

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

and projections are formed in a portion of a surface of the protective layer, where if this photoelectric conversion element is viewed from the direction perpendicular to the one surface of the transparent substrate, at least the protective layer and the counter substrate of the photoelectric conversion cell overlap each other, said surface of the protective layer being on the reverse side of the transparent substrate-side surface.

(57) 要約：透明基板と、透明基板の一面上に設けられる少なくとも1つの光電変換セルと、透明基板の一面側に設けられ、光電変換セルを覆って保護する保護層とを備える光電変換素子が開示されている。光電変換セルは、透明基板の一面上に設けられる電極と、電極に対向する対向基板とを備えている。光電変換素子においては、光電変換素子を透明基板の一面に直交する方向に見た場合、保護層の透明基板と反対側の面のうち、少なくとも保護層と光電変換セルの対向基板とが重なり合う部分に凹凸が形成されている。

明 細 書

発明の名称：光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 光電変換素子として、安価で、高い光電変換効率を得られることから色素を用いた光電変換素子が注目されており、色素を用いた光電変換素子に関して種々の開発が行われている。

[0003] 色素を用いた光電変換素子は一般に、透明基板と、透明基板の一面上に設けられる少なくとも1つの光電変換セルとを備えており、光電変換セルは、透明基板上に設けられる電極と、電極に対向する対極などの対向基板と、電極と対向基板との間に設けられる酸化物半導体層と、酸化物半導体層に担持される色素とを備えている。

[0004] このような色素を用いた光電変換素子としては、例えば下記特許文献1に記載の色素増感型太陽電池素子が知られている。下記特許文献1には、透明基板上に、光電変換セルを覆うように設けられるバックシートを備えた色素増感太陽電池素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許5456118号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記特許文献1に記載の色素増感太陽電池素子は以下に示す課題を有していた。

[0007] すなわち、上記特許文献1に記載の色素増感太陽電池素子は、周囲の温度が高温状態から低下する場合における光電変換特性の回復性の向上の点で改善の余地があった。

[0008] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性を向上させることができ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

[0009] まず本発明者らは、上記特許文献1の色素増感太陽電池素子において、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素子において、周囲の温度が高温状態になり、光電変換セルの温度が上昇した場合に、その光電変換セルの熱が、光電変換セルを覆っているバックシートから放熱されにくいことが、上記課題が生じる原因ではないかと本発明者らは考えた。そこで、本発明者らはさらに鋭意検討を重ねた結果、以下の発明により上記課題を解決し得ることを見出した。

[0010] すなわち、本発明は、透明基板と、前記透明基板の一面上に設けられる少なくとも1つの光電変換セルと、前記透明基板の前記一面側に設けられ、前記光電変換セルを覆って保護する保護層とを備える光電変換素子であって、前記光電変換セルが、前記透明基板の前記一面上に設けられる電極と、前記電極に対向する対向基板とを備え、前記光電変換素子を前記透明基板の前記一面に直交する方向に見た場合、前記保護層の前記透明基板と反対側の面のうち、少なくとも前記保護層と前記光電変換セルの前記対向基板とが重なり合う部分に凹凸が形成されている、光電変換素子である。

[0011] この光電変換素子によれば、光電変換素子を透明基板の一面に直交する方向に見た場合、保護層の透明基板と反対側の面のうち少なくとも保護層と光電変換セルの対向基板とが重なり合う部分に凹凸が形成されている。このため、保護層の透明基板の反対側の面のうち、保護層と光電変換セルの対向基板とが重なり合う部分の表面積が広がる。そのため、周囲の温度が高温状態から低下する場合でも、光電変換セルの熱を保護層から効果的に放出させることが可能となり、光電変換セルの温度上昇による出力の低下を速やかに回復することが可能となる。従って、本発明の光電変換素子によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性を向上させる

ことが可能となる。なお、このような効果は、特に光電変換素子を低照度で発電させる場合に顕著である。ここで、「低照度」とは、1万ルクス以下の照度をいう。

[0012] 上記光電変換素子においては、前記保護層と前記対向基板とが密着していることが好ましい。

[0013] この場合、保護層と対向基板との間に空気層が存在しない。このため、保護層と光電変換セルの対向基板とが密着していない場合と比べて、光電変換セルの熱を、空気層を介さずに保護層に直接伝えやすくなる。すなわち、保護層と光電変換セルの対向基板とが密着していない場合と比べて、光電変換セルの熱が放出されやすくなる。その結果、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換セルの温度上昇による出力の低下をより速やかに回復することが可能となり、光電変換特性の回復性をより向上させることが可能となる。

