池モジュール及びその製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: A dye-sensitized solar cell module includes a pair of electrodes facing each other, barrier ribs for linking the pair of electrodes and forming a plurality of cell spaces in conjunction with the pair of electrodes, and an electrolyte filled in the cell spaces. In the dye-sensitized solar cell module, one of the pair of electrodes has oxide semiconductor portions facing the respective cell spaces and supporting a photosensitizing dye. At least one of the pair of electrodes is formed by at least two or more layers, the thickest layer of which is a metal substrate having a thickness of 100 μm or less or a resin film having a thickness of 500 μm or less. The electrode including the metal substrate or the resin film has a bending portion that bends so as to protrude toward the opposing electrode.

(57) 要約: 本発明は、互いに対向する一対の電極と、一対の電極を連結し、一対の電極とともに複数のセル空間を形成する隔壁と、セル空間に充填される電解質とを備え、一対の電極の一方の電極が、複数のセル空間の各々に面し且つ光増感色素を担持した酸化物半導体部と、一対の電極の少なくとも一方の電極が少なくとも２層以上からなり、最も厚い層が厚さ１００μm以下の金属基板又は厚さ５００μm以下の樹脂フィルムであり、金属基板又は樹脂フィルムを含む電極が、対向する電極に向かって凸となるように撓む撓み部を有する色素増感太陽電池モジュールである。

WO 2011/129250 A1

明　細　書

発明の名称 ： 色素増感太陽電池モジュール及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池モジュール及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子として、安価で、高い光電変換効率が得られることから色素増感太陽電池モジュールが注目されており、色素増感太陽電池モジュールに関して種々の開発が行われている。

[0003] 色素増感太陽電池モジュールは一般に、作用極と、対極と、作用極に担持される光増感色素と、作用極及び対極間の空間を複数のセル空間に仕切る隔壁と、各セル空間に配置される電解質とを備えている。

[0004] このような色素増感太陽電池モジュールとして、例えば作用極と対極とを、それらの間に、隔壁をなす封止材及び電解質を挟んだ状態で大気圧以下で且つ上記電解質の蒸気圧以下の気圧下で重ね合わせて上記封止材により接着してなるものが知られている（下記特許文献１）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００９－９９４７６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上記特許文献１に記載の色素増感太陽電池モジュールによれば、一般的には以下の効果が期待される。即ち、作用極と対極との間のセル空間が減圧されているため、作用極と対極とがそれぞれ対向する電極に向かって凸となるように撓む。このため、作用極と対極との間の距離が縮み、極間距離が短くなることにより光電変換効率が向上する。

[0007] しかし、上述した特許文献１に記載の色素増感太陽電池モジュールは、以下に示す課題を有していた。

[0008] 即ち、上記特許文献１に記載の色素増感太陽電池モジュールには、光電変換効率が時間の経過に伴い大きく低下する、即ち光電変換効率の低下速度が大きくなる、という課題があった。このことは、作用極と対極との間に複数のセル空間が存在する色素増感太陽電池モジュールにおいて特に深刻な問題となる。即ち、特に、複数のセルが直列に接続されている場合には、１つのセルにおける光電変換効率の低下速度の増大という問題が、モジュール全体として使用できなくなることにつながるおそれがあり、色素増感太陽電池モジュールに対する信頼性が損なわれるおそれがある。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、信頼性の高い色素増感太陽電池モジュール及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は上記課題が生じる原因について検討した。その結果、上記特許文献１の色素増感太陽電池モジュールでは、作用極及び対極として、１ｍｍ以上の厚さのものが使用されており、このことが、上記課題が生じる原因ではないかと本発明者は考えた。即ち、作用極及び対極の厚さが大きいと、作用極及び対極が撓んだ場合、撓んだ電極において元の形に戻る方向に力が働くスプリングバックという現象が生じる。このため、対極及び作用極において、常に極間距離が大きくなる方向に力が働き、結果として作用極と対極とが離れて電解質が気化してしまったり、極間距離が大きくなる方向の力により、封止等が破壊されて電解質が漏れたりする。また、電解質が気化しなくても、封止等が破壊されなくても、極間距離が大きくなることにより、抵抗が増大し、光電変換効率が低下してしまう。こうして、光電変換効率の低下速度が大きくなるのではないかと本発明者は考えた。そこで、本発明者は更に鋭意研究を重ねた結果、対向する一対の電極の少なくとも一方の電極が少なくとも２層以上からなり、最も厚い層が所定の厚さの金属基板又は樹脂フィルムである場合に上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち本発明は、互いに対向する一対の電極と、前記一対の電極を連結し、

前記一対の電極とともに複数のセル空間を形成する隔壁と、前記セル空間に充填される電解質とを備え、前記一対の電極のうちの一方の電極が、前記複数のセル空間の各々に面し且つ光増感色素を担持した酸化物半導体部を有し、前記一対の電極の少なくとも一方の電極が少なくとも２層以上からなり、最も厚い層が厚さ１００μｍ以下の金属基板又は厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルムであり、前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極が、対向する電極に向かって凸となるように撓む撓み部を有する色素増感太陽電池モジュールである。

[0012] この色素増感太陽電池モジュールでは、厚さ１００μｍ以下の金属基板又は厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルムを、少なくとも２層以上の層のうち最も厚い層として含む電極が、対向する電極に向かって凸となるように撓む撓み部を有しており、この撓み部において、スプリングバックが顕著に生じにくくなる。このため、この色素増感太陽電池モジュールによれば、上記撓み部を有する電極の撓み部において、一対の電極間の距離が大きくなる方向にスプリングバック現象による過大な力がかかりにくくなる。また極間距離が大きくなる方向の力により封止が破壊されて電解質が漏れることも十分に抑制される。さらに上記金属基板又は樹脂フィルムを有する電極は可撓性をも有するため、電位異常などによりセル空間の内圧が上昇しても、その可撓性を有する電極が撓むことが可能となり、可撓性を有する電極によって、隔壁と電極との界面に生じる応力を緩和することができる。その結果、光電変換効率の低下速度を十分に小さくすることができる。また、上記金属基板又は上記樹脂フィルムには一対の電極間の距離が大きくなる方向にスプリングバック現象による過大な力がかかりにくくなるため、極間距離が大きくなりにくい。このため、抵抗の増大が十分に抑制され、光電変換効率の低下を十分に抑制することができる。従って、本発明によれば、信頼性の高い色素増感太陽電池モジュールが実現される。

[0013] 上記色素増感太陽電池モジュールにおいては、前記セル空間と前記隔壁と前記一対の電極とによって形成される複数のセルの少なくとも２つのセルが

並列に接続されていることが好ましい。

[0014] この場合、並列に接続されているセルの一部において、光電変換効率の低下速度が大きくなっても、残りのセルにおいて光電変換効率の低下速度が十分に小さければ、色素増感太陽電池モジュール全体として問題なく継続して使用できる。このため、複数のセルの全てが直列に接続される場合に比べて、色素増感太陽電池モジュールの信頼性をより高めることができる。

[0015] 上記色素増感太陽電池モジュールにおいては、前記一対の電極の少なくとも一方の電極が、集電配線を含む配線部を有し、前記配線部が前記隔壁と重なるように設けられていることが好ましい。

[0016] この場合、集電配線を含む配線部は発電を生じさせるものではない。このため、集電配線を含む配線部が隔壁と重なるように設けられると、酸化物半導体部の受光面積を増加させることが可能となり、開口率をより増加させることができる。

[0017] 上記色素増感太陽電池モジュールにおいては、前記一対の電極のうち一方の電極が前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含み、他方の電極が前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含まず、前記他方の電極が前記複数の酸化物半導体部を有することが好ましい。

[0018] この場合、他方の電極の可撓性が一方の電極よりも小さくなる。このため、他方の電極が酸化物半導体部を有していても、酸化物半導体部に撓みによるクラック等が生じる心配がなくなる。

[0019] 上記色素増感太陽電池モジュールにおいては、前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極が、金属基板又は前記樹脂フィルム上に、前記複数のセル空間と接触するように設けられる連続した導電部を有することが好ましい。

[0020] この場合、隣接するセル同士を並列に接続するためにリード線等で接続する必要がなくなる。また前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極は、スプリングバック現象が顕著に生じにくくなっている。このため、隣接するセル同士が並列に接続される場合に、前記金属基板又は前記樹脂フィルムを

含む電極において、スプリングバック現象により、並列に接続されたすべてのセルに影響が出て光電変換効率が低下することがより十分に抑制される。

[0021] また本発明は、一対の電極を準備する準備工程と、前記一対の電極の少なくとも一方に隔壁形成部を固定する隔壁形成部固定工程と、前記一対の電極を、前記隔壁形成部を介して減圧下に貼り合せ、前記一対の電極の間に、前記一対の電極と共に複数のセル空間を形成する隔壁を形成する貼合せ工程とを含み、前記一対の電極のうち一方の電極が前記複数のセル空間の各々に面する複数の酸化物半導体部を有し、前記準備工程と前記隔壁形成部固定工程との間に、前記酸化物半導体部に光増感色素を担持させる色素担持工程を含み、前記一対の電極の少なくとも一方の電極が少なくとも２層以上からなり、最も厚い層が厚さ１００μｍ以下の金属基板又は厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルムであり、前記貼合せ工程において、前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極に、対向する電極に向かって凸となるように撓む撓み部が形成されるように前記一対の電極を貼り合せる色素増感太陽電池モジュールの製造方法である。

[0022] この色素増感太陽電池モジュールの製造方法によれば、信頼性の高い色素増感太陽電池モジュールを製造することが可能となる。

[0023] また上記色素増感太陽電池モジュールの製造方法においては、前記一対の電極のうちの少なくとも一方の電極が、集電配線を含む配線部を有し、前記隔壁が熱可塑性樹脂を含み、前記貼合せ工程において、前記隔壁を、前記配線部に重なるように形成することが好ましい。

[0024] この場合、開口率をより増加させることができる色素増感太陽電池モジュールを製造することができる。

[0025] 前記金属基板の厚さは５～４０μｍであることが好ましい。この場合、光電変換効率の低下速度を効果的に小さくすることができる。従って、より信頼性の高い色素増感太陽電池モジュールを得ることが可能となる。

[0026] さらに前記金属基板は、チタン、ニッケル、ステンレス及び白金からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属で構成され、前記電解質がヨウ素を含

むことが好ましい。

[0027] 上記金属は、特にヨウ素に対して耐食性を有することから、電解質がヨウ素を含むものである場合に特に好適である。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、信頼性の高い色素増感太陽電池モジュール及びその製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の色素増感太陽電池モジュールの一実施形態を示す断面図である。

[図2]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法に用いる一対の電極のうちの一方の電極を示す断面図である。

[図3]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法に用いる一対の電極のうちの他方の電極を示す断面図である。

[図4]図３の部分拡大断面図である。

[図5]図２の電極を示す平面図である。

[図6]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図7]図３の電極を示す平面図である。

[図8]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図9]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法において一対の電極を貼り合せる際に用いる貼合せ装置の一例を示す断面図である。

[図10]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図11]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図12]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図13]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図14]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一工程を示す断面図である。

[図15]図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法に用いる一対の電極のうちの他方の電極の他の例を示す部分断面図である。

発明を実施するための形態

[0030] 以下、本発明の実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。なお、全図中、同一又は同等の構成要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

[0031] 図１は、本発明に係る色素増感太陽電池モジュールの好適な実施形態を示す断面図である。図１に示すように、色素増感太陽電池モジュール１００は、作用極１と、作用極１に対向して配置される対極２とを備えている。作用極１は、透明導電電極２１と、透明導電電極２１の表面上に設けられる複数の多孔質酸化物半導体層８と、複数の多孔質酸化物半導体層８を囲むように配置される格子状の配線部１１とを備えている。複数の多孔質酸化物半導体層８は、透明導電膜７上に互いに離間して配置されている。複数の多孔質酸化物半導体層８の各々には光増感色素が担持されている。

[0032] 透明導電電極２１は、透明基板６と、透明基板６の対極２側に設けられる１枚の連続した透明導電膜７とを有している。配線部１１は、透明導電膜７に接触して設けられる集電配線１２と、集電配線１２を被覆する配線保護層１３とを有している。 作用極１と対極２との間には、作用極１及び対極２とともに複数のセル空間１４を形成する格子状の隔壁１５が設けられている。隔壁１５は、作用極１と対極２とを連結しており、集電配線１２を含む配線部１１と重なるように配置されている。ここで、隔壁１５は絶縁性であり、各セル空間１４と対極２と作用極１とによって形成される複数のセル１６は互いに並列に接続されている。そして、隔壁１５に形成された複数のセル空間１４の各々には電解質３が充填されている。なお、上記透明導電膜７は

