

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/105089 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011年9月1日(01.09.2011)

- (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/JP2011/001069
- (22) 国際出願日: 2011年2月24日(24.02.2011)
- (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 2010-039846 2010年2月25日(25.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社(TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区赤坂五丁目3番1号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州工業大学(KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 林 博昭(HAYASHI, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1076325 東京都港区

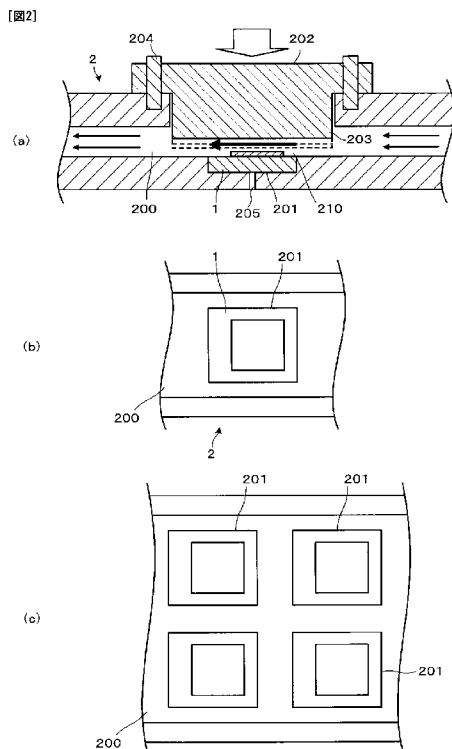
赤坂五丁目3番1号 赤坂Bizタワー 東京エレクトロン株式会社内 Tokyo (JP). 白土竜一(SHIRATSUCHI, Ryuichi) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学大学院工学研究院内 Fukuoka (JP). 大久保 末廣(OHKUBO, Suehiro) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学工学部内 Fukuoka (JP). 早瀬 修二(HAYASE, Shuzi) [JP/JP]; 〒8080196 福岡県北九州市若松区ひびきの2番4号 国立大学法人九州工業大学大学院生命体工学研究科内 Fukuoka (JP). 牟禮 泰一(MURE, Taiichi) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学大学院工学府内 Fukuoka (JP). 宍田 康裕(SHISHIDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学大学院工学府内 Fukuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所(SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR MANUFACTURING DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND METHOD OF MANUFACTURING DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 色素増感太陽電池の製造装置及び色素増感太陽電池の製造方法



(57) Abstract: Disclosed is an apparatus for manufacturing a dye-sensitized solar cell, which makes photosensitization dye solution come in contact with an electrode material layer that functions as a working electrode of a dye-sensitized solar cell, and makes the photosensitization dye be adsorbed by the electrode material layer, and which is provided with: a sealing-container formed substrate housing part for housing a substrate with the electrode material layer formed on the surface thereof; and a circulation mechanism that makes the photosensitization dye solution circulate so as to pass over the surface of the substrate housed within the substrate housing part. The cross section of the flowing path of the photosensitization dye solution at a section that faces the substrate housed within the substrate housing part is configured to be narrower than the cross sections of the flowing paths of the photosensitization dye solution at the other sections.

(57) 要約: 色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層に、光増感色素溶液を接触させ光増感色素を吸着させる色素増感太陽電池の製造装置であって、前記電極材料層が表面に形成された基板を收容する密閉容器状の基板收容部と、前記基板收容部に收容された前記基板の表面を通過するように前記光増感色素溶液を循環させる循環機構と、を具備し前記基板收容部における前記基板と対向する部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積が、他の部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積よりも小さく構成されている。



(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, JP, 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))

明 細 書

発明の名称：

色素増感太陽電池の製造装置及び色素増感太陽電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感太陽電池の製造装置及び色素増感太陽電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、単結晶、多結晶あるいはアモルファスのシリコン半導体を用いた太陽電池が、電卓などの電気製品や、住宅用などに用いられている。しかしながら、このようなシリコン半導体を用いた太陽電池の製造には、プラズマ CVD や高温結晶成長プロセスなどの高精度プロセスが用いられるため、多大のエネルギーを必要とすると共に、真空を必要とする高価な装置が必要なために製造コストが高くなっている。

[0003] そこで、常圧・大気雰囲気下により低コストで製造可能な太陽電池として、色素増感太陽電池が提案されている。一般的な構造の色素増感太陽電池は、透明基板の片側の表面に透明導電性を持つ薄膜と、その透明導電性を持つ薄膜の表面に、色素を吸着させた微粒子から構成される金属酸化物多孔質半導体層を有する作用極と、それに対向して触媒（例えば、白金やカーボン）を有する導電性基板）からなる対極と、その作用極と対極の間の電解質から構成される。光増感色素には、Ru をはじめとする金属を含む金属錯体系や、金属を含まない有機色素系が用いられる。

[0004] ところが、金属酸化物多孔質半導体層に色素を吸着させるための工程は、大気圧の暗所において、色素が溶けた溶液中に半日程度浸漬することによりなされる。よって、色素増感太陽電池の製造に要する時間を短く、より効率的に生産するためには、色素吸着工程の高速化が求められている。