[0014] 上記光電変換素子においては、前記保護層が樹脂層を有し、前記樹脂層がポリイミド樹脂を含むことが好ましい。

[0015] この場合、樹脂層が、優れた絶縁性を有するポリイミド樹脂を含むため、より優れた絶縁性を保護層に付与することができる。

[0016] 上記光電変換素子においては、前記保護層が樹脂層を有し、前記樹脂層がポリイミド樹脂を含む場合には、前記対向基板が金属基板を有し、前記保護層の前記樹脂層が前記対向基板の前記金属基板に密着していることが好ましい。

[0017] この場合、ポリイミド樹脂が、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さい線膨張係数を有するため、樹脂層の線膨張係数も、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さくなる。一方、対向基板に含まれる金属基板も、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さい線膨張係数を有する。このため、温度変化の大きい環境下においても、金属基板に対して樹脂層が追従しやすく、樹脂層と金属基板との間に加えられるせん断応力を小さくすることができ、樹脂層が金属基板から剥離す

ることが十分に抑制される。

[0018] ここで、前記金属基板に導電部材が接続され、前記保護層の前記樹脂層が前記導電部材に密着していてもよい。

[0019] この場合、導電部材も、対向基板に含まれる金属基板と同様、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さい線膨張係数を有する。このため、温度変化の大きい環境下においても、導電部材に対して樹脂層が追従しやすく、樹脂層によって導電部材が引っ張られて切断されることが十分に抑制される。

[0020] 上記光電変換素子においては、前記凹凸が、算術平均粗さ R_a が $0.2 \mu m$ 以上である凹凸であることが好ましい。

[0021] この場合、凹凸が、算術平均粗さ R_a が $0.2 \mu m$ 未満である凹凸である場合と比べて、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換セルの温度上昇による出力の低下をより速やかに回復することが可能となり、光電変換特性の回復性をより向上させることが可能となる。

[0022] 上記光電変換素子においては、前記凹凸が、算術平均粗さ R_a が $0.3 \mu m$ 以上である凹凸であることが好ましい。

[0023] この場合、保護層がより熱を放射しやすくなり、光電変換セルの温度上昇による出力の低下をより速やかに回復させることが可能となる。

[0024] 上記光電変換素子においては、前記凹凸が、算術平均粗さ R_a が $15 \mu m$ 以下である凹凸であることが好ましい。

[0025] この場合、凹凸が、算術平均粗さ R_a が $15 \mu m$ を超える凹凸である場合と比較して、光電変換素子が筐体に組み込まれ、筐体と光電変換素子の保護層とが密着した状態で使用される場合に、筐体と光電変換素子の保護層との接触面積がより大きくなる。このため、光電変換セルの熱を保護層及び筐体を通じてより効果的に放出させることが可能となり、光電変換セルの温度上昇による出力の低下をより速やかに回復することが可能となる。

[0026] 上記光電変換素子においては、前記保護層が黒色であることが好ましい。

[0027] この場合、熱放射が特に大きくなり、光電変換セルで発生した熱が放出さ

れやすくなるため、保護層がより効果的に熱を放出させることが可能となる。従って、光電変換素子によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性をより向上させることができる。

[0028] なお、本発明において「算術平均粗さ R_a 」とは、触針式段差計によって測定される値を言う。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性を向上させることができる光電変換素子が提供される。

図面の簡単な説明

[0030] [図1]本発明の光電変換素子の一実施形態を示す平面図である。

[図2]図1のⅠⅠ－ⅠⅠ線に沿った切断面端面図である。

[図3]図1の光電変換素子における透明導電層のパターンを示す平面図である。

[図4]図1の光電変換素子のうち保護層を取り除いた部分を示す平面図である。

[図5]図4の光電変換素子のうち保護層を取り除いた部分を、封止部を横切る平面で切断した状態を示す断面図である。

[図6]図1の光電変換素子の製造方法の途中で得られる構造体を示す平面図である。

発明を実施するための形態

[0031] 以下、本発明の光電変換素子の一実施形態について図1～図5を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明の光電変換素子の一実施形態を示す平面図、図2は、図1のⅠⅠ－ⅠⅠ線に沿った切断面端面図、図3は、図1の光電変換素子における透明導電層のパターンを示す平面図、図4は、図1の光電変換素子のうち保護層を取り除いた部分を示す平面図、図5は、図4の光電変換素子のうち保護層を取り除いた部分を、封止部を横切る平面で切断した状態を示す断面図である。

[0032] 図1及び図2に示すように、光電変換素子100は、受光面11aを有す

る透明基板 11 と、透明基板 11 のうち受光面 11 a と反対側の一面（以下、「セル設置面」と呼ぶ）11 b 上に設けられる 1 つの光電変換セル 20 と、透明基板 11 のセル設置面 11 b 側に設けられ、光電変換セル 20 を覆って保護する保護層 30 とを備えている。