、複数のセル空間１４のすべてに面している。

[0033] 対極２は、金属基板９と、その上に設けられ電解質３と接触する位置に設けられる触媒膜１０とで構成されている（図４参照）。金属基板９は、触媒膜１０に対し電解質３と反対側に配置されている。ここで、金属基板９の厚さＴ１は触媒膜１０の厚さより大きくなっている。即ち、金属基板９は、対極２を構成する層の中で最も厚い層である。具体的には、金属基板９は、触媒膜１０の厚さより大きく且つ１００μｍ以下の厚さＴ１を有している。そして、対極２は、対向する作用極１に向かって凸となるように撓む撓み部２ａを有している。撓み部２ａは、複数のセル空間１４に対応する位置に形成されている。

[0034] この色素増感太陽電池モジュール１００では、対極２を構成する金属基板９及び触媒膜１０のうち最も厚い層である金属基板９が、１００μｍ以下の厚さを有する。このため、対極２の撓み部２ａにおいて、スプリングバックが顕著に生じにくくなっている。また作用極１は撓み部を有しないため、スプリングバック現象を生じることはほとんどない。このため、この色素増感太陽電池モジュール１００によれば、対極２において、対極２と作用極１との間の距離が大きくなる方向にスプリングバック現象による過大な力がかかりにくくなる。また極間距離が大きくなる方向の力により封止が破壊されて電解質３が漏れることも十分に抑制される。また、上記金属基板９を有する対極２は可撓性をも有するため、電位異常などによりセル空間１４の内圧が上昇しても、対極２の撓み部２ａが撓むことが可能となり、対極２によって、隔壁１５と対極２又は作用極１との界面に生じる応力を緩和することができる。その結果、光電変換効率の低下速度を十分に小さくすることができる。また、金属基板９には作用極１及び対極２間の距離が大きくなる方向にスプリングバック現象による過大な力がかかりにくくなるため、極間距離が大きくなりにくい。このため、抵抗の増大が十分に抑制され、光電変換効率の低下を十分に抑制することができる。従って、信頼性の高い色素増感太陽電池モジュール１００が実現可能となる。

[0035] さらに色素増感太陽電池モジュール１００では、集電配線１２を含む配線部１１は発電を生じさせるものではない。その点、本実施形態の色素増感太陽電池モジュール１００では、集電配線１２を含む配線部１１が隔壁１５と重なるように設けられているので、多孔質酸化物半導体層８の受光面積を増加させることが可能となり、開口率をより増加させることができる。

[0036] また色素増感太陽電池モジュール１００においては、セル空間１４と隔壁１５と対極２と作用極１とによって形成される複数のセル１６が並列に接続されている。このため、並列に接続されているセル１６の一部において、光電変換効率の低下速度が大きくなっても、残りのセル１６において光電変換効率の低下速度が十分に小さければ、色素増感太陽電池モジュール１００全体として問題なく継続して使用することが可能となる。このため、複数のセル１６の全てが直列に接続される場合に比べて、色素増感太陽電池モジュール１００の信頼性をより高めることができる。

[0037] さらに色素増感太陽電池モジュール１００においては、複数のセル空間１４を覆うように設けられる触媒膜１０が１枚の連続したものとなっている。一般的には、この場合にスプリングバック現象が生じると、並列に接続された複数のセル空間１４の全てにおいて光電変換効率の低下速度が低下するおそれがある。その点、色素増感太陽電池モジュール１００においては、触媒１０を含む対極２が、厚さ１００μｍ以下の金属基板９を有しており、スプリングバック現象が生じにくくなっている。このため、複数のセル空間１４の全てにおいて光電変換効率の低下速度が低下する可能性を十分に低くすることができる。また隣接するセル１６同士を並列に接続するためにリード線等で接続する必要もなくなる。

[0038] 次に、上述した色素増感太陽電池モジュール１００の製造方法について説明する。

[0039] ［準備工程］

まず作用極１及び対極２を以下のようにして準備する。

[0040] （作用極）

まず透明導電電極２１を作製する。透明導電電極２１は、透明基板６の上に、１枚の連続した透明導電膜７を形成することにより得ることができる（図２）。透明導電膜７の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解法（ＳＰＤ：Spray Pyrolysis Deposition）及びＣＶＤ法などが用いられる。これらのうちスプレー熱分解法が装置コストの点から好ましい。

[0041] 透明基板６を構成する材料は、例えば透明な材料であればよく、このような透明な材料としては、例えばホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、白板ガラス、石英ガラスなどのガラス、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（ＰＥＮ）、ポリカーボネート（ＰＣ）、ポリエーテルスルフォン（ＰＥＳ）などの樹脂フィルムが挙げられる。透明基板６の厚さは、色素増感太陽電池モジュール１００のサイズに応じて適宜決定され、特に限定されるものではないが、例えば５０μｍ～１００００μｍの範囲にすればよい。ここで、作用極１のうち最も厚い層は通常、透明基板６である。透明基板６は、厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルムを含まないことが好ましい。言い換えると、透明基板６は、ガラスで構成されるか、透明基板６が厚さ５００μｍを超える樹脂フィルムで構成されることが好ましい。この場合、作用極１の可撓性は対極２よりも小さくなる。このため、作用極１が多孔質酸化物半導体層８を有していても、多孔質酸化物半導体層８に撓みによるクラック等が生じる心配がなくなる。またこの場合、作用極１は撓み部を有しない。

[0042] 透明導電膜７を構成する材料としては、例えばスズ添加酸化インジウム（Indium－Tin－Oxide：ＩＴＯ）、酸化スズ（SnO_2）、フッ素添加酸化スズ（Fluorine－doped－Tin－Oxide：ＦＴＯ）などの導電性金属酸化物が挙げられる。透明導電膜７は、単層でも、異なる導電性金属酸化物で構成される複数の層の積層体で構成されてもよい。透明導電膜７が単層で構成される場合、透明導電膜７は、高い耐熱性及び耐薬品性を有することから、ＦＴＯで構成されることが好ましい。また透明導電膜７として、複数の層で構成される積層体を用いると、各層の特性を反映させることが可能となることから好ま

しい。中でも、ＩＴＯで構成される層と、ＦＴＯで構成される層との積層体を用いることが好ましい。この場合、高い導電性、耐熱性及び耐薬品性を持つ透明導電膜７が実現できる。透明導電膜７の厚さは例えば０．０１μｍ～２μｍの範囲にすればよい。

[0043] 続いて、複数の多孔質酸化物半導体層８を形成する予定の領域（以下、「多孔質酸化物半導体層形成予定領域」と呼ぶ）を包囲するように配線部１１を形成する。配線部１１は、複数の多孔質酸化物半導体層形成予定領域の各々を包囲するように集電配線１２を形成し、続いて集電配線１２を被覆するように配線保護層１３を形成することにより得ることができる。

[0044] 集電配線１２は、例えば、金属粒子とポリエチレングルコールなどの増粘剤とを配合してペーストとし、そのペーストを、スクリーン印刷法などを用いて多孔質酸化物半導体層８を囲むように塗膜し、加熱して焼成することによって得ることができる。配線保護層１３は、例えば、低融点ガラスフリットなどの無機絶縁材料に、必要に応じて増粘剤、結合剤、分散剤、溶剤などを配合してなるペーストを、スクリーン印刷法などにより集電配線１２の全体を被覆するように塗布し、加熱し焼成することによって得ることができる。

[0045] 次に、透明導電膜７の表面における複数の多孔質酸化物半導体層形成予定領域に、互いに離間するように多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを印刷する。多孔質酸化物半導体層形成用ペーストは、酸化物半導体粒子のほか、ポリエチレングリコールなどの樹脂及び、テレピネオールなどの溶媒を含む。多孔質酸化物半導体層形成用ペーストの印刷方法としては、例えばスクリーン印刷法、ドクターブレード法、バーコート法などを用いることができる。

[0046] 次に、多孔質酸化物半導体層形成用ペーストを焼成して多孔質酸化物半導体層８を形成し、作用極１を得る。

[0047] 焼成温度は酸化物半導体粒子により異なるが、通常は３５０℃～６００℃であり、焼成時間も、酸化物半導体粒子により異なるが、通常は１～５時間

である。

[0048] 上記酸化物半導体粒子としては、例えば酸化チタン（TiO_2）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化タングステン（WO_3）、酸化ニオブ（Nb_2O_5）、チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）、酸化スズ（SnO_2）、酸化インジウム（In_3O_3）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化タリウム（Ta_2O_5）、酸化ランタン（La_2O_3）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、酸化ホルミウム（Ho_2O_3）、酸化ビスマス（Bi_2O_3）、酸化セリウム（CeO_2）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）又はこれらの２種以上で構成される酸化物半導体粒子が挙げられる。これら酸化物半導体粒子の平均粒径は１～１０００ｎｍであることが、色素で覆われた酸化物半導体の表面積が大きくなり、即ち光電変換を行う場が広くなり、より多くの電子を生成することができることから好ましい。ここで、多孔質酸化物半導体層８が、粒度分布の異なる酸化物半導体粒子を積層させてなる積層体で構成されることが好ましい。この場合、積層体内で繰り返し光の反射を起こさせることが可能となり、入射光を積層体の外部へ逃がすことなく効率よく光を電子に変換することができる。多孔質酸化物半導体層８の厚さは、例えば０．５～５０μｍとすればよい。なお、多孔質酸化物半導体層８は、異なる材料からなる複数の半導体層の積層体で構成することもできる。

[0049] （対極）

一方、対極２は、以下のようにして得ることができる（図３）。

[0050] 即ちまず厚さ１００μｍ以下の金属基板９を準備する（図４）。そして、金属基板９の上に触媒膜１０を形成する。触媒膜１０の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法などが用いられる。これらのうちスパッタ法が膜の均一性の点から好ましい。

[0051] このとき、金属基板９は、チタン、ニッケル、ステンレス、白金又はこれらの２種以上の合金からなる金属で構成される。これらの金属は、電解質３の種類に関係なく使用できるが、特にヨウ素に対して耐食性を有することから、電解質３がヨウ素を含むものである場合に特に好適である。これらのう

ち金属基板９はチタンから構成されることが耐食性、価格及び入手性の点から好ましい。金属基板９の厚さＴ１は１００μｍ以下であればよいが、好ましくは５～４０μｍであり、より好ましくは５～３５μｍであり、さらに好ましくは１０～３０μｍであり、特に好ましくは１０～２０μｍである。この場合、光電変換効率の低下速度を効果的に小さくすることができる。従って、より信頼性の高い色素増感太陽電池モジュール１００を得ることが可能となる。

[0052] 触媒膜１０は、白金、炭素系材料又は導電性高分子などから構成される。

[0053] ［隔壁形成部形成工程］

次に、図５及び図６に示すように、作用極１の配線部１１上の部位である格子状の第１部位Ｃ１に第１隔壁形成部４Ａを形成する。第１隔壁形成部４Ａは、例えば熱可塑性樹脂を加熱により溶融させて第１部位Ｃ１に接着させることによって得ることができる。

[0054] 一方、図７及び図８に示すように、対極２のうち触媒膜１０の表面上の部位である格子状の第２部位Ｃ２に第２隔壁形成部４Ｂを形成する。第２部位Ｃ２は、透明導電電極２１における第１部位Ｃ１と合致した形状を有する。第２隔壁形成部４Ｂは、例えば熱可塑性樹脂を加熱により溶融させて触媒膜１０に接着させることによって得ることができる。

[0055] 第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを形成する熱可塑性樹脂としては、酸変性ポリエチレン、ポリビニルアルコール、及びエチレン－ビニルアルコール共重合体などが好ましく用いられる。この場合、電解質３が第１隔壁形成部４Ａ又は第２隔壁形成部４Ｂに浸透して漏洩することを、より十分に抑制することができる。なお、酸変性ポリエチレンとは、ポリエチレンに酸をランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合、グラフト共重合させたもの、またはこれらを金属イオンで中和したものを意味する。一例として、エチレンメタクリル酸共重合体は、エチレンとメタクリル酸とを共重合させたものであるため、酸変性ポリエチレンである。またエチレンメタクリル酸共重合体を金属イオンで中和したアイオノマーも酸変性ポリエチレンとな

る。

[0056] ここで、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとの密着性を向上させる観点からは、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを構成する材料は上記酸変性ポリエチレンから選ばれる樹脂の組み合わせであることが望ましい。例えば第１隔壁形成部４Ａを構成する樹脂がアイオノマーからなり、第２隔壁形成部４Ｂを構成する樹脂が無水マレイン酸変性ポリエチレンからなる組み合わせ、又は、第１隔壁形成部４Ａを構成する樹脂が無水マレイン酸変性ポリエチレンからなり、第２隔壁形成部４Ｂを構成する樹脂がアイオノマーからなる組み合わせなどが望ましい。