[0005] 色素吸着の高速化の一つの方法として、たとえば、色素溶液として、金属錯体の一つである Ru 錯体を溶解した二酸化炭素の超臨界流体が得られる温

度、圧力条件下にある二酸化炭素を含む加圧流体中に、多孔性の金属酸化物半導体微粒子からなる膜を有する基板を浸漬する方法が提案されている。この方法によれば、30分の浸漬により色素吸着した膜において、従来の浸漬法により得られた膜よりも高い光電変換効率を得ることができるとする報告がある（例えば、特許文献1参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-71535公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] Ru錯体からなる色素は、高い光電変換効率を示すが、吸着には、長い時間を要する。超臨界二酸化炭素流体を含む加圧流体に溶解した色素に浸漬した場合には、30分程度の非常に短時間のうちに、酸化物半導体微粒子からなる多孔質体の表面に吸着するが、この加圧流体を得るためには、100気圧近い圧力に耐えることのできる大型の耐圧容器からなる色素吸着装置が必要である。大型セルの生産設備にこの耐圧性能を加えた場合、装置として非常に高価なものになり、色素増感太陽電池に要求される低価格の生産に相反するものとなる。

[0008] このため、100気圧近い高圧を使うことなく、短時間のうちに色素の吸着が可能な方法と装置により、色素増感太陽電池の生産工程の高速化および低コスト化と、この色素吸着過程を含むシステムにおいて製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上が望まれる。

[0009] 本発明は、上記従来の事情に対処してなされたもので、色素増感太陽電池の生産工程の高速化および低コスト化と、この色素吸着過程を含むシステムにおいて製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上を図ることのできる色素増感太陽電池の製造装置及び色素増感太陽電池の製造方法を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の色素増感太陽電池の製造装置の一態様は、色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層に、光増感色素溶液を接触させ光増感色素を吸着させる色素増感太陽電池の製造装置であって、前記電極材料層が表面に形成された基板を収容する密閉容器状の基板収容部と、前記基板収容部に収容された前記基板の表面を通過するように前記光増感色素溶液を循環させる循環機構と、を具備し、前記基板収容部における前記基板と対向する部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積が、他の部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積よりも小さく構成されていることを特徴とする。

[0011] 本発明の色素増感太陽電池の製造方法の一態様は、色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層に、光増感色素溶液を接触させ光増感色素を吸着させる色素増感太陽電池の製造方法であって、前記電極材料層が表面に形成された基板を、密閉容器状の基板収容部内に収容するとともに、前記基板収容部に収容された前記基板の表面と、当該表面と対向する前記基板収容部の対向面との間に形成した隘路を通過させて前記光増感色素溶液を循環させることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、色素増感太陽電池の生産工程の高速化および低コスト化と、この色素吸着過程を含むシステムにおいて製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上を図ることのできる色素増感太陽電池の製造装置及び色素増感太陽電池の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 本発明の一実施形態に係る光増感色素の吸着装置の構成を示す図。

[図2] 図1の光増感色素の吸着装置の要部構成を示す図。

[図3] 図1の光増感色素の吸着装置の要部構成を示す図。

[図4] 図1の光増感色素の吸着装置の要部構成を示す図。

[図5] 本発明の他の実施形態に係る光増感色素の吸着装置の構成を示す図。

発明を実施するための形態

- [0014] 以下、本発明の詳細を、図面を参照して実施形態について説明する。なお、以下の説明は一例に過ぎず、同一の物理的・化学的な条件を満足する種々の形態での実施が本発明の範囲内で可能である。
- [0015] 図1は、本発明の一実施形態に係る色素増感太陽電池の製造装置としての光増感色素の吸着装置100の全体構成を模式的に示すものである。この光増感色素の吸着装置100は、色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層が形成された基板1を配置するための基板収容部2を具備している。
- [0016] 基板収容部2は、密閉容器状に形成されており、この基板収容部2には、内部の光増感色素溶液の圧力を測定するための圧力計3と、光増感色素溶液の温度を測定するための温度計4とが設けられており、光増感色素溶液の圧力と温度を測定できるようになっている。基板収容部2の外部には、図示しない温調バスが設けられており、基板収容部2内の光増感色素溶液の温度を調節することができる。また、基板収容部2には、光増感色素溶液を循環させるための循環ライン10が接続されている。
- [0017] 循環ライン10には、光増感色素溶液を貯留するタンク11、ポンプ12、流量計13、手動バルブ14、15、ニードルバルブ16および反転バルブ31が介挿されている。また、循環ライン10には、基板収容部2の上流側から分岐して基板収容部2の下流側に接続するバイパスライン17が設けられており、このバイパスライン17には、手動バルブ18、19が介挿されている。このバイパスライン17は、基板収容部2をバイパスさせて光増感色素溶液を循環させるためのものであり、電極材料層が形成された基板1を基板収容部2に配置または取り出す際に用いられる。バイパスライン17に光増感色素溶液を循環させることにより、光増感色素溶液の循環を止めずに基板収容部2に光増感色素溶液を循環させないようにすることができる。このため、処理済みの基板1と次に処理する基板1との交換を容易に行い、速やかに次に処理する基板1の処理を実行することができる。基板収容部2に光増感色素溶液を循環させるか、基板収容部2をバイパスさせて光増感色素溶

液をバイパスライン１７に循環させるかは、手動バルブ１４、１５、１８、１９によって切り替えるようになっている。なお、光増感色素溶液は、光にあたると劣化してしまう。このため、循環ライン１０およびバイパスライン１７は光を透過しない部材で構成するか、光を透過しない部材で覆うことが望ましい。

[0018] 反転バルブ３１は、基板１に対する光増感色素溶液の流れを反転させるためのものである。基板１のサイズが大きい場合、光増感色素溶液の流れの上流側と下流側とで、基板１の電極材料層に対する光増感色素の吸着に差が出るおそれがある。また、基板収容部２に複数の基板１を配置して処理する場合、上流側に配置した基板１と下流側に配置した基板１との間で、光増感色素の吸着に差が出るおそれがある。よって、反転バルブ３１で流路を切り替えることにより光増感色素溶液の流れを反転させ、光増感色素を均一に吸着させるようにしてもよい。