[0033] 図 3 に示すように、透明基板 11 のセル設置面 11 b 上には、透明導電層 12 が設けられている。透明導電層 12 は、電極 12 A と、光電変換セル 20 から電流を取り出すための導電性の第 1 電流取出し部 12 B と、光電変換セル 20 から電流を取り出すための導電性の第 2 電流取出し部 12 D と、電極 12 A、第 1 電流取出し部 12 B 及び第 2 電流取出し部 12 D を包囲するように設けられる分離部 12 C とを有する。電極 12 A と、第 1 電流取出し部 12 B 及び分離部 12 C とは、溝 40 を介して互いに絶縁された状態で配置されている。電極 12 A と第 2 電流取出し部 12 D とは互いに接続されている。分離部 12 C と、第 1 電流取出し部 12 B 及び第 2 電流取出し部 12 D とは溝 40 を介して互いに絶縁された状態で配置されている。第 1 電流取出し部 12 B 及び第 2 電流取出し部 12 D も溝 40 を介して隣り合うように互いに絶縁された状態で配置されている。

[0034] 図 2 に示すように、光電変換セル 20 は、透明基板 11 のセル設置面 11 b 上に設けられる電極 12 A と、電極 12 A に対向する対向基板 50 と、透明基板 11 及び対向基板 50 の間に設けられる環状の封止部 60 と、電極 12 A 上に設けられる酸化物半導体層 13 と、少なくとも封止部 60 と電極 12 A との間に設けられる絶縁層 70 と、電極 12 A 及び対向基板 50 の間に配置される電解質 80 とを備えている。

[0035] 図 2 及び図 5 に示すように、第 1 電流取出し部 12 B 上には第 1 外部接続端子 15 a が設けられており、第 1 電流取出し部 12 B 上であって第 1 外部接続端子 15 a と封止部 60 との間には接続端子 16 が第 1 外部接続端子 15 a と離間して設けられている。一方、図 5 に示すように、第 2 電流取出し部 12 D 上には第 2 外部接続端子 15 b が設けられている。また、第 2 電流取出し部 12 D と電極 12 A とにまたがるように、電極 12 A 及び第 2 電流

取出し部 12D よりも低い抵抗を有する集電配線 17 が設けられており、集電配線 17 の一端（以下、「第 1 集電配線端」と呼ぶ）17a は、第 2 電流取出し部 12D 上であって第 2 外部接続端子 15b と封止部 60 との間で第 2 外部接続端子 15b と離間した位置に接続され、集電配線 17 の他端（以下、「第 2 集電配線端」と呼ぶ）17b は、電極 12A 上で封止部 60 の外側の位置に接続されている。

[0036] 図 2 に示すように、対向基板 50 は、基板と電極を兼ねる金属基板 51 と、金属基板 51 の電極 12A 側に設けられて電解質 80 の還元に参加する触媒層 52 とを備えている。

[0037] そして、図 2 及び図 4 に示すように、接続端子 16 と金属基板 51 とは導電部材 90 によって接続されている。導電部材 90 は、本体部 90a と、本体部 90a と接続端子 16 とを接続する少なくとも 1 本（図では 3 本）の配線部 90b とを有している。

[0038] 図 5 に示すように、絶縁層 70 は、光電変換素子 100 を透明基板 11 のセル設置面 11b に直交する方向 Y に見た場合に、封止部 60 の外周縁 70c より内側の内側絶縁層 70a と、封止部 60 の外周縁 70c より外側の外側絶縁層 70b とを有している。内側絶縁層 70a は、酸化物半導体層 13 と接するように設けられている。すなわち、内側絶縁層 70a は、溝 40 から光電変換セル 20 内への水分の侵入を抑制するため、封止部 60 の外周縁 70c より内側で溝 40 だけでなく電極 12A のうち酸化物半導体層 13 が設けられている領域を除く領域の全体をも覆っている。また、内側絶縁層 70a は、溝 40 と重なる部分では、溝 40 から光電変換セル 20 内への水分の侵入をより十分に抑制するため、溝 40 に入り込んでいる。外側絶縁層 70b は、透明導電層 12 のうち、第 1 外部接続端子 15a と接続端子 16 との間の接続端子－外部接続端子間領域 101、及び、第 2 外部接続端子 15b と第 1 集電配線端 17a との間の配線－外部接続端子間領域 102 以外の領域を覆い隠すように設けられている。また、透明基板 11 のセル設置面 11b 上で封止部 60 の外側の領域のうち第 1 外部接続端子 15a と第 2 外部

接続端子 15 b との間の外部接続端子間領域 103 は、絶縁層 70 の外側絶縁層 70 b によって覆い隠されている。また、透明基板 11 のセル設置面 11 b 上で封止部 60 の外側の領域のうち接続端子 16 と第 1 集電配線端 17 a との間の配線—接続端子間領域 104 も絶縁層 70 の外側絶縁層 70 b によって覆い隠されている。