[0057] この場合、酸変性ポリエチレンはポリビニルアルコールまたはエチレン－ビニルアルコール共重合体に比べて比較的低融点であるため、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂの樹脂が比較的低温で溶融接着しやすい。また、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂの樹脂が異種の酸変性ポリエチレンであっても、お互いのモノマーがエチレンであるため相性が良く、後述する封止部形成工程で第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとの間での接着性及び密着性に優れる。

[0058] より望ましくは、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを構成する材料は上記酸変性ポリエチレンから選ばれる同じ樹脂である。例えば第１隔壁形成部４Ａを構成する樹脂と第２隔壁形成部４Ｂを構成する樹脂が同じアイオノマーからなる組み合わせ、又は、第１隔壁形成部４Ａを構成する樹脂と第２隔壁形成部４Ｂを構成する樹脂が同じ無水マレイン酸変性ポリエチレンからなる組み合わせなどが望ましい。

[0059] ここで、同じ樹脂とは、ポリエチレンを変性する酸モノマーのエチレン繰返し単位に対するモル比が同一である樹脂はもちろん、このモル比が異なる樹脂をも含む。例えば酸モノマーのエチレン繰返し単位に対するモル比率が５％のエチレンメタクリル酸共重合体と、酸モノマーのエチレン繰返し単位に対するモル比率が１０％のエチレンメタクリル酸共重合体とは同じ樹脂となる。この場合、使用する樹脂の融点、メルトフローレート、その他の様々

な熱的性質が近いため、同じタイミングでお互いが溶融接着しやすい。そのため、融点やメルトフローレートが大きく異なる樹脂を用いる場合と比較して、溶融加熱時間をコントロールしやすく、後述する封止部形成工程を容易に行うことができる。

[0060] ［色素担持工程］

次に、作用極１の複数の多孔質酸化物半導体層８の各々に光増感色素を担持させる。このためには、作用極１を、光増感色素を含有する溶液の中に浸漬させ、その色素を多孔質酸化物半導体層８に吸着させた後に上記溶液の溶媒成分で余分な色素を洗い流し、乾燥させることで、光増感色素を多孔質酸化物半導体層８に吸着させればよい。但し、光増感色素を含有する溶液を多孔質酸化物半導体層８に塗布した後、乾燥させることによって光増感色素を酸化物半導体多孔膜に吸着させても、光増感色素を複数の多孔質酸化物半導体層８に担持させることが可能である。

[0061] 光増感色素としては、例えばビピリジン構造、ターピリジン構造などを含む配位子を有するルテニウム錯体や、ポルフィリン、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素が挙げられる。

[0062] ［貼合せ工程］

次に、作用極１と対極２とを減圧下に貼り合わせ、作用極１と対極２との間に、複数の開口を有する隔壁１５を形成する。このとき、隔壁１５は、各開口の内側に多孔質酸化物半導体層８が配置されるように形成する。

[0063] ここで、作用極１と対極２とを貼り合せる貼合せ装置について図９を用いて説明する。図９は、貼合せ装置の一例を示す断面図である。図９に示す貼合せ装置５０は、作用極１を保持する第１保持部５１と、対極２を保持する第２保持部６１とを備えている。

[0064] 第１保持部５１はベース部５２を有し、ベース部５２は、第２保持部６１と突き合わされる環状の突合せ面５２ａを有している。突合せ面５２ａには、当該突合せ面５２ａに沿って、シール材５３を収容する収容溝５２ｂが形成されている。そして、ベース部５２には、環状の突合せ面５２ａの内側に

作用極１を収容する収容凹部５４が形成されている。収容凹部５４の内部には、作用極１を保持するための保持部材５５が配設されている。また収容凹部５４には、収容凹部５４の底部に貫通可能に設けられ保持部材５５に固定されるシリンダ５６と、ベース部５２に固定され、シリンダ５６を介して保持部材５５を上下に往復移動させる駆動部５７とが設けられている。駆動部５７は例えば油圧ポンプで構成される。従って、作用極１を保持部材５５上に配置し、駆動部５７を駆動させると、シリンダ５６が上下に移動し、作用極１の位置を変えることが可能となる。

[0065] 一方、第２保持部６１はベース部６２を有し、ベース部６２は、第１保持部５１のベース部５２と突き合わされる環状の突合せ面６２ａを有している。そして、ベース部６２には、環状の突合せ面６２ａの内側に対極２を収容する収容凹部６４が形成されている。収容凹部６４の底部には、断熱部材６５を介してヒータ６６が固定されている。ヒータ６６は、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとを局所的に加熱可能とするためベース部６２の底部と反対側に向かって突出する格子状の加熱面６６ａと、ヒータ６６の加熱面６６ａに囲まれるように形成された凹部６６ｂとを有している。第２保持部６２は、断熱部材６５とヒータ６６とベース部６２とによって形成されコイルばね６８を収容するバネ収容部６９をヒータ６６の凹部６６ｂと反対側に有している。第２保持部６１は、対極２に撓み部２ａを形成するための撓み部形成部材７０を有する。撓み部形成部材７０は、ヒータ６６の凹部６６ｂ及びコイルばね６８を貫通する棒状の貫通部７１と、貫通部７１の一端に設けられ対極２を押圧する板状の押圧部７２とで構成されている。収容凹部６４の底部には、撓み部形成部材７０の移動を規制する規制穴７３が形成されている。

[0066] 第１保持部５１と第２保持部６１とは、第１保持部５１の突合せ面５２ａと第２保持部６１の突合せ面６２ａとが突き合わされることで、収容凹部５４及び収容凹部６４で構成される密閉空間を形成するようになっている。そして、貼合せ装置５０は、上記密閉空間を減圧するための減圧ポンプ（図示

せず）を更に備えている。

[0067] 次に、貼合せ装置５０を用いて、作用極１と対極２とを貼り合せる方法について図１０～図１４を参照しながら説明する。図１０～図１４は、図１の色素増感太陽電池モジュールの製造方法の一連の工程を示す断面図である。

[0068] まず図１０に示すように、保持部材５５の上に、第１隔壁形成部４Ａが配線部１１の上に形成された作用極１を配置する。

[0069] 続いて、作用極１上であって第１隔壁形成部４Ａの内側に電解質３を配置する。電解質３は、作用極１上であって第１隔壁形成部４Ａの内側に多孔質酸化物半導体層８を覆うように注入したり、印刷したりすることによって得ることができる。

[0070] ここで、電解質３が液状である場合は、電解質３を、第１隔壁形成部４Ａを超えて第１隔壁形成部４Ａの外側に溢れるまで注入することが好ましい。この場合、第１隔壁形成部４Ａの内側に電解質３を十分に注入することが可能となる。また第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとを接着して隔壁１５を形成するに際し、作用極１と対極２と隔壁１５とによって囲まれるセル空間１４から空気を十分に排除することができ、光電変換効率を十分に向上させることができる。なお、電解質３が第１隔壁形成部４Ａを超えて第１隔壁形成部４Ａの外側に溢れるまで注入されることにより第１隔壁形成部４Ａの接着部位が電解質３で濡れても、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂはいずれも熱可塑性樹脂であるため、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂの接着に際し、濡れ性の低下による接着力の低下は十分に小さく、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂは強固に接着する。

[0071] 電解質３は通常、電解液で構成され、この電解液は例えばI^-／I_3^-などの酸化還元対と有機溶媒とを含んでいる。有機溶媒としては、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、プロピオニトリル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ－ブチロラクトンなどを用いることができる。酸化還元対としては、例えばI^-／I_3^-のほか、臭素／臭化物イオンなどの対が挙げられる。色素増感

太陽電池モジュール１００は、酸化還元対としてI^-／I_3^-のような揮発性溶質及び、高温下で揮発しやすいアセトニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリルのような有機溶媒を含む電解液を電解質３として用いた場合に特に有効である。この場合、色素増感太陽電池モジュール１００の周囲の環境温度の変化によりセル空間１４の内圧の変化が特に大きくなり、隔壁１５と対極２との界面、および隔壁１５と作用極1との界面から電解質３が漏洩しやすくなるからである。なお、上記揮発性溶媒にはゲル化剤を加えてもよい。また電解質３は、イオン液体と揮発性成分との混合物からなるイオン液体電解質で構成されてもよい。この場合も、色素増感太陽電池モジュール１００の周囲の環境温度の変化によりセル空間１４の内圧の変化が大きくなるためである。イオン液体としては、例えばピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等の既知のヨウ素塩であって、室温付近で溶融状態にある常温溶融塩が用いられる。このような常温溶融塩としては、例えば１－エチル－３－メチルイミダゾリウム　ビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミドが好適に用いられる。また揮発性成分としては、上記の有機溶媒や、１－メチル－３－メチルイミダゾリウムヨーダイド、ＬｉＩ、I_2、４－ｔ－ブチルピリジンなどが挙げられる。さらに電解質３としては、上記イオン液体電解質にSiO_2、TiO_2、カーボンナノチューブなどのナノ粒子を混練してゲル様となった擬固体電解質であるナノコンポジットイオンゲル電解質を用いてもよく、また、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレンオキサイド誘導体、アミノ酸誘導体などの有機系ゲル化剤を用いてゲル化したイオン液体電解質を用いてもよい。

[0072] 次に、図１１に示すように、第２保持部６１に含まれる撓み部形成部材７０に対極２を固定した後、第１保持部５１の突合せ面５２ａと第２収容容器５２の突合せ面６２ａとを突き合わせる。このとき、突合せ面５２ａの収容溝５２ｂにはシール材５３が収容されているため、突合せ面５２ａと突合せ面６２ａとを突き合わされることにより、密閉空間Ｓが形成される。

[0073] 次に、この密閉空間Ｓを減圧ポンプにより減圧する。

[0074] このとき、密閉空間Ｓの圧力は通常、５０Ｐａ以上１０１３ｈＰａ未満の範囲であり、５０～８００Ｐａとすることが好ましく、３００～８００Ｐａとすることがより好ましい。

[0075] 特に、電解質３に含まれる有機溶媒が揮発性溶媒である場合には、密閉空間Ｓ内の圧力は７００～１０００Ｐａであることが好ましく、７００～８００Ｐａであることがより好ましい。圧力が上記範囲内にあると、圧力が上記範囲を外れる場合と比較して、電解質３を第１隔壁形成部４Ａの内側に形成する際、有機溶媒の揮発がより抑制されるとともに、得られる色素増感太陽電池モジュール１００において作用極１、対極２及び隔壁１５が互いにより強固に固定され、電解質３の漏洩が起こりにくくなる。

[0076] また電解質３がイオン液体を含む場合には、イオン液体は揮発しないため、電解質３が揮発性溶媒を含む場合のように電解質３の揮発を考慮して密閉空間Ｓの圧力を高くする必要がない。このため、密閉空間Ｓ内の圧力は５０～７００Ｐａであってもよい。

[0077] さらに電解質３がゲル電解質を含む場合には、ゲル化させる前駆体の主成分が揮発系である場合とイオン液体系である場合とで異なり、前駆体の主成分が揮発系である場合には６００～８００Ｐａ，イオン液体系である場合には５０～７００Ｐａであることが好ましい。従って電解質３がゲル電解質を含む場合には、密閉空間Ｓ内の圧力は５０～８００Ｐａとすることが好ましい。

[0078] そして、密閉空間Ｓを減圧しながら、図１２に示すように、駆動部５７を駆動させ、シリンダ５６を移動させることにより、保持部材５５を、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとが接触するまで移動させる。このとき、ヒータ６６の加熱面６６ａはまだ対極２に接触していない。

[0079] 次に、駆動部５７を駆動させ、シリンダ５６をさらに移動させることにより、保持部材５５をさらに対極２側に移動させる。このとき、保持部材５５は、対極２がヒータ６６の加熱面６６ａと接触するまで移動させる。またこのとき、ヒータ６６は、コイルばね６８の弾性力により作用極１側に押し戻

されるため、作用極１側の第１隔壁形成部４Ａと対極２側の第２隔壁形成部４Ｂとを密着させることが可能となる。撓み部形成部材７０は、対極２の移動に伴ってヒータ６６の凹部６６ｂ側に移動させられる。このとき、撓み部形成部材７０の貫通部７１の先端が規制穴７３の底部に達すると、撓み部形成部材７０の移動が規制される。このとき、撓み部形成部材７０の移動は、押圧部７２がヒータ６６の加熱面６６ａよりも作用極１側に突き出した状態となる位置で規制される。このため、対極２がヒータ６６の加熱面６６ａに接触した後も対極２のヒータ６６側への移動が続けられると、図１３に示すように、対極２には、セル空間１４に向かって凸となるように撓む撓み部２ａが形成される。