[0019] 光増感色素溶液を貯留するタンク１１には、内部の光増感色素溶液の温度を調整するための温調バス２０と、タンク１１内の光増感色素溶液の温度を測定するための温度計２１が設けられている。そして、温調バス２０によって温調された光増感色素溶液を、ポンプ１２によって基板収容部２に循環させるようになっている。なお、光増感色素溶液がタンク１１から基板収容部２に到達する過程で光増感色素溶液の温度が変化する場合は、循環ライン１０を断熱性の高い部材で作成するか、循環ライン１０およびバイパスライン１７を断熱部材で覆ってもよい。

[0020] 光増感色素溶液は、光増感色素を溶媒に溶かしたものが用いられる。光増感色素には、Ruをはじめとする金属を含む金属錯体系と金属を含まない有機色素系がある。Ru系金属錯体には、N3、N719、ブラックダイが、よく用いられている。有機色素系では、インドリン系、キサントゲン系、クマリン系、ペリレン系、シアニン系、メロシアニン系、ポリエン系、ポルフィリン系などの色素を用いることができる。光増感色素を溶かす溶媒には、水、アルコール、アセトニトリル、エタノール、トルエン、ジメチルホルムア

ミド、テトラヒドロフランなどの一般的な有機溶媒を用いることができる。

[0021] 光増感色素溶液の濃度は、0.1 mM～1 mM程度の範囲にあることが望ましい。濃度が低いと吸着時間の増加を招くが、濃度が高すぎると、光増感色素が吸着する微粒子上で光増感色素同士の会合が生じてしまう。この会合は、光電変換の効率を低下させてしまう要因となる。また、光増感色素溶液の濃度は、電極材料層が形成された基板1に対して光増感色素の吸着処理を実施することにより、徐々に低下していく。また、溶媒が蒸発することにより増加する。このため、光増感色素溶液の濃度監視は重要となる。したがって、循環ライン10またはタンク11に光増感色素溶液の濃度を測定する濃度測定器を設けて、吸着処理中の光増感色素溶液の濃度変化を監視してもよい。

[0022] 図2は、上記基板收容部2の縦断面構成（図2（a））及び横断面構成（図2（b））を模式的に示すものであり、図3は、基板收容部2の上面の構成を、半部を切断して模式的に示す斜視図である。図2に示すように、基板收容部2には、断面矩形状に形成された光増感色素溶液を流通させるための流路200が形成されており、この流路200の略中央部に、基板1の外形に合わせて矩形状に凹陷され、基板1を載置する凹部201が設けられている。この凹部201には、基板1を固定するための吸着機構205が設けられている。

[0023] また、凹部201と対向する流路200の天井部には、蓋部材202が設けられている。この蓋部材202の下側には、流路200の形状に合わせて矩形状に突出する突出部203が設けられている。そして、この突出部203と基板1との間に形成される、基板1の表面と対向する部分の光増感色素溶液の流路（隘路）210が、他の部分より狭く、すなわち、流路の断面積が少なくなるように構成されている。なお、蓋部材202と突出部203は、複数（本実施形態では4本）のねじ204を外すことによって着脱自在とされており、突出量の異なる突出部203が設けられた蓋部材202と交換することによって、流路210の部分の断面積を変更することができるよう

になっている。

[0024] また、光増感色素溶液は光にあたると劣化してしまうため、蓋部材 202 と突出部 203 は光を透過しない部材で作成するのが望ましいが、本実施形態では透明なアクリルにより作成した。これにより、蓋部材 202 と突出部 203 を、基板收容部 2 の内部を観察するための観察窓として使用することができる。この場合、観察をしないときには蓋部 202 を遮光部材により覆うことが望ましい。

[0025] 図 4 は、上記流路 210 の部分の断面構成の一例を示すものである。この例では、流路幅 W が 90 mm、流路高さ T が 10 mm であり、突出部 203 の下面と基板 1 の上面との間隔 C_1 が略 1 mm、突出部 203 の側面と流路 200 側壁との間隔 C_2 が略 1 mm となっている。この場合、流路 210 の部分の流路面積は、 108 mm^2 となっている。

[0026] 上記構成の光増感色素の吸着装置 100 では、色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層が形成された基板 1 を基板收容部 2 に配置し、手動バルブ 14、15 を開き、手動バルブ 18、19 を閉じた状態でポンプ 12 を駆動することにより、所定温度に調整されたタンク 11 内の光増感色素溶液を循環させ、基板 1 の電極材料層に光増感色素を吸着させる。この際に流路 210 の部分の流路面積を小さくすることによって、短時間で効率的に必要な量の光増感色素を基板 1 の電極材料層に吸着させることができる。これは、流路 210 を流通する光増感色素溶液の圧力が上昇することにより、金属酸化物多孔質半導体層に光増感色素溶液が浸透しやすくなるという効果を得ることができ、流路 210 を流通する光増感色素溶液の流速が上昇することにより、金属酸化物多孔質半導体層の微粒子に光増感色素が接触する単位時間あたりの量が増加するという効果を得ることができたことによるものと考えられる。吸着装置 100 を用いて基板 1 に形成された電極材料層に光増感色素を吸着させた後は、基板 1 を対極と張り合わせて電解液を注入し、封止を行う。これにより色素増感太陽電池を得ることができる。