[0039] また図 1 及び図 2 に示すように、保護層 30 は、光電変換セル 20 のみならず、透明基板 11 上の領域のうち、第 1 外部接続端子 15 a 及び第 2 外部接続端子 15 b 以外の領域を覆っている。すなわち、保護層 30 は、絶縁層 70 の外側絶縁層 70 b、接続端子—外部接続端子間領域 101、配線—外部接続端子間領域 102、外部接続端子間領域 103、及び、配線—接続端子間領域 104 をも覆い隠している。また、保護層 30 の透明基板 11 と反対側の面 30 a 全体には凹凸 31 が形成されている（図 2 参照）。また、本実施形態では、保護層 30 は、対向基板 50 の金属基板 51 と密着している。すなわち、保護層 30 と対向基板 50 との間には空気層が存在しない。

[0040] 光電変換素子 100 によれば、光電変換素子 100 を透明基板 11 のセル設置面 11 b に直交する方向 Y に見た場合、保護層 30 の透明基板 11 と反対側の面 30 a 全体に凹凸 31 が形成されている。従って、少なくとも保護層 30 と光電変換セル 20 の対向基板 50 とが重なり合う部分には凹凸 31 が形成されている。このため、保護層 30 の透明基板 11 の反対側の面 30 a 全体において表面積が広がる。そのため、周囲の温度が高温状態から低下する場合でも、光電変換セル 20 の熱を保護層 30 から効果的に放出させることが可能となり、光電変換セル 20 の温度上昇による出力の低下を速やかに回復することが可能となる。従って、光電変換素子 100 によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性を向上させることができる。

[0041] また、保護層 30 は、対向基板 50 の金属基板 51 と密着している。すなわち、保護層 30 と対向基板 50 との間に空気層が存在しない。このため、保護層 30 と光電変換セル 20 の対向基板 50 とが密着していない場合と比

べて、光電変換セル 20 の熱を、空気層を介さずに保護層 30 に直接伝えることが可能となる。その結果、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換セル 20 の温度上昇による出力の低下をより速やかに回復することが可能となり、光電変換特性の回復性をより向上させることが可能となる。

[0042] また、保護層 30 は、熱伝導率の高い金属基板 51 と密着しているので、保護層 30 が、熱伝導率が比較的低い絶縁層と密着する場合に比べて、光電変換セル 20 の熱をより効果的に保護層 30 に伝えることが可能となり、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性をより十分に向上させることが可能となる。

[0043] 次に、透明基板 11、透明導電層 12、酸化物半導体層 13、第 1 外部接続端子 15a、第 2 外部接続端子 15b、接続端子 16、集電配線 17、色素、保護層 30、対向基板 50、封止部 60、絶縁層 70、電解質 80 及び導電部材 90 について詳細に説明する。

[0044] <透明基板>

透明基板 11 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）、および、ポリエーテルスルホン（PES）などが挙げられる。透明基板 11 の厚さは、光電変換素子 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 0.05 ～ 1.0 mm の範囲にすればよい。

[0045] <透明導電層>

透明導電層 12 に含まれる材料としては、例えばスズ添加酸化インジウム（ITO）、酸化スズ（SnO₂）、フッ素添加酸化スズ（FTO）などの導電性金属酸化物が挙げられる。透明導電層 12 は、単層でも、異なる導電性金属酸化物を含む複数の層の積層体で構成されてもよい。透明導電層 12 が単層で構成される場合、透明導電層 12 は、高い耐熱性及び耐薬品性を有することから、FTO を含むことが好ましい。透明導電層 12 は、ガラスフリ

ットをさらに含んでもよい。透明導電層 1 2 の厚さは例えば 0. 0 1 ~ 2 μ m の範囲にすればよい。

[0046] <酸化物半導体層>

酸化物半導体層 1 3 は、酸化物半導体粒子で構成される。酸化物半導体粒子は、例えば酸化チタン (TiO_2)、酸化シリコン (SiO_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_2O_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。

[0047] 酸化物半導体層 1 3 は通常、光を吸収するための吸収層で構成されるが、吸収層と吸収層を透過した光を反射して吸収層に戻す反射層とで構成されてもよい。

[0048] 酸化物半導体層 1 3 の厚さは特に限定されるものではないが、通常は、0. 5 ~ 5 0 μ m とすればよい。

[0049] <外部接続端子>

第 1 外部接続端子 1 5 a 及び第 2 外部接続端子 1 5 b は、金属材料を含む。金属材料としては、例えば銀、銅およびインジウムなどが挙げられる。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。第 1 外部接続端子 1 5 a、第 2 外部接続端子 1 5 b は例えば金属材料のみからなる焼結体で構成される。

[0050] <接続端子>

接続端子 1 6 は金属材料を含む。接続端子 1 6 は、第 1 外部接続端子 1 5 a 及び第 2 外部接続端子 1 5 b と同一の材料で構成されても異なる材料で構成されてもよいが、同一の材料で構成されることが好ましい。