[0080] この状態で、ヒータ６６の加熱面６６ａにより、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとが重なり合った部分を局所的に加圧しながら加熱し、第１隔壁形成部４Ａと第２隔壁形成部４Ｂとを熱溶融させる。こうして隔壁１５が形成される。

[0081] このとき、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂの加圧は通常、１～５０ＭＰａで行い、好ましくは２～３０ＭＰａ、より好ましくは３～２０ＭＰａで行う。

[0082] また第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを溶融させるときのヒータ６６の温度は、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを形成する熱可塑性樹脂の融点以上であればよい。上記温度が熱可塑性樹脂の融点未満では、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを形成する熱可塑性樹脂が溶融しないため、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂ同士を接着させて隔壁１５を形成させることができなくなる。

[0083] 但し、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂを溶融させるときのヒータ６６の温度は、（熱可塑性樹脂の融点＋２００℃）以下であることが好ましい。上記温度が（熱可塑性樹脂の融点＋２００℃）を超えると、第１隔壁形成部４Ａ及び第２隔壁形成部４Ｂに含まれる熱可塑性樹脂が熱によって分解するおそれがある。

[0084] 次に、減圧ポンプの作動を停止させる。続いて、図１４に示すように、駆動部５７によりシリンダ５６を介して保持部材５５を下降させ、第２保持部６１を第１保持部５１から離間させる。

[0085] こうして色素増感太陽電池モジュール１００が得られ、色素増感太陽電池モジュール１００の製造が完了する。

[0086] 本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。例えば上記実施形態では、対極２は、金属基板９と触媒膜１０とで構成されているが、対極２においては、図１５に示すように、金属基板９に代えて、樹脂フィルム２０９を用いてもよい。例えば対極２は、樹脂フィルム２０９と、樹脂フィルム２０９上に形成された導電膜２０７と、導電膜２０７上に形成された触媒膜１０とで構成されてもよい。ただし、この場合、樹脂フィルム２０９の厚さＴ２は５００μｍ以下とする必要がある。樹脂フィルム２０９の厚さＴ２が５００μｍを超えると、その樹脂フィルム２０９を含む対極２においてスプリングバック現象が顕著に生じるようになるためである。なお、樹脂フィルム２０９の厚さＴ２は、好ましくは５０～４００μｍであり、より好ましくは１００～３００μｍである。樹脂フィルム２０９の厚さＴ２が５０μｍ以上である場合、５０μｍ未満である場合に比べて、外部からの衝撃（応力）に強く、また、電解質３の漏洩をより十分に抑制することができる。樹脂フィルム２０９としては、例えばポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）又はポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）を用いることができる。導電膜２０７は、導電性を有する材料で構成されればよく、導電膜２０７としては、例えばチタンや、透明導電膜７と同様の材料を用いることができる。

[0087] また上記実施形態では、対極２が金属基板９と触媒膜１０の２層で構成されているが、対極２は、２層以上で構成されていてもよい。この場合、最も厚い層が、１００μｍ以下の金属基板又は５００μｍ以下の樹脂フィルムとなるようにする。

[0088] また上記実施形態では、作用極１の透明基板６が厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルム２０９であってもよい。但し、この場合、作用極１も、対向する

対極２に向かって凸となるように撓む撓み部を有する。

[0089] また上記実施形態では、透明基板６、透明導電膜７、多孔質酸化物半導体層８及び配線部１１によって作用極１が構成され、金属基板９及び触媒膜１０によって対極２が構成されているが、透明基板６及び透明導電膜７によって対極が構成され、金属基板９、触媒膜１０、及び、触媒膜１０上に設けられる多孔質酸化物半導体層８によって作用極が構成されてもよい。 また上記実施形態では、隔壁１５と配線部１１とが重なるように配置されているが、これらは重なるように配置されていなくてもよい。例えば、配線部１１は、隔壁１５と多孔質酸化物半導体層８との間に配置されてもよい。

[0090] さらに、上記実施形態では、複数のセル１６の全てが並列に接続されているが、各セル１６を構成する対極２の撓み部２ａとそのセル１６に隣接するセル１６の作用極１とが、例えば隔壁１５を貫通する導電部材（図示せず）によって電気的に接続され、これにより、複数のセル１６が直列に接続されていてもよい。

[0091] さらに上記実施形態では、多孔質酸化物半導体層８が透明導電電極２１の表面上に形成されているが、対極２の表面上に形成することも可能である。

[0092] また上記実施形態では、作用極１と対極２との間に隔壁形成部４を形成するために、色素増感太陽電池モジュール１００を製造する際、作用極１に第１隔壁形成部４Ａを固定し且つ対極２に第２隔壁形成部４Ｂを固定しているが、いずれか一方の電極に固定するだけであってもよい。

実施例

[0093] 以下、本発明の内容を、実施例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0094] （実施例１）

はじめに、２０ｃｍ×２０ｃｍ×４ｍｍ（厚さ）のフッ素ドープ酸化錫透明導電ガラス基板（ＦＴＯ基板）を準備した。続いて、ＦＴＯ基板の上に、５００℃焼結型銀ペーストを、格子状パターンと格子状パターンの外周の一部から引き出される取り出し用のパターンとが形成するように塗布した。こ

のとき、格子状パターンは、１８ｃｍ×１８ｃｍの領域に３行×５列の格子（長さ６ｃｍ、幅１．２ｃｍ）が形成されるように酸化チタンペーストを塗布することによって形成した。但し、格子状パターンの外周部の太さは２ｍｍとし、それ以外の部分の太さは１．５ｍｍとした。そして、格子状パターンと取り出し用パターンとからなる銀ペーストを５００℃で焼成し、厚さ約１０μｍの銀からなる集電配線を得た。

[0095] 次に、格子状パターンの各格子内に、集電配線から約１ｍｍ離れた位置に矩形状となるように酸化チタンペーストを塗布焼成し、厚さ約２０μｍの多孔質酸化物半導体層を形成した。

[0096] 次に、集電配線のうち格子状パターンの部分を低融点ガラスフリットで覆い、５２０℃で焼成して厚さ５０μｍの配線保護層を形成した。こうして作用極を得た。

[0097] 次に、配線保護層を覆うように厚さ２０μｍのポリオレフィン系ホットメルト樹脂を貼り付け、溶融接着し、第１隔壁形成部を形成した。このとき、ホットメルト樹脂が多孔質酸化物半導体層に重ならないようにした。

[0098] 続いて、作用極を、光増感色素であるＮ７１９色素を０．２ｍＭ溶かした脱水エタノール液中に一昼夜浸漬して作用極に光増感色素を担持させた。

[0099] 一方、２０ｃｍ×２０ｃｍ×４０μｍ（厚さ）の純金属チタン箔からなる金属基板を用意し、この金属基板の表面をプラズマクリーニングした後、スパッタリング法により、全面に厚さ約３０ｎｍの白金触媒膜を形成し、対極を得た。

[0100] 次に、１８ｃｍ×１８ｃｍの領域に３列×５行の格子（長さ６ｃｍ、幅１．２ｃｍ）が形成された格子状パターンをなすポリオレフィン系ホットメルト樹脂を用意した。但し、格子状パターンの外周部の太さは２ｍｍとし、それ以外の部分の太さは１．５ｍｍとした。次いで、ポリオレフィン系ホットメルト樹脂を、対極の白金触媒膜上に配置した後、溶融接着した。こうして対極に第２隔壁形成部を形成した。

[0101] 次いで、第１隔壁形成部を設けた作用極と、第２隔壁形成部を設けた対極

とを図９の貼合せ装置５０を用いて形成した。具体的にはまず保持部材５５上に、第１隔壁形成部を設けた作用極を、ＦＴＯ基板の多孔質酸化物半導体層側の表面が水平になるように配置した。一方、第２隔壁形成部を設けた対極を、微粘着剤を用いて撓み部形成部材７０の押圧部７２に固定した。

[0102] そして、第１隔壁形成部の各スリット（格子）の内側にある多孔質酸化物半導体層の中央及び上下の３点に、電解液を－３５℃以下の乾燥空気中でごく少量（０．０１ｍｌ程度）滴下した。このとき、電解液としては、メトキシアセトニトリルからなる揮発性溶媒を主溶媒とし、ヨウ化リチウムを０．１Ｍ、ヨウ素を０．０５Ｍ、４－ｔｅｒｔ－ブチルピリジンを０．５Ｍ含む揮発系電解質を用いた。

[0103] そして、第１保持部５１の突合せ面５２ａと第２保持部６１の突合せ面６２ａとを突き合わせて密閉空間を形成した。そしてこの密閉空間を減圧ポンプで８００Ｐａまで減圧した後、１０秒以内に第１隔壁形成部と第２隔壁形成部とを重ね合わせた。そして、第１隔壁形成部と合致した形状の加熱面６６ａを有する真鍮製のヒータ６６を加熱した。そして、油圧ポンプからなる駆動部５７を駆動し、シリンダ５６を上昇させることにより保持部材５５を上昇させ、ヒータ６６の加熱面６６ａによって、３ＭＰａで第１隔壁形成部及び第２隔壁形成部を加圧しながら１６０℃で加熱して溶融させて隔壁１５を形成した。このとき、撓み部形成部材７０により、対極２に、作用極１に向かって凸となるように撓み部を形成した。その後、保持部材５５を下降させ、セル空間を冷却し、第１保持部と第２保持部とを離間させた。こうして色素増感型太陽電池モジュールを得た。

[0104] （実施例２～３）

対極を構成する金属基板の厚さを表１に示す値としたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池モジュールを作製した。

[0105] （実施例４～６）

対極を構成する金属基板に代えて、Ti膜をコートした、表１に示す厚さを有するPENからなる樹脂フィルムを用いたこと以外は実施例１と同様にして色

素増感太陽電池モジュールを作製した。

[0106] （比較例１～３）

対極を構成する金属基板の厚さを表１に示す値としたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池モジュールを作製した。

[0107] （比較例４～６）

対極を構成する金属基板に代えて、Ti膜をコートした、表１に示す厚さを有するPENからなる樹脂フィルムを用いたこと以外は実施例１と同様にして色素増感太陽電池モジュールを作製した。

[0108] ［光電変換効率の変化についての評価］

実施例１～６及び比較例１～６で得られた色素増感太陽電池モジュールについて、１０００ｈ後の光電変換効率を測定し、下記式：

光電変換効率の経時変化＝初期の光電変換効率（１００％）－１０００ｈ後の光電変換効率

に基づいて光電変換効率の経時変化を算出した。結果を表１に示す。なお、光電変換効率の経時変化が５％以下である場合には「合格」とし、５％を超える場合には「不合格」とした。

［表1］

	対極の金属基板の厚さ（μｍ）	対極の樹脂フィルムの厚さ（μｍ）	光電変換効率の経時変化（％）
実施例1	40	－	1
実施例2	95	－	5
実施例3	30	－	1
実施例4	－	490	4
実施例5	－	300	4
実施例6	－	100	3
比較例1	102	－	7
比較例2	150	－	9
比較例3	300	－	30
比較例4	－	510	6
比較例5	－	600	7
比較例6	－	1000	28

[0109] 表１に示す結果より、実施例１～６の色素増感太陽電池モジュールによれば、比較例１～６の色素増感太陽電池モジュールを用いた場合に比べて光電変換効率の経時変化は小さくなっており、光電変換効率の低下速度が十分小さくなることが分かった。すなわち、実施例１～６の色素増感太陽電池モジュールは、光電変換効率の経時変化の点で合格であった。これに対し、比較例１～６の色素増感太陽電池モジュールは、光電変換効率の経時変化の点で不合格であった。

[0110] よって、本発明によれば、信頼性の高い色素増感太陽電池モジュールを実現できることが確認された。

符号の説明

[0111] １…作用極（第１電極）、２…対極（第２電極）、２ａ…撓み部、３…電解質、８…多孔質酸化物半導体層（酸化物半導体部）、９…金属基板、１０…触媒膜（導電部）、１１…配線部、１２…集電配線、１５…隔壁、１６…セル、１００…色素増感太陽電池モジュール、２０９…樹脂フィルム、Ｔ１…金属基板の厚さ、Ｔ２…樹脂フィルムの厚さ。