[0027] なお、本実施形態においては、突出部 203 が設けられた着脱自在な蓋部

材 202 を用いて流路 210 部分の流路面積を変更することができるようにしたが、流路 210 の流路面積が流路 200 の流路面積よりも小さくなるように、予め流路 210 の側壁を内側に突出させて形成してもよい。また、突出部が設けられた着脱自在な基板載置部材を用いてもよい。さらに、上下に可動な基板載置台を設け、基板 1 を流路 210 の壁面に近づけることにより、流路 210 の流路面積を流路 200 の流路面積よりも小さくしてもよい。また、流路 210 の壁面（例えば側壁）に流路 210 を狭める可動部材を設け、流路 210 の流路面積を、流路 200 の流路面積よりも小さくしてもよい。

[0028] さらに、基板収容部 2 に複数の基板 1 を収容するように構成してもよい。図 2（c）に示すように、複数の凹部 201 を設け、複数の基板 1 を収容するようにすれば、色素増感太陽電池の生産工程の更なる高速化および低コスト化を図ることができる。

[0029] 次に、図 5 を参照して他の実施形態に係る光増感色素の吸着装置 100a について説明する。変換効率の高い色素増感太陽電池を作成するためには、光増感色素の吸着を行った後に、光電変換に寄与しない余分な光増感色素を洗い落とすリンス処理が必要となる。この実施形態では温調バス 20 内に、光増感色素溶液を貯留するタンク 11 の他に、リンス液を貯留するリンスタンク 22 が設けられている。リンス液としては、水、アルコール、アセトニトリル、トルエン、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどの一般的な有機溶媒を用いることができるが、光増感色素を溶かす溶媒と同種の液を用いることが望ましい。また、このリンスタンク 22 にはリンス液の温度を測定するための温度計 23 が設けられている。

[0030] さらに、循環ライン 10 のタンク 11 及びリンスタンク 22 に出口側及び入口側に、夫々切り換え弁 24、25 が設けられており、循環ライン 10 によって循環する液体を、光増感色素溶液とリンス液とに切り替えられるようになっている。これによって、まず光増感色素溶液を循環させて基板 1 に光増感色素を吸着させた後、引き続きリンス液を循環させてリンスを行えるよ

うになっている。なお、他の部分については、図 1 に示した光増感色素の吸着装置 100 と同様に構成されているので、対応する部分には、対応する符号を付して重複した説明は省略する。

[0031] 上記の光増感色素の吸着装置は、色素増感太陽電池の作用極の製造における光増感色素の吸着工程を行った後に、引き続き変換効率の高い色素増感太陽電池の作成に必要なリンス工程を行うことができる。すなわち、色素増感太陽電池の製造装置のリンス工程を実施する装置として使用することができる。光増感色素の吸着工程を行った後に、基板 1 を装置から取り出すことなくリンス工程を実施することができるため、変換効率の高い色素増感太陽電池の生産工程のさらなる高速化を図ることができる。

[0032] (実施例)

次に、実施例について説明する。60mm×70mm×3mmの酸化スズにフッ素をドーピングしたFTOの薄膜つきガラス基板（日本板硝子、9～10Ω/□）を使用した。次に、FTO膜付き基板のFTO膜の上に、酸化チタン多孔質薄膜を形成した。酸化チタンは、市販の酸化チタンペーストTi-NanoxideD/SP(SOLARONIX)を使用した。これを、FTO膜付き基板のFTO膜上に、スクリーン印刷法を用いて50mm×50mmの範囲（後述する色素吸着量の評価時）若しくは、5mm×5mmの範囲（後述する特性評価時）に塗布して500度の電気炉で焼成後、8μm±0.5μmの厚さになるようにした。

[0033] 作用極である酸化チタン多孔質薄膜への色素の吸着に用いる溶液は、色素（DYESOL社製 ルテニウム（Ru）有機錯体 N719 cis-bis（isothiocyanato）bis（2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato）-ruthenium(II) bis-tetrabutylammonium）をエタノールにより0.3mMとしたものを使用した。上記した光増感色素の吸着装置100を用いて色素の吸着を行った後、吸着装置100から基板を取り出し、作用極を含む基板全体に付着している余分な色素を落とすため、静止したエタノールに15分間浸漬してリンスした。その後、その基板を乾燥し、ビーカーに0.1M水酸化ナトリウム水溶液を100

m l 入れ、色素が吸着した酸化チタン多孔質膜をビーカーに入れ完全に色素を溶かし出した。その溶液 3 m l を石英ガラスセルに入れ、分光光度計により吸光度を測定して吸着量を評価した。

[0034] 電解液は I_2 (ヨウ素) 0. 05 M、LiI (ヨウ化リチウム) 0. 5 M、tBP (ターシャリーブチルピリジン) 0. 58 M、DMP II (イオン液体) 0. 6 M を入れ、MeCN (アセトニトリル) を溶媒として調整した。

[0035] 対極の Pt 触媒は、スパッタリング法で厚み 10 nm 程度を ITO 膜付きガラス基板の ITO 膜上に製膜した。作用極と対極の張り合わせは、アイオノマー樹脂からなる熱可塑性のシート状の接着剤を置き、100度で熱圧着させることで組み合わせる。組み合わせたセルに上記電解液を注入し、封止することで光電変換素子を得た。

[0036] 作成した光電変換素子を色素増感太陽電池として、その電池特性を、AM 1. 5 の擬似太陽光を用いて特性評価した。光電変換素子の作成条件および I-V 実測値の結果(効率、 V_{oc} 、 J_{sc} 及び FF) を後述する表に示す。