[0051] <集電配線>

集電配線 1 7 は金属材料を含む。集電配線 1 7 は第 1 外部接続端子 1 5 a

及び第2外部接続端子15bと同一の材料で構成されても異なる材料で構成されてもよいが、同一の材料で構成されることが好ましい。

[0052] <色素>

色素としては、例えばビピリジン構造、ターピリジン構造を含む配位子を有するルテニウム錯体、ポルフィリン、エオシン、ローダミン、メロシアンなどの有機色素などの光増感色素や、ハロゲン化鉛系ペロブスカイト結晶などの有機-無機複合色素などが挙げられる。ハロゲン化鉛系ペロブスカイトとしては、例えば $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ ($\text{X}=\text{Cl}$ 、 Br 、 I) が用いられる。ここで、色素として光増感色素を用いる場合には、光電変換素子100は色素増感光電変換素子となり、光電変換セル20は色素増感光電変換セルとなる。

[0053] 上記色素の中でも、ビピリジン構造又はターピリジン構造を含む配位子を有するルテニウム錯体からなる光増感色素が好ましい。この場合、光電変換素子100の光電変換特性をより向上させることができる。

[0054] <保護層>

上述した通り、保護層30の透明基板11と反対側の面30aには凹凸31が形成されている。

[0055] 保護層30の凹凸31の凹凸の程度は、特に限定されるものではないが、凹凸31は、算術平均粗さ R_a が $0.2\mu\text{m}$ 以上である凹凸であることが好ましい。この場合、凹凸31が、算術平均粗さ R_a が $0.2\mu\text{m}$ 未満である凹凸である場合と比べて、表面積がより広くなる。そのため、周囲の温度が高温状態から低下する場合でも、光電変換セル20の熱を保護層30からより効果的に放出させることが可能となり、光電変換セル20の温度上昇による出力の低下を速やかに回復することが可能となる。従って、光電変換素子100によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性をより向上させることができる。

[0056] 凹凸31は、算術平均粗さ R_a が $0.3\mu\text{m}$ 以上である凹凸であることがより好ましい。この場合、保護層30がより熱を放射しやすくなり、光電変

換セル 20 の温度上昇による出力の低下をより速やかに回復させることが可能となる。

[0057] 凹凸 31 は、算術平均粗さ R_a が $15\ \mu\text{m}$ 以下である凹凸であることが好ましい。この場合、凹凸 31 が、算術平均粗さ R_a が $15\ \mu\text{m}$ を超える凹凸である場合と比較して、光電変換素子 100 が筐体（図示せず）に組み込まれ、筐体と光電変換素子 100 の保護層 30 とが密着した状態で使用される場合に、筐体と光電変換素子 100 の保護層 30 との接触面積がより大きくなる。このため、光電変換セル 20 の熱を保護層 30 及び筐体を通じてより効果的に放出させることが可能となり、光電変換セル 20 の温度上昇による出力の低下をより速やかに回復することが可能となる。

[0058] 凹凸 31 は、算術平均粗さ R_a が $10\ \mu\text{m}$ 以下である凹凸であることがより好ましい。

[0059] なお、保護層 30 の厚さを十分に確保できる場合には、凹凸 31 は、深さが同一である凹部及び高さが同一である凸部の少なくとも一方を規則正しく配列させたものとすることができる。この場合は、表面積をより広げることが可能となり、光電変換セル 20 で発生した熱をより効果的に放出させることができる。

[0060] 保護層 30 は通常、透明基板 11 側に樹脂材料（絶縁材料）からなる層（樹脂層）を有する。この場合、保護層 30 は、例えば樹脂材料からなる少なくとも 1 つの層（樹脂層）で構成されてもよいし、樹脂層と金属材料からなる層（金属層）とを含む積層体で構成されてもよい。樹脂材料としては、例えばポリイミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂などが挙げられる。

[0061] 中でもポリイミド樹脂が好ましい。この場合、樹脂層が、優れた絶縁性を有するポリイミド樹脂を含むため、より優れた絶縁性を保護層 30 に付与することができる。また、ポリイミド樹脂が、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さい線膨張係数を有するため、樹脂層の線膨張係数も、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さくなる。一方

、対向基板 50 に含まれる金属基板 51 も、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さい線膨張係数を有する。このため、温度変化の大きい環境下においても、金属基板 51 に対して樹脂層が追随しやすく、樹脂層と金属基板 51 との間に加えられるせん断応力を小さくすることができ、樹脂層が金属基板 51 から剥離することが十分に抑制される。さらに、ポリイミド樹脂は金属層に比べて低い誘電率を有するため、樹脂層に代えて金属層が用いられる場合と異なり、保護層 30 が対向基板 50 の金属基板 51 と電極 12A とを短絡させることをより十分に抑制することができる。