請求の範囲

[請求項1] 互いに対向する一対の電極と、

前記一対の電極を連結し、前記一対の電極とともに複数のセル空間を形成する隔壁と、

前記セル空間に充填される電解質とを備え、

前記一対の電極のうちの一方の電極が、前記複数のセル空間の各々に面し且つ光増感色素を担持した酸化物半導体部を有し、

前記一対の電極の少なくとも一方の電極が少なくとも２層以上からなり、最も厚い層が厚さ１００μｍ以下の金属基板又は厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルムであり、

前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極が、対向する電極に向かって凸となるように撓む撓み部を有する色素増感太陽電池モジュール。

[請求項2] 前記セル空間と前記隔壁と前記一対の電極とによって形成される複数のセルの少なくとも２つのセルが並列に接続されている、請求項１に記載の色素増感太陽電池モジュール。

[請求項3] 前記一対の電極の少なくとも一方の電極が、集電配線を含む配線部を有し、前記配線部が前記隔壁と重なるように設けられている、請求項１又は２に記載の色素増感太陽電池モジュール。

[請求項4] 前記一対の電極のうち一方の電極が前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含み、

他方の電極が前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含まず、

前記他方の電極が前記複数の酸化物半導体部を有する、請求項１～３のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池モジュール。

[請求項5] 前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極が、前記金属基板又は前記樹脂フィルム上に、前記複数のセル空間と接触するように設けられる連続した導電部を有する、請求項１～４のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池モジュール。

[請求項6] 前記金属基板の厚さが５～４０μｍである、請求項１～５のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池モジュール。

[請求項7] 前記金属基板が、チタン、ニッケル、ステンレス及び白金からなる群より選ばれる少なくとも１種であり、前記電解質がヨウ素を含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池モジュール。

[請求項8] 一対の電極を準備する準備工程と、

前記一対の電極の少なくとも一方に隔壁形成部を固定する隔壁形成部固定工程と、

前記一対の電極を、前記隔壁形成部を介して減圧下に貼り合せ、前記一対の電極の間に、前記一対の電極と共に複数のセル空間を形成する隔壁を形成する貼合せ工程とを含み、

前記一対の電極のうち一方の電極が複数の酸化物半導体部を有し、

前記準備工程と前記隔壁形成部固定工程との間に、前記酸化物半導体部に光増感色素を担持させる色素担持工程を含み、

前記一対の電極の少なくとも一方の電極が少なくとも２層以上からなり、最も厚い層が厚さ１００μｍ以下の金属基板又は厚さ５００μｍ以下の樹脂フィルムであり、

前記貼合せ工程において、前記金属基板又は前記樹脂フィルムを含む電極に、対向する電極に向かって凸となるように撓む撓み部が形成されるように前記一対の電極を貼り合せる色素増感太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項9] 前記一対の電極のうちの少なくとも一方の電極が、集電配線を含む配線部を有し、

前記隔壁が熱可塑性樹脂を含み、

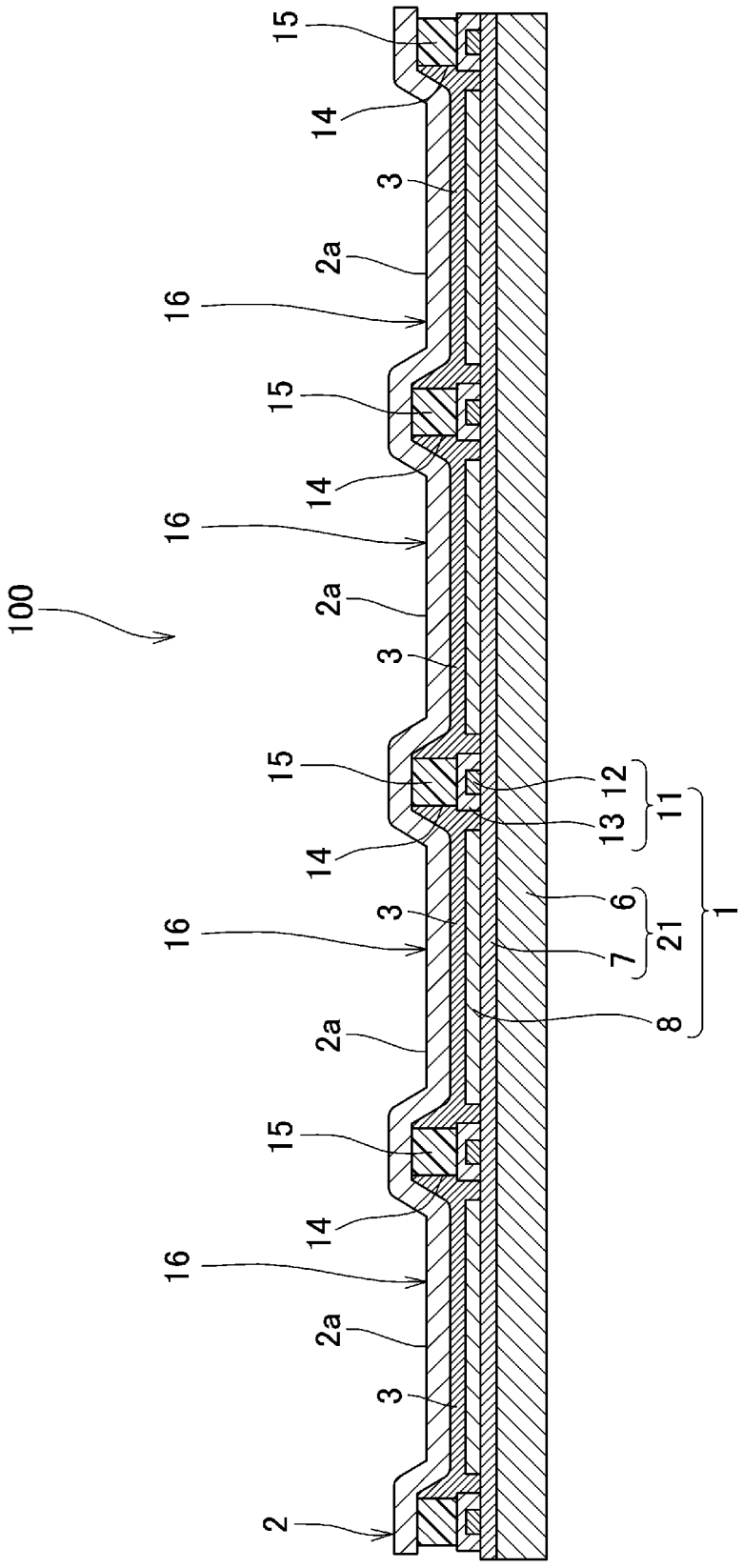
前記貼合せ工程において、前記隔壁を、前記配線部に重なるように形成する、請求項８に記載の色素増感太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項10] 前記金属基板の厚さが５～４０μｍである、請求項８又は９に記載

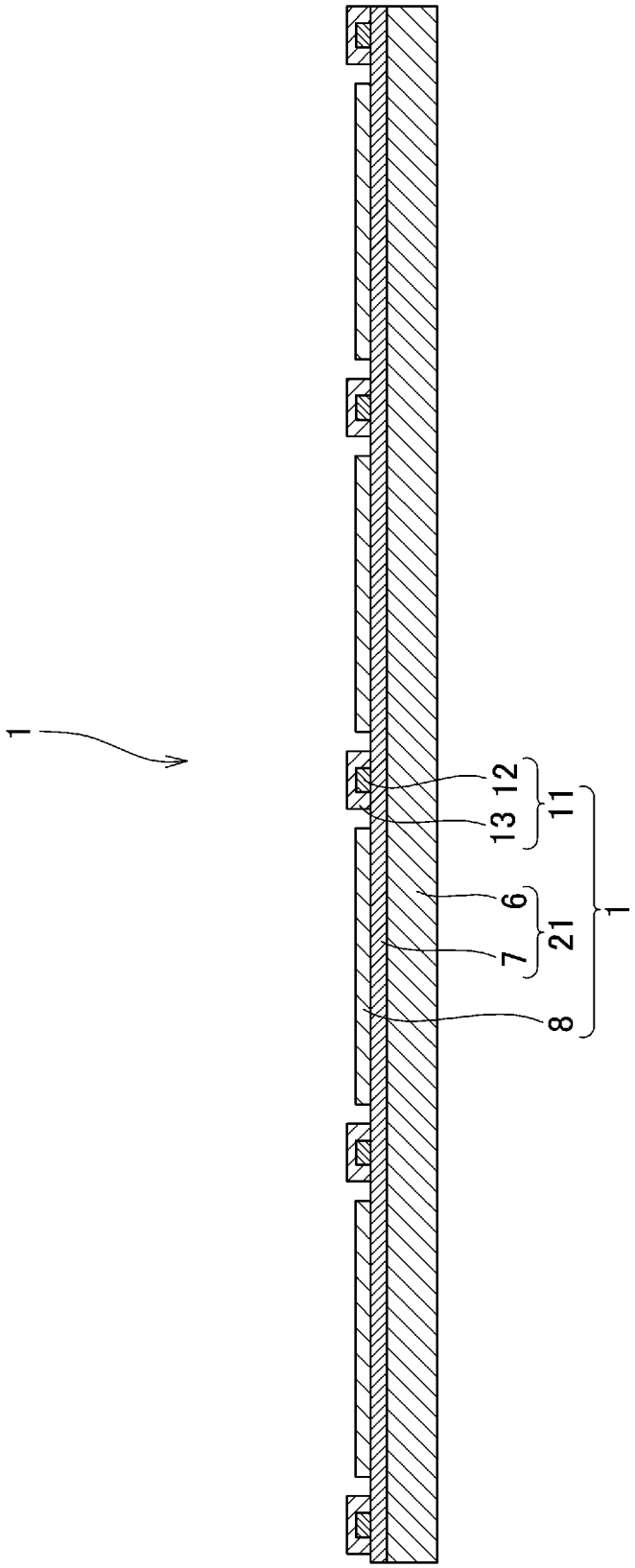
の色素増感太陽電池モジュールの製造方法。

[請求項11] 前記金属基板が、チタン、ニッケル、ステンレス及び白金からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属で構成され、前記電解質がヨウ素を含む、請求項８～１０のいずれか一項に記載の色素増感太陽電池モジュールの製造方法。

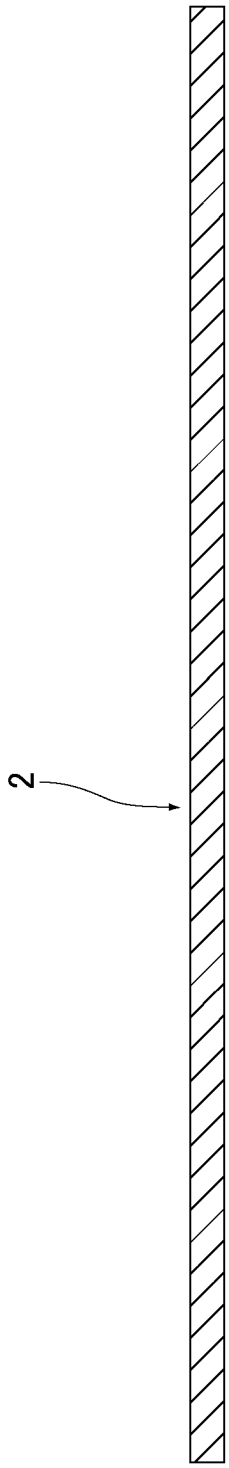
[図1]



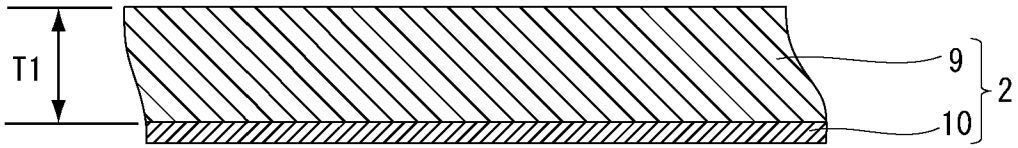
[図2]