[0037] まず、上記した光増感色素の吸着装置 100 を用いて、突出部 203 の下面と基板 1 の上面との間隔 C_1 と、色素の吸着量との関係を測定した結果について説明する。測定は、間隔 C_1 を 1 mm とした場合(流路面積 108 mm²) と、5 mm とした場合(流路面積 460 mm²) について行い、各々の場合について、光増感色素溶液の流量を 27000 mm³/s、54000 mm³/s、86400 mm³/s または 108000 mm³/s とし、浸漬時間を 15 分、30 分または 45 分として評価した。なお、光増感色素溶液の温度は 30℃ である。この結果を表 1 に示す。

[0038]

[表1]

条件	基板上部隙間 (mm)	流路幅 (mm)	流路面積 (mm ²)	基板上部流速 (mm/s)	流量 (mm ³ /s)	圧力 (kPa) : 測定値	温度 (°C)	濃度 (mM)	浸漬時間 (分) に対する 吸着量 [(nmol/cm ²)/ μ m]		
									15 分	30 分	45 分
1-①	1	90	108	250	27000	2.3~3.2	30°C	0.3	7.09	9.81	11.26
1-②	1	90	108	500	54000	6.5~7.0	30°C	0.3	7.02	10.35	11.47
1-③	1	90	108	800	86400	14.0~16.0	30°C	0.3	-	11.71	-
1-④	1	90	108	1000	108000	19.6~25.5	30°C	0.3	9.41	12.91	13.51
5-①	5	90	460	59	27000	0.9~1.8	30°C	0.3	4.64	7.78	9.76
5-②	5	90	460	117	54000	5.3~7.3	30°C	0.3	4.8	8.47	10.11
5-③	5	90	460	188	86400	11.9~13.0	30°C	0.3	5.55	8.87	12.15
5-④	5	90	460	235	108000	18.5~20.1	30°C	0.3	6.1	9.12	11.57

- [0039] ここで、色素増感太陽電池の場合、光増感色素の吸着量は、少なくとも $8.0 \text{ (nmol/cm}^2\text{)}/\mu\text{m}$ 程度以上であることが望ましい。このような吸着量を得るためには、大気中、室温、溶液が静止状態において吸着を行った場合、少なくとも5～6時間程度の時間を要していた。
- [0040] 一方、上記の表1に示されるように、間隔 C_1 を1mmとした場合、間隔 C_1 を5mmとした場合のいずれの場合においても、30分程度の時間で上記の吸着量を得ることができた。また、間隔 C_1 を1mmとした場合、同一の流量で間隔 C_1 を5mmとした場合に比べて、短時間で高い吸着量となっていることが確認できた。例えば、流量を $108000 \text{ mm}^3/\text{s}$ とした場合、間隔 C_1 を1mmでは、15分で吸着量が $9.41 \text{ (nmol/cm}^2\text{)}/\mu\text{m}$ となり、同一の流量で間隔 C_1 を5mmとした場合の30分での吸着量 $9.12 \text{ (nmol/cm}^2\text{)}/\mu\text{m}$ より多くなっている。したがって、間隔 C_1 を狭くすることによって、より短時間で必要な吸着量を得ることができる。この場合間隔 C_1 は、5mm以下とすることが好ましく、1mm以下とすることがさらに好ましい。以上のように、基板1の表面と対向する部分の光増感色素溶液の流路断面積を小さくする（間隔 C_1 を狭くする）ことによって、短時間で効率良く光増感色素を吸着させることができる。
- [0041] 次に、図5に示した光増感色素溶の吸着装置100aを使用し、上記のような光増感色素の吸着に引き続き、リンス液によるリンスを行った場合のリンスの進行状況を調べた結果について説明する。前述した5mm×5mmの酸化チタン多孔質薄膜を形成し、吸着装置100を使用して光増感色素の吸着を行った。色素の吸着は、間隔 C_1 を1mm、光増感色素溶液の流量を $108000 \text{ mm}^3/\text{s}$ 、浸漬時間を60分、光増感色素溶液の温度を30℃として行った。色素の吸着後に、吸着装置100から基板を取り出し、静止したエタノールに1分間または15分間浸漬することによりリンスして作成したセルについて、その特性を測定した結果、表2に示す結果となり、その変換効率はそれぞれ5.3%、5.7%となった。また、吸着装置100aを使用し、同様の条件にて色素吸着を行った後に、間隔 C_1 を1mm、リンス液流

量を $27000 \text{ mm}^3/\text{s}$ として、1 分間リンスを行って作成したセルについて、その特性を測定した結果、表 2 に示す結果となり、その変換効率は 5.7 % となった。すなわち、図 5 に示した光増感色素溶の吸着装置 100 a を使用し、光増感色素の吸着後に、光増感色素の吸着と同様にリンス液を循環させて 1 分間リンスを行った場合、静止したエタノールに 15 分間浸漬してリンスした場合と同様な特性を得ることができ、静止したエタノールに 1 分間浸漬してリンスした場合よりも高い特性を得ることができた。したがって、短時間で効率良く光増感色素のリンスを行うことができた。

[0042] [表 2]

リンス条件	Jsc [mA/cm ²]	Voc [mV]	F.F	効率 (%)
EtOH 浸漬 (15 分)	12.4	660	0.696	5.7
EtOH 浸漬 (1 分)	11.2	670	0.706	5.3
1-① (1 分)	11.8	685	0.705	5.7

[0043] 以上説明したとおり、本発明の実施形態によれば、色素増感太陽電池の生産工程の高速化および低コスト化と、この色素吸着過程を含むシステムにおいて製造される色素増感太陽電池の光電変換効率の向上を図ることのできる色素増感太陽電池の製造装置及び製造方法を提供することができる。なお、本発明は、上記の実施形態及び実施例に限定されるものではなく、各種の変形が可能であることは勿論である。