[0062] ここで、保護層 30 の樹脂層が、図 2 に示すように、金属基板 51 に接続されている導電部材 90 に密着していてもよい。この場合、導電部材 90 も、対向基板 50 に含まれる金属基板 51 と同様、ポリイミド樹脂以外の絶縁性プラスチック材料よりも小さい線膨張係数を有する。このため、温度変化の大きい環境下においても、導電部材 90 に対して樹脂層が追随しやすく、樹脂層によって導電部材 90 が引っ張られて切断されることが十分に抑制される。

[0063] また金属材料としては、アルミニウム及びステンレスなどが挙げられる。

[0064] 保護層 30 は、図 2 では対向基板 50 の金属基板 51 と直接密着しているが、保護層 30 は、接着剤を介して間接的に対向基板 50 の金属基板 51 と密着していてもよい。

[0065] 保護層 30 の色は、特に限定されるものではないが、黒色であることが好ましい。この場合、熱放射が特に大きくなり、光電変換セル 20 で発生した熱が放出されやすくなるため、保護層 30 がより効果的に熱を放出させることが可能となる。従って、光電変換素子 100 によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性をより向上させることができる。

[0066] 保護層 30 の厚さは特に限定されないが、30～300 μm であることが好ましい。この場合、保護層 30 の耐熱性がより高くなる。

[0067] <対向基板>

対向基板 50 は、上述したように、基板と電極とを兼ねる金属基板 51 と、触媒層 52 とを備える。

[0068] (金属基板)

金属基板 51 は、金属で構成されればよいが、この金属は、不動態を形成し得る金属であることが好ましい。この場合、金属基板 51 が電解質 80 によって腐食されにくくなるため、光電変換素子 100 は、より優れた耐久性を有することが可能となる。不動態を形成し得る金属としては、例えばチタン、ニッケル、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ステンレス又はこれらの合金等が挙げられる。金属基板 51 の厚さは、光電変換素子 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 0.005～0.1 mm とすればよい。

[0069] (触媒層)

触媒層 52 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。ここで、炭素系材料としては、カーボンブラックやカーボンナノチューブが好適に用いられる。

[0070] <封止部>

封止部 60 を構成する材料としては、例えばアイオノマー、エチレンービニル酢酸無水物共重合体、エチレンーメタクリル酸共重合体、エチレンービニルアルコール共重合体等を含む変性ポリオレフィン樹脂、紫外線硬化樹脂、及び、ビニルアルコール重合体などの樹脂が挙げられる。これらの樹脂は単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0071] 封止部 60 の厚さは特に限定されないが、通常は 10～50 μm であり、好ましくは 20～40 μm である。この場合、封止部 60 の内部への水の侵入をより十分に抑制できる。

[0072] <絶縁層>

絶縁層 70 は絶縁材料で構成されていればよい。このような絶縁材料としては、樹脂や無機絶縁材料が挙げられるが、中でも、無機絶縁材料が好ましい。この場合、絶縁層 70 は封止部 60 の外周縁 70c より内側で溝 40 だ

けでなく電極 12A のうち酸化物半導体層 13 が設けられている領域を除く領域の全体をも覆っており、無機材料は樹脂よりも高い封止能を有するため、溝 40 からの水分の侵入をより十分に抑制できる。このような無機絶縁材料としては、例えばガラスが挙げられる。

[0073] 絶縁層 70 を構成する絶縁材料は着色されていることが好ましい。この場合、光電変換素子 100 を受光面 11a 側から見た場合、対向基板 50 が際立って見えることを十分に抑制することが可能となる。このため、良好な外観を実現することができる。また、電極 12A を着色させないで済むため、光電変換素子 100 の光電変換特性の低下を十分に抑制することができる。着色された絶縁材料としては、例えば着色されたガラス等の無機絶縁材料が用いられる。

[0074] 絶縁層 70 の色は限り特に限定されるものではなく、目的に応じて種々の色を用いることが可能である。

[0075] 絶縁層 70 の厚さは特に限定されるものではないが、通常は $10 \sim 30 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $15 \sim 25 \mu\text{m}$ である。

[0076] <電解質>

電解質 80 は、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、バレロニトリル、ピバロニトリルなどを用いることができる。酸化還元対としては、ヨウ化物イオン／ポリヨウ化物イオン（例えば $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ ）のほか、臭化物イオン（臭素イオン）／ポリ臭化物イオン、亜鉛錯体、鉄錯体、コバルト錯体などのレドックス対が挙げられる。なお、ヨウ化物イオン／ポリヨウ化物イオンは、ヨウ素（ I_2 ）と、アニオンとしてのアイオダイド（ I^- ）を含む塩（イオン性液体や固体塩）とによって形成することができる。アニオンとしてアイオダイドを有するイオン性液体を用いる場合には、ヨウ素のみ添加すればよく、有機溶媒や、アニオンとしてアイオダイド以外のイオン性液体を用いる場合には、 Li^+ や