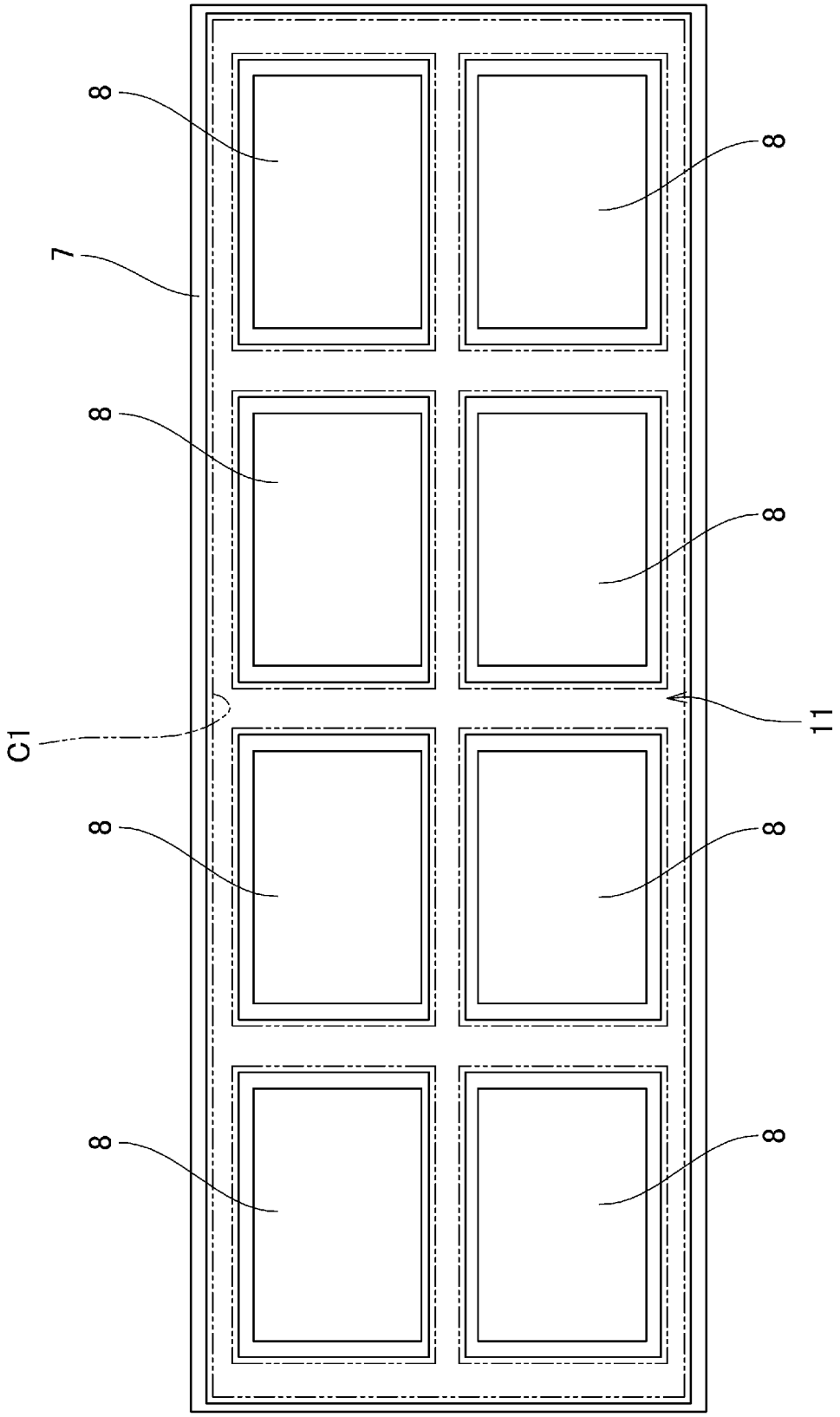
[図3]



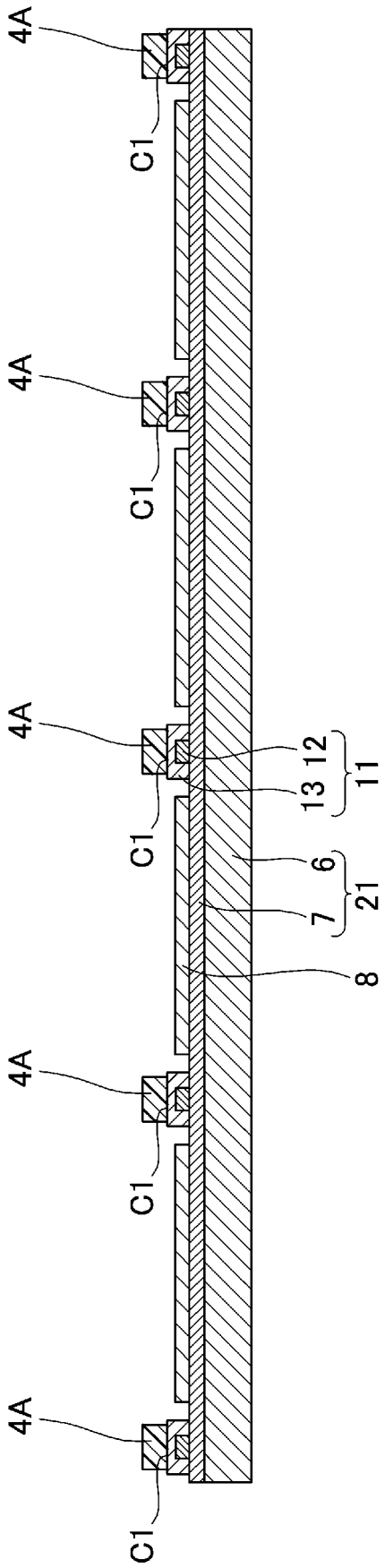
[図4]



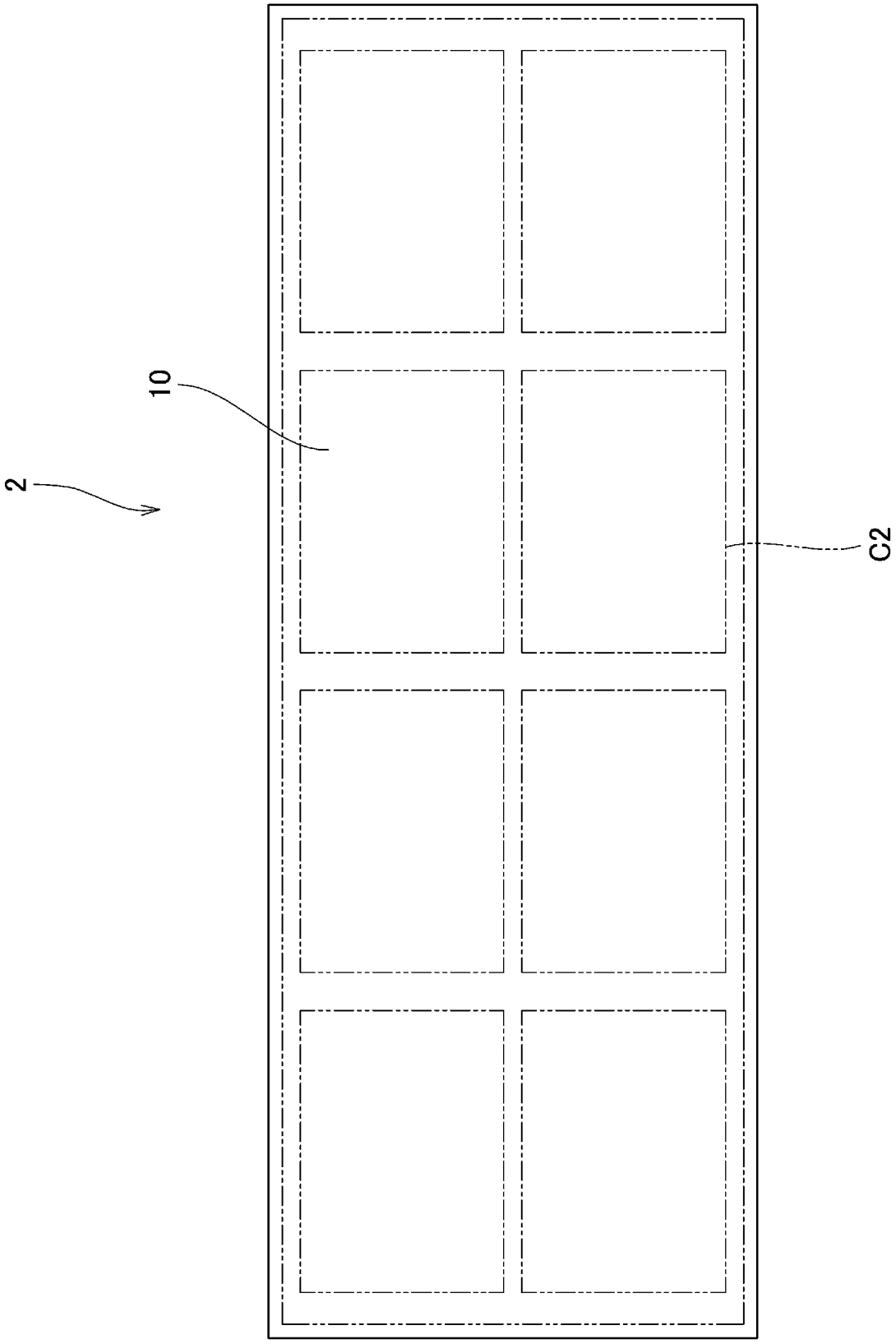
[図5]



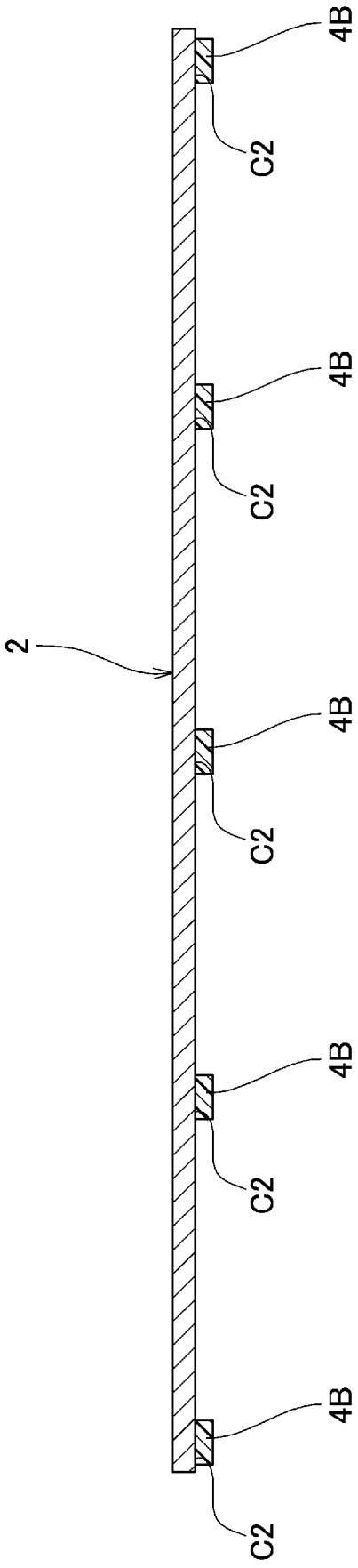
[図6]



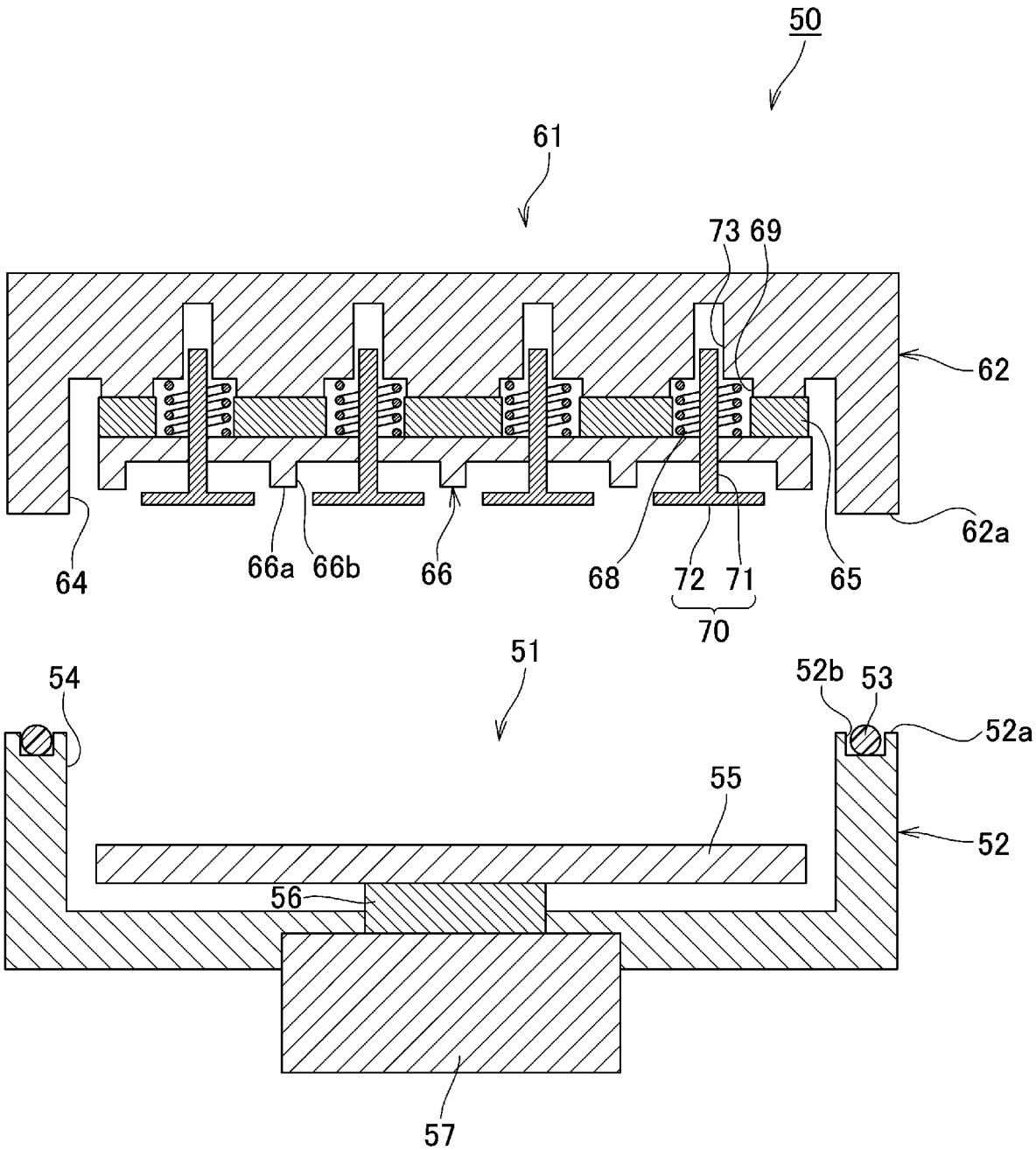
[図7]