産業上の利用可能性

[0044] 本発明の色素増感太陽電池の製造装置及び色素増感太陽電池の製造方法は、色素増感太陽電池の製造分野等で利用することができる。したがって、産業上の利用可能性を有する。

符号の説明

[0045] 1 ……基板、2 ……基板収容部、3 ……圧力計、4 ……温度計、10 ……循環ライン、11 ……タンク、12 ……ポンプ、13 ……流量計、14, 15, ……手動バルブ、16 ……ニードルバルブ、17 ……バイパスライン、

18, 19……手動バルブ、20……温調バス、21……温度計、31……
反転バルブ

請求の範囲

- [請求項1] 色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層に、光増感色素溶液を接触させ光増感色素を吸着させる色素増感太陽電池の製造装置であって、
- 前記電極材料層が表面に形成された基板を収容する密閉容器状の基板収容部と、
- 前記基板収容部に収容された前記基板の表面を通過するように前記光増感色素溶液を循環させる循環機構と、
- を具備し、
- 前記基板収容部における前記基板と対向する部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積が、他の部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積よりも小さく構成されている
- ことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。
- [請求項2] 請求項1記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、
- 前記基板収容部の前記基板と対向する部位に、前記光増感色素溶液の流路内に突出する着脱自在の突出部が設けられ、当該突出部を変更することによって、前記基板収容部における前記基板と対向する部分の前記光増感色素溶液の流路の断面積を変更可能とされていることを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。
- [請求項3] 請求項1又は2記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、
- 前記基板収容部には複数の前記基板が配置されることを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。
- [請求項4] 請求項1～3いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、
- 前記光増感色素溶液の流れを反転させる反転機構を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。
- [請求項5] 請求項1～4いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、

前記光増感色素溶液の温度を制御する温度制御機構を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。

[請求項6] 請求項 1 ～ 5 いずれか 1 項記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、

前記光増感色素溶液の流量を制御する流量制御機構を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 いずれか 1 項記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、

前記光増感色素溶液の濃度を検出する濃度測定器を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 いずれか 1 項記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、

前記光増感色素をリンスするためのリンス液を貯留するリンス液タンクを具備し、前記光増感色素溶液と切り替えて前記基板収容部に前記リンス液を循環可能に構成されていることを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。

[請求項9] 請求項 8 記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、

前記リンス液の温度を制御する温度制御機構を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。

[請求項10] 請求項 8 又は 9 記載の色素増感太陽電池の製造装置であって、

前記リンス液の流量を制御する流量制御機構を具備したことを特徴とする色素増感太陽電池の製造装置。

[請求項11] 色素増感太陽電池の作用極として機能する電極材料層に、光増感色素溶液を接触させ光増感色素を吸着させる色素増感太陽電池の製造方法であって、

前記電極材料層が表面に形成された基板を、密閉容器状の基板収容部内に収容するとともに、

前記基板収容部に収容された前記基板の表面と、当該表面と対向す

る前記基板收容部の対向面との間に形成した隘路を通過させて前記光増感色素溶液を循環させる

ことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項12] 請求項11記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記基板の表面と、前記基板收容部の対向面との間の間隔が5mm以下となるように前記隘路が形成されていることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項13] 請求項11記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記基板の表面と、前記基板收容部の対向面との間の間隔が1mm以下となるように前記隘路が形成されていることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項14] 請求項11～13いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記電極材料層が、金属酸化物半導体多孔質層であることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項15] 請求項11～14いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記光増感色素は、Ru金属錯体系増感色素又は有機色素系増感色素であることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項16] 請求項11～15いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記光増感色素溶液中の前記光増感色素の濃度は0.1mM～1mMの範囲にあることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項17] 請求項11～16いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、
前記基板收容部に複数の前記基板を配置することを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