テトラブチルアンモニウムアイオダイドなどのアニオンとしてアイオダイド（ I^- ）を含む塩を添加すればよい。

[0077] また電解質 80 は、有機溶媒に代えて、イオン液体を用いてもよい。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、室温付近で熔融状態にある常温熔融塩が用いられる。このような常温熔融塩としては、例えば、1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムアイオダイド、1-エチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ジメチルイミダゾリウムアイオダイド、エチルメチルイミダゾリウムアイオダイド、ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイド、ブチルメチルイミダゾリウムアイオダイド、又は、メチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドが好適に用いられる。

[0078] また、電解質 80 は、上記有機溶媒に代えて、上記イオン液体と上記有機溶媒との混合物を用いてもよい。

[0079] また電解質 80 には添加剤を加えることができる。添加剤としては、 Li^+ 、 I_2 、4-tert-ブチルピリジン、グアニジウムチオシアネート、1-メチルベンゾイミダゾール、1-ブチルベンゾイミダゾールなどが挙げられる。

[0080] さらに電解質 80 としては、上記電解質に 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電解質を用いてもよい。

[0081] なお、電解質 80 は、ヨウ化物イオン／ポリヨウ化物イオン（例えば I^-/I_3^- ）からなる酸化還元対を含み、ポリヨウ化物イオンの濃度が 0.006 mol/l リットル以下であることが好ましい。この場合、電子を運ぶポリヨウ化物イオンの濃度が低いため、漏れ電流をより減少させることができる。このため、開放電圧をより増加させることができるため、光電変換特性をより向上させることができる。特に、ポリヨウ化物イオンの濃度は 0.005 mol/l リットル以下であることが好ましく、 $0 \sim 6 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$ リッ

トルであることがより好ましく、 $0 \sim 6 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ ／リットルであることがさらに好ましい。この場合、光電変換素子 100 を透明基板 11 の受光面 11a 側から見た場合に、電解質 80 の色を目立たなくすることができる。

[0082] <導電部材>

導電部材 90 は金属材料を含む。金属材料としては、例えば銀又は銅などを用いることができる。導電部材 90 は、金属材料のほか、さらにバインダ樹脂を含んでもよい。バインダ樹脂としては、例えばエポキシ樹脂、ポリエステル樹脂およびアクリル樹脂などが挙げられる。中でも、高温になっても熱膨張しにくく、抵抗の経時的変化をより小さくできることから、エポキシ樹脂やポリエステル樹脂が好ましい。

[0083] 導電部材 90 は、上述したように、本体部 90a と配線部 90b とを有する。導電部材 90 の本体部 90a は、金属基板 51 に直接接続される第 1 層と、第 1 層の上に設けられる第 2 層とを有する積層体で構成されてもよい。この場合、第 1 層は、金属材料、バインダ樹脂及びカーボンを含み、第 2 層は、金属材料及びバインダ樹脂を含み、第 1 層中のカーボンの含有率が、第 2 層中のカーボンの含有率よりも大きいことが好ましい。この場合、導電部材 90 が金属基板 51 から剥離しにくくなる。

[0084] 次に、光電変換素子 100 の製造方法について図 1 及び図 3～図 6 を参照しながら説明する。図 6 は、図 1 の光電変換素子の製造方法の途中で得られる構造体を示す断面図である。

[0085] まず 1 つの透明基板 11 のセル設置面 11b 上に透明導電膜を形成してなる積層体を用意する。

[0086] 透明導電膜の形成方法としては、スパッタ法、蒸着法、スプレー熱分解法又は CVD 法などが用いられる。

[0087] 次に、図 3 に示すように、透明導電膜に対して溝 40 を形成し、透明導電層 12 を形成する。このとき、透明導電層 12 は、電極 12A、第 1 電流取出し部 12B、分離部 12C 及び第 2 電流取出し部 12D が形成されるよう

に形成する。

[0088] 溝40は、例えばYAGレーザ又はCO₂レーザ等を光源として用いたレーザスクライブ法によって形成することができる。

[0089] 次に、第1電流取出し部12B上に第1外部接続端子15aの前駆体及び接続端子16の前駆体を形成する。第1外部接続端子15aの前駆体及び接続端子16の前駆体は、例えば銀ペーストを塗布し乾燥させることで形成することができる。

[0090] また、第2電流取出し部12D上には、第2外部接続端子15bの前駆体を形成する。第2外部接続端子15bの前駆体は、例えば銀ペーストを塗布し乾燥させることで形成することができる。