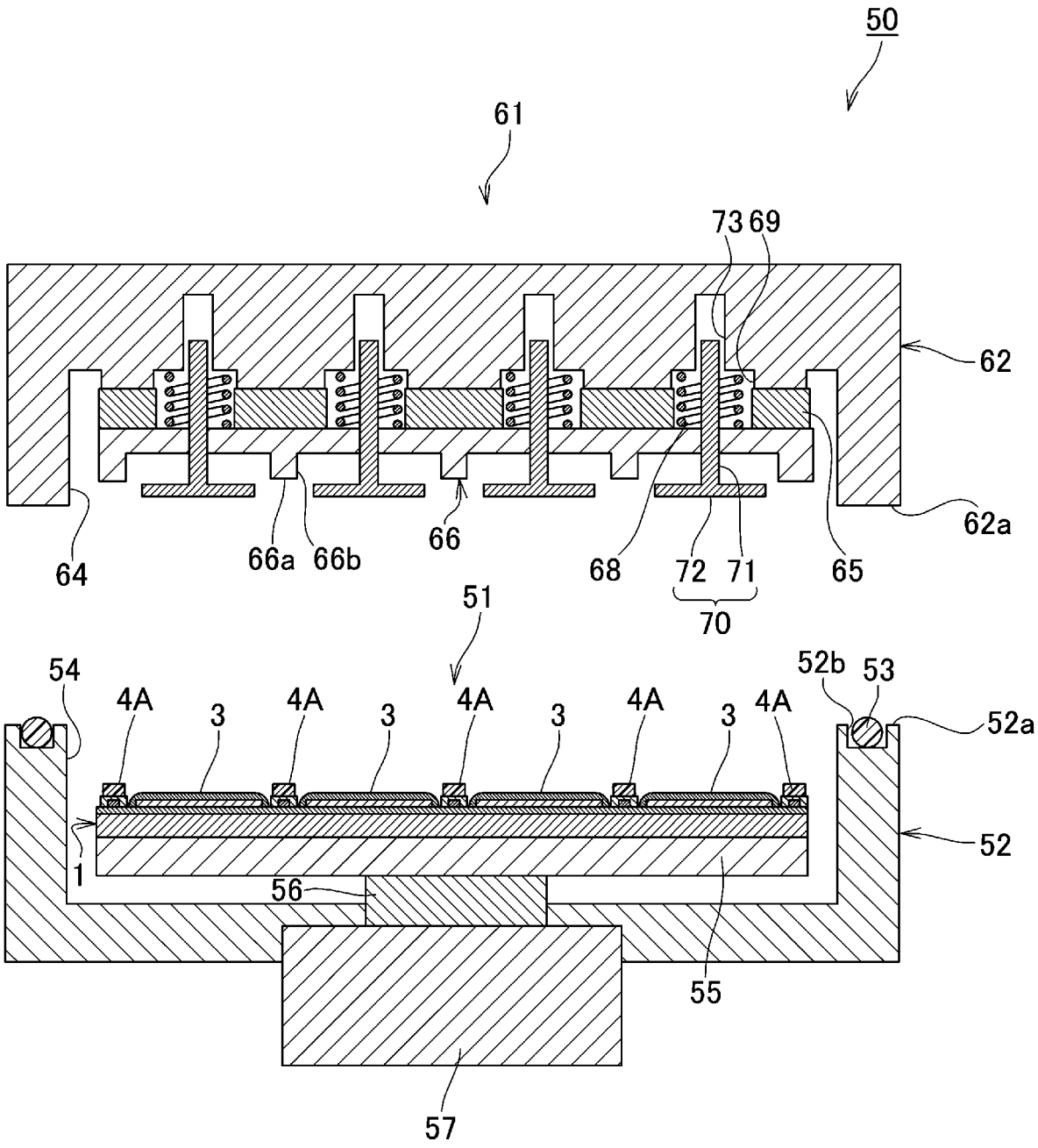
[図8]



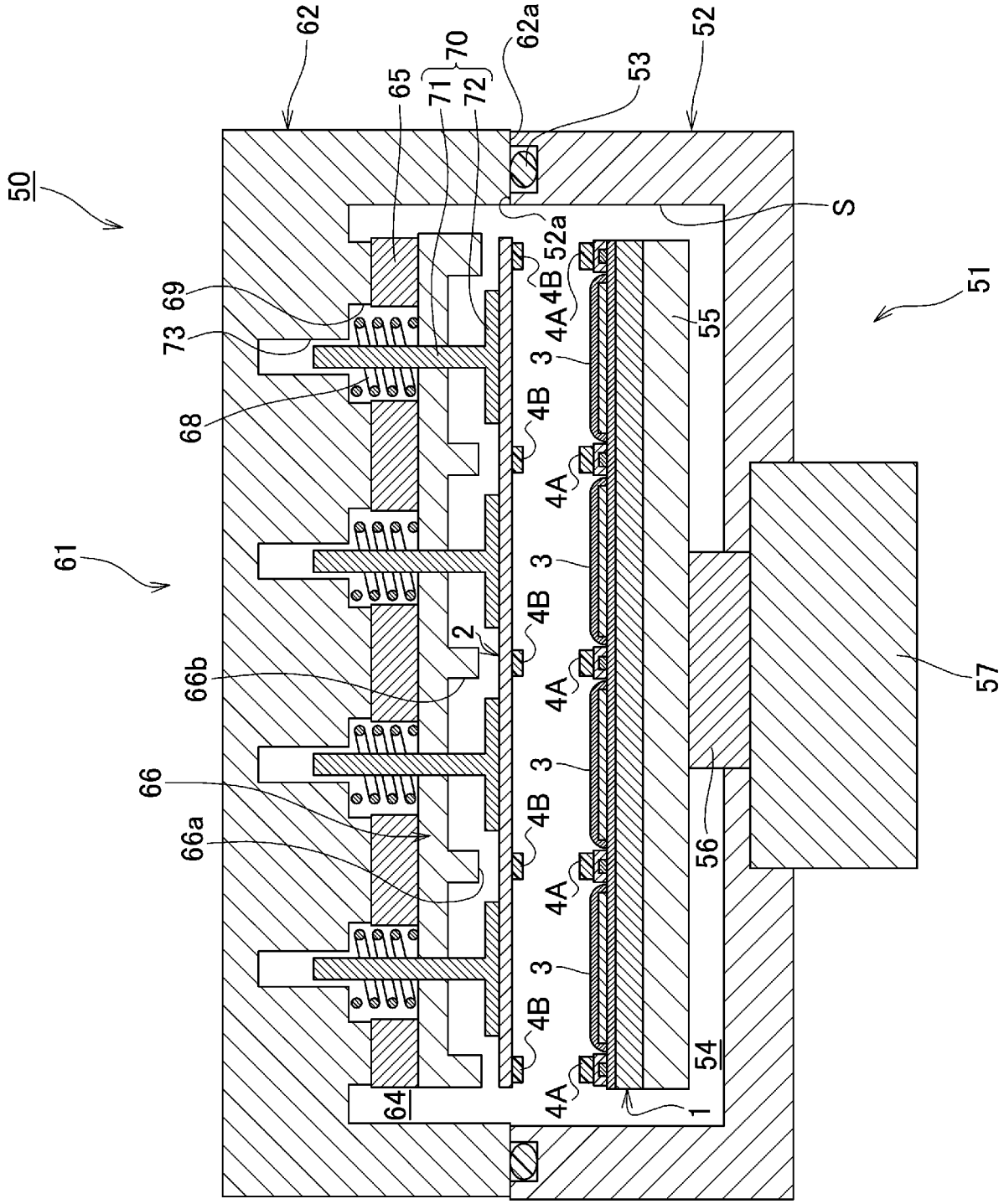
[図9]


50
61
73
69
62
62a
64
66a
66b
66
68
72
71
70
65
51
54
52b
53
52a
55
52
56
57

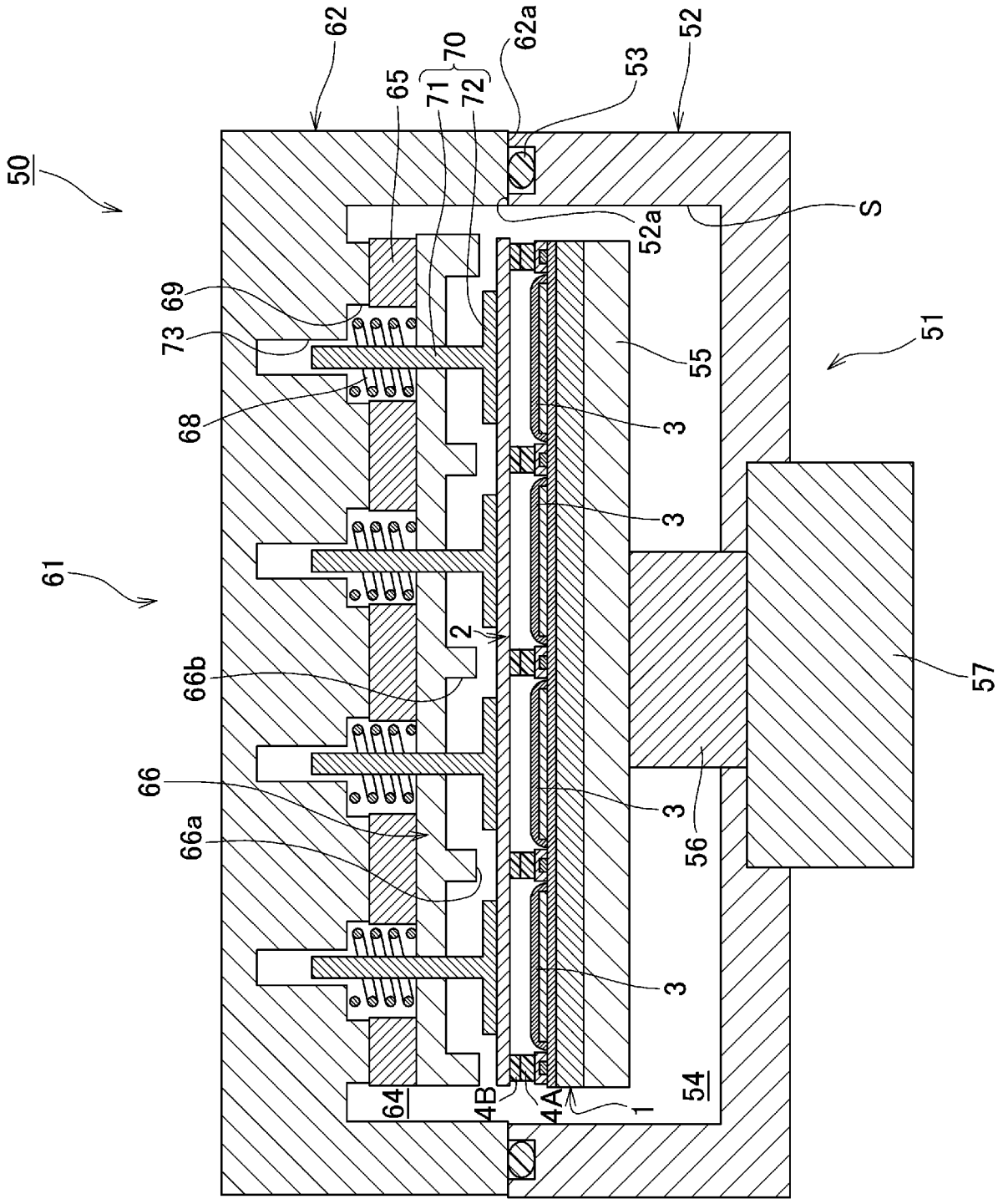
[図10]