[請求項18] 請求項11～17いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法

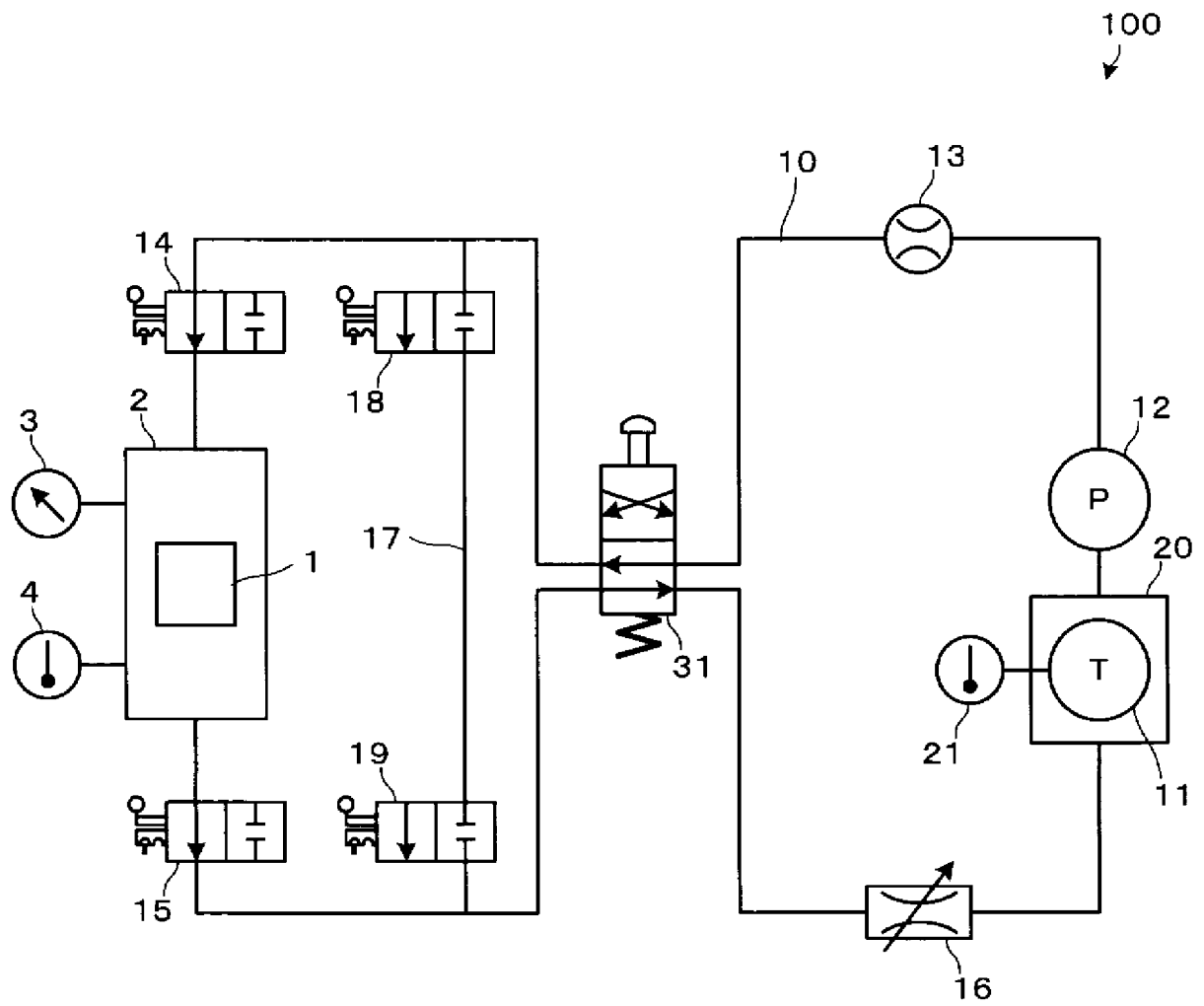
であって、

前記光増感色素溶液の流れを反転させることを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

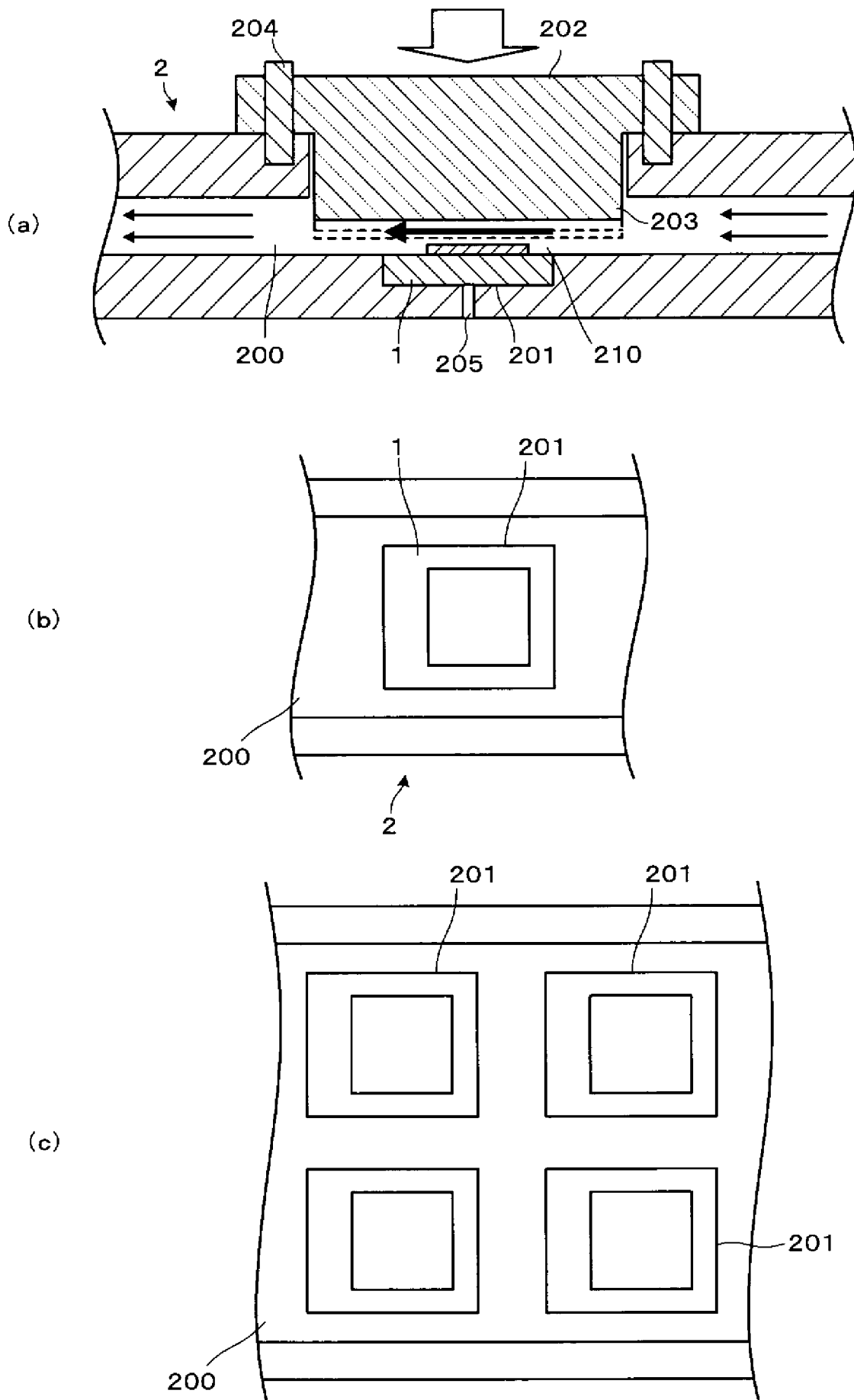
[請求項19] 請求項11～18いずれか1項記載の色素増感太陽電池の製造方法であって、