50
61
73
69
62
62a
64
66a
66b
66
68
72
71
70
65
51
54
4A
3
52b
53
52a
52
1
56
55
57

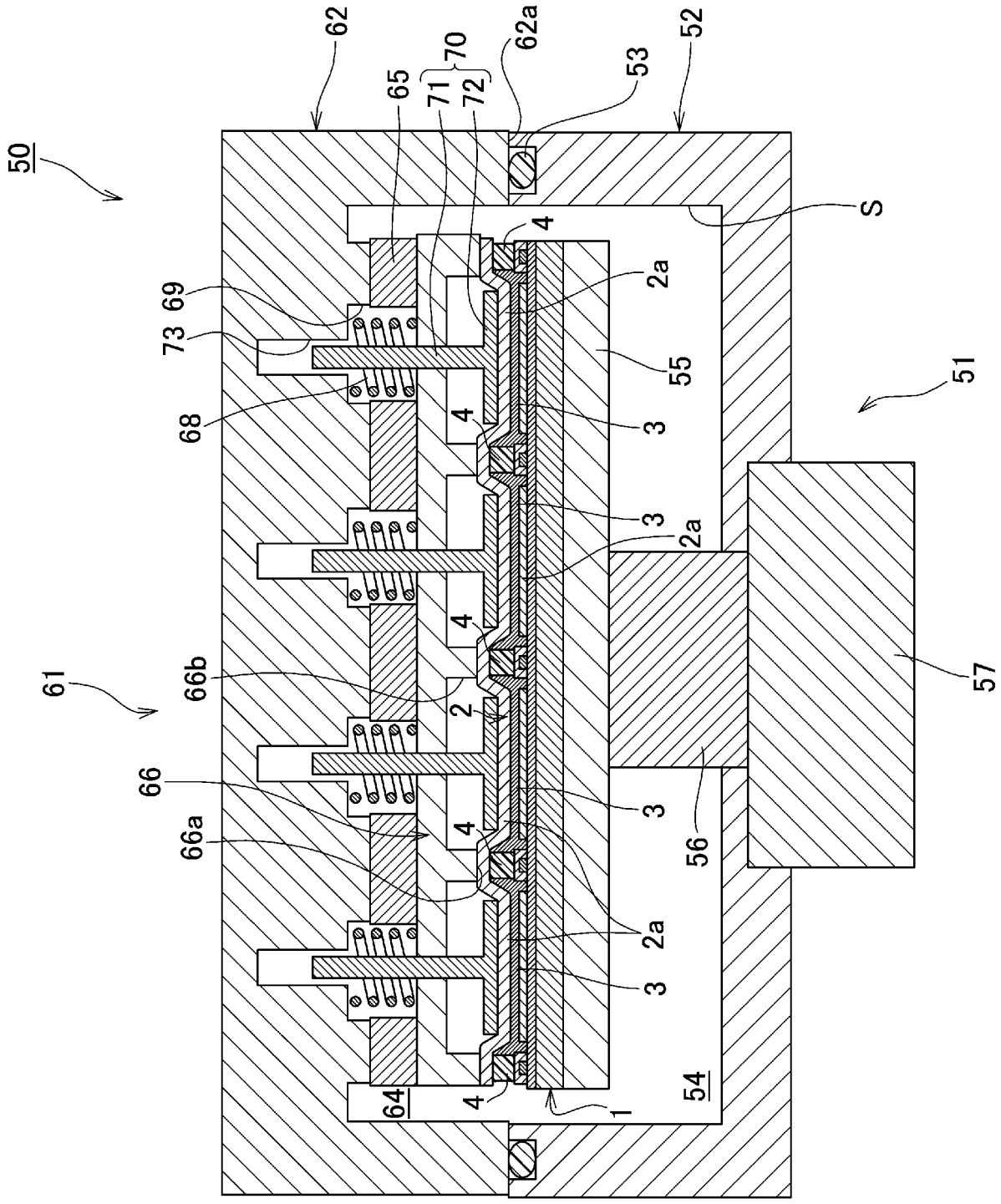
[図11]


62
65
71
70
72
62a
53
52
50
S
52a
4B
4A
69
73
68
61
66b
66
66a
2
3
55
51
57
56
64
54
1

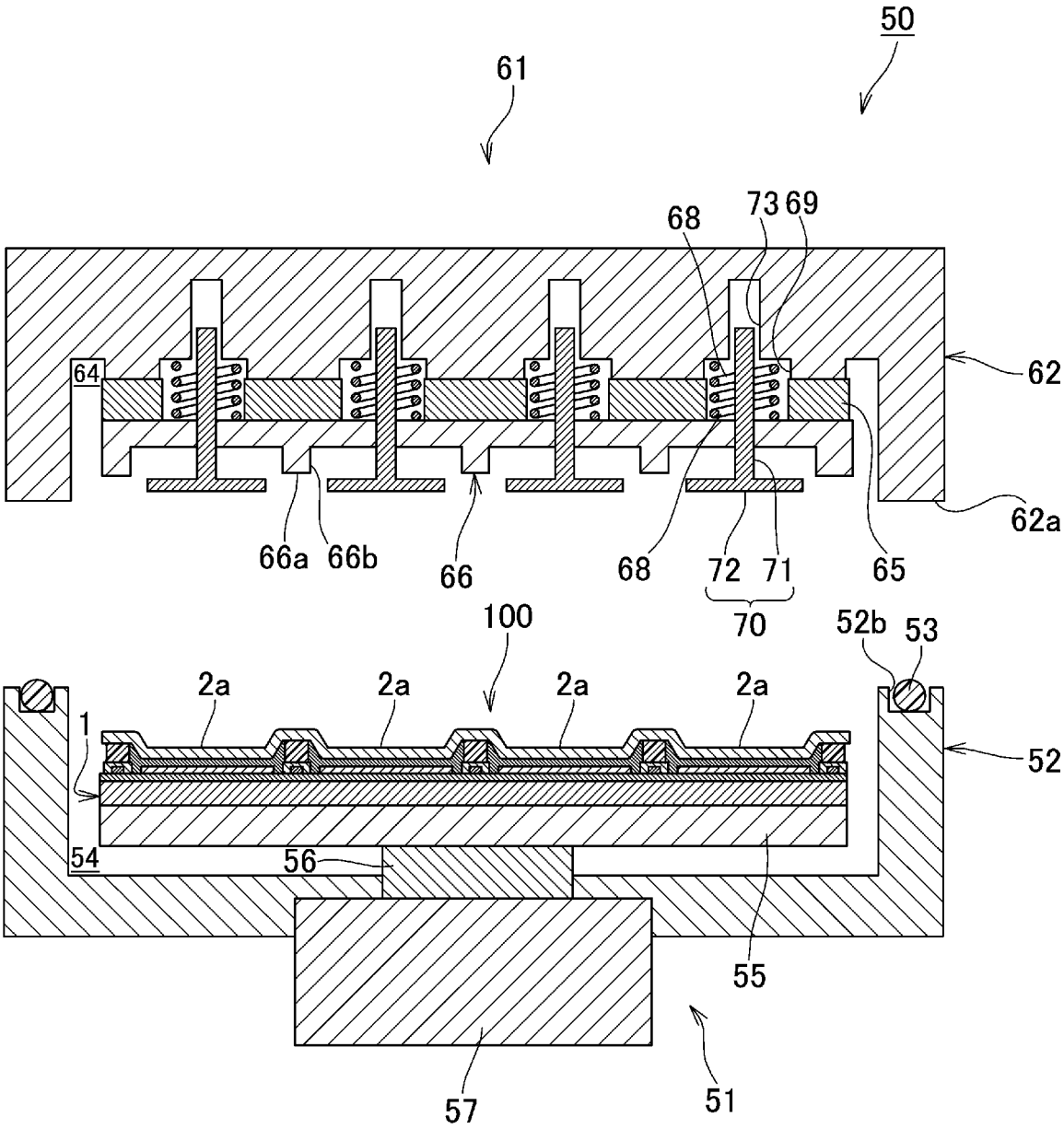
[図12]


62
65
71
70
72
62a
53
52
50
S
52a
69
73
68
55
51
3
61
2
66b
66
66a
56
57
64
4B
4A
1
54

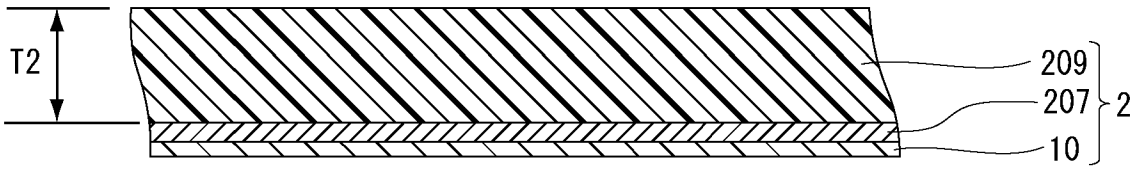
[図13]


62
65
71
70
72
62a
53
52
50
S
4
2a
69
73
55
51
68
3
2a
57
61
66b
2
66
56
66a
2a
64
54
1

[図14]


50
61
68
73
69
62
64
62a
66a
66b
66
68
72
71
70
65
100
52b
53
2a
2a
2a
2a
1
52
54
56
55
57
51

[図15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M14/00(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M14/00, H01L31/04

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X Y A	JP 2005-346971 A (Fujikura Ltd.), 15 December 2005 (15.12.2005), claims; paragraphs [0018] to [0027]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-5,7 6 8-11
Y	JP 2009-289736 A (Fujikura Ltd.), 10 December 2009 (10.12.2009), paragraphs [0056], [0163], [0172] & JP 2009-289735 A & JP 2009-289737 A & WO 2009/133689 A1 & WO 2009/133688 A1 & WO 2009/141964 A1	1-7
Y	JP 2008-153180 A (Fujikura Ltd.), 03 July 2008 (03.07.2008), paragraph [0061] (Family: none)	1-7

☒ 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
27 April, 2011 (27.04.11)	17 May, 2011 (17.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/058760

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-33815 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 12 February 2010 (12.02.2010), paragraphs [0047] to [0048] (Family: none)	1-7
Y A	JP 2010-3615 A (Fujikura Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims; paragraphs [0035] to [0038]; fig. 1 (Family: none)	1-7 8-11
X A	JP 2008-147037 A (Fujikura Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims; fig. 1 (Family: none)	1-3,5-7 4,8-11

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５８７６０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

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

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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
X Y A	JP 2005-346971 A (株式会社フジクラ) 2005.12.15, 【特許請求の範囲】、【００１８】－【００２７】、【図１】－【図２】（ファミリーなし）	１－５、７ ６ ８－１１
Y	JP 2009-289736 A (株式会社フジクラ) 2009.12.10, 【００５６】、【０１６３】、【０１７２】 & JP 2009-289735 A & JP 2009-289737 A & WO 2009/133689 A1 & WO 2009/133688 A1 & WO 2009/141964 A1	１－７

☑　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 ２７．０４．２０１１	国際調査報告の発送日 １７．０５．２０１１
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　２９３０ 前田　寛之 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
Ｙ	JP 2008-153180 A (株式会社フジクラ) 2008.07.03, 【００６１】（ファミリーなし）	１－７
Ｙ	JP 2010-33815 A (大日本印刷株式会社) 2010.02.12, 【００４７】－【００４８】（ファミリーなし）	１－７
Ｙ Ａ	JP 2010-3615 A (株式会社フジクラ) 2010.01.07, 【特許請求の範囲】、【００３５】－【００３８】、【図１】（ファミリーなし）	１－７ ８－１１
Ｘ Ａ	JP 2008-147037 A (株式会社フジクラ) 2008.06.26, 【特許請求の範囲】、【図１】（ファミリーなし）	１－３、５－７ ４、８－１１