前記光増感色素を吸着させた後に、前記基板收容部から前記基板を取り出さずに、引き続きリンス処理を行うことを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

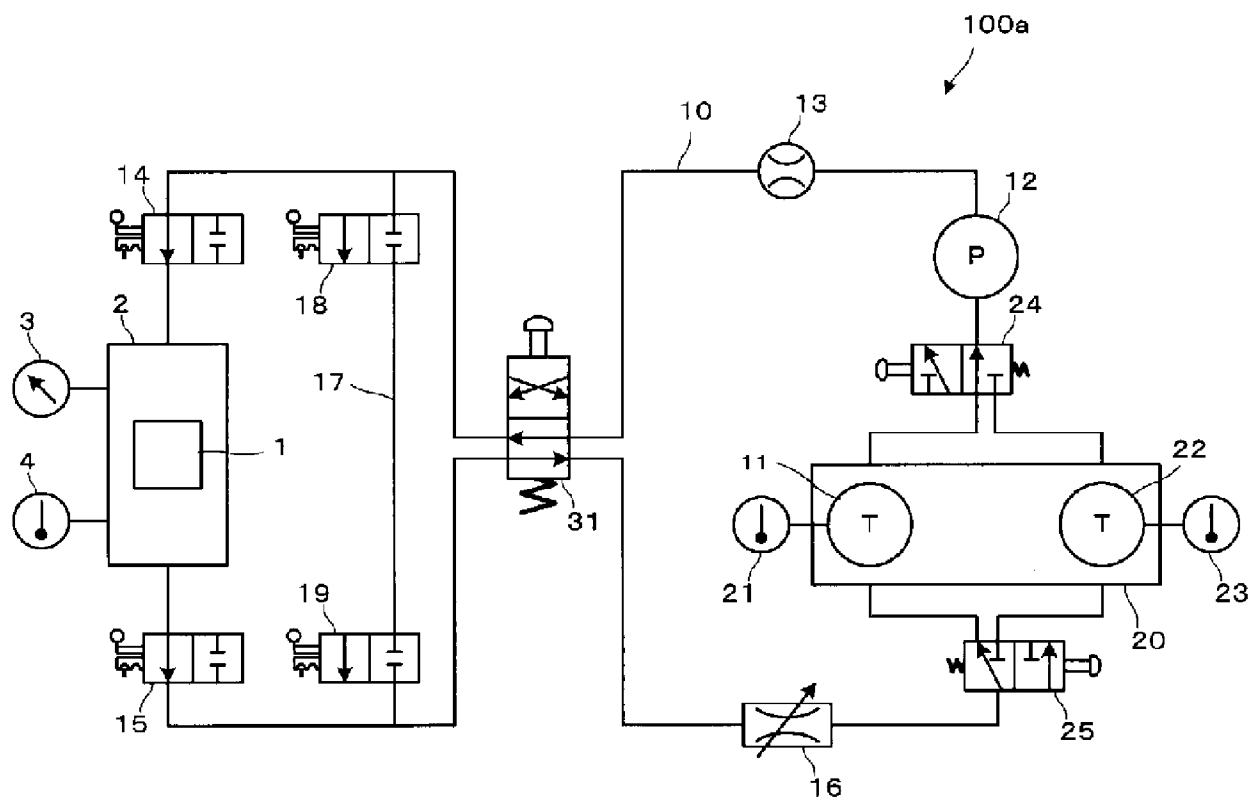
[図1]



[図2]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001069

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 2002-75472 A (Sharp Corp.), 15 March 2002 (15.03.2002), claims; paragraphs [0048] to [0054]; fig. 5 (Family: none)	1, 3-4, 6, 8-19 5, 7 2
X Y A	JP 2001-185244 A (Sharp Corp.), 06 July 2001 (06.07.2001), claims; paragraph [0044]; fig. 6 & US 2001/0004901 A1	1, 3-4, 6, 8-19 5, 7 2
Y	JP 2004-14370 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), paragraph [0021] (Family: none)	5

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 March, 2011 (31.03.11)

Date of mailing of the international search report
12 April, 2011 (12.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/001069

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 2010-9830 A (Konica Minolta Business Technologies, Inc.), 14 January 2010 (14.01.2010), paragraphs [0093] to [0118] (Family: none)	5
Y	JP 2008-243752 A (TDK Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraph [0042] & US 2008/0236658 A1 & EP 1978136 A1	7

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(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（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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 2002-75472 A（シャープ株式会社）2002.03.15, 【特許請求の範囲】、【0 0 4 8】 - 【0 0 5 4】、【図 5】（ファミリーなし）	1、3 - 4、6、 8 - 1 9 5、7 2
X Y A	JP 2001-185244 A（シャープ株式会社）2001.07.06, 【特許請求の範囲】、【0 0 4 4】、【図 6】 & US 2001/0004901 A1	1、3 - 4、6、 8 - 1 9 5、7 2

☒ 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

3 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 4 . 2 0 1 1

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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	JP 2004-14370 A (三菱化学株式会社) 2004.01.15, 【0021】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2010-9830 A (コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社) 2010.01.14, 【0093】 - 【0118】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2008-243752 A (TDK株式会社) 2008.10.09, 【0042】 & US 2008/0236658 A1 & EP 1978136 A1	7