[0091] また、電極12Aと第2電流取出し部12Dとにまたがるように集電配線17の前駆体を形成する。このとき、集電配線17は、その一端が、第2電流取出し部12D上であって第2外部接続端子15bの前駆体と離間した位置に配置され、他端が、電極12A上の位置に配置されるように形成される。集電配線17の前駆体は、例えば銀ペーストを塗布し乾燥させることで形成することができる。

[0092] さらに、透明導電層12のうち、酸化物半導体層13が形成される予定の領域（以下、「半導体層形成予定領域」と呼ぶ）、接続端子－外部接続端子間領域101、及び、配線－外部接続端子間領域102以外の領域を覆い隠すように絶縁層70の前駆体を形成する。このとき、絶縁層70の前駆体は、絶縁層70の前駆体が溝40に入り込むように形成する。絶縁層70の前駆体は、例えば無機絶縁材料を含むペーストを塗布し乾燥させることによって形成することができる。

[0093] 次に、第1外部接続端子15aの前駆体、第2外部接続端子15bの前駆体、接続端子16の前駆体、集電配線17の前駆体及び絶縁層70の前駆体を一括して焼成し、第1外部接続端子15a、第2外部接続端子15b、接続端子16、集電配線17及び絶縁層70を形成する。

[0094] このとき、焼成温度は絶縁材料の種類などにより異なるが、通常は350

～600℃であり、焼成時間も、絶縁材料の種類により異なるが、通常は1～5時間である。

[0095] 次に、電極12Aのうち半導体層形成予定領域上に酸化物半導体層13の前駆体を形成する。

[0096] 酸化物半導体層13の前駆体は、酸化物半導体層13を形成するための酸化物半導体層用ペーストを印刷した後、乾燥することによって得られる。酸化物半導体層用ペーストは、例えば酸化チタンのほか、ポリエチレングリコール、エチルセルロースなどの樹脂及び、テルピネオールなどの溶媒を含む。

[0097] 酸化物半導体層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、又はバーコート法などを用いることができる。

[0098] 次に、酸化物半導体層13の前駆体を焼成し、酸化物半導体層13を形成する。

[0099] このとき、焼成温度は酸化物半導体粒子の種類などにより異なるが、通常は350～600℃であり、焼成時間も、酸化物半導体粒子の種類により異なるが、通常は1～5時間である。

[0100] こうして、図6に示すように、構造体Aが得られる。

[0101] 次に、封止部60を形成するための封止部形成体を準備する。封止部形成体は、例えば封止部60を構成する材料からなる1枚の封止用樹脂フィルムを用意し、その封止用樹脂フィルムに開口を形成することによって得ることができる。

[0102] そして、図5に示すように、この封止部形成体を構造体Aの上に接着させる。このとき、封止部形成体は、絶縁層70と重なるように且つ酸化物半導体層13が内側に配置されるように構造体Aに接着する。封止部形成体の構造体Aへの接着は、例えば封止部形成体を加熱溶融させることによって行うことができる。

[0103] 次に、構造体Aの酸化物半導体層13に色素を担持させる。このためには、例えば構造体Aを、色素を含有する色素溶液の中に浸漬させ、その色素を

酸化物半導体層 13 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、乾燥させればよい。

[0104] 次に、酸化物半導体層 13 の上に電解質 80 を配置する。

[0105] 一方、対向基板 50 を用意する。対向基板 50 は、例えば金属基板 51 上に導電性の触媒層 52 を形成することにより得ることができる。

[0106] 次に、上述した封止部形成体をもう 1 つ用意する。そして、対向基板 50 を、封止部形成体の開口を塞ぐように貼り合わせる。

[0107] 次に、対向基板 50 に接着した封止部形成体と、電解質 80 が配置された構造体 A に接着した封止部形成体とを重ね合わせ、封止部形成体を加圧しながら加熱溶融させる。こうして構造体 A の透明基板 11 と対向基板 50 との間に封止部 60 が形成される。封止部 60 の形成は、大気圧下で行っても減圧下で行ってもよいが、減圧下で行うことが好ましい。

[0108] そして、図 4 に示すように、接続端子 16 と対向基板 50 の金属基板 51 とを導電部材 90 によって接続する。このとき、導電部材 90 は、導電部材 90 を構成する金属材料を含むペーストを用意し、このペーストを、対向基板 50 の金属基板 51 と接続端子 16 とを接続するように塗布し、硬化させる。上記ペーストとしては、酸化物半導体層 13 に担持される色素への悪影響を避ける観点から、90℃以下の温度で硬化させることが可能な低温硬化型のペーストを用いることが好ましい。

[0109] 最後に、保護層 30 を形成する。保護層 30 は、例えば保護層 30 を形成し且つ樹脂材料を含むペーストを塗布し加熱することで得ることができる。このとき、凹凸 31 の程度は、ペースト中の成分（例えば艶消し剤）の混合比を適宜変更することによって調整することができる。あるいは、保護層 30 の前駆体を用意し、この前駆体の表面全体に凹凸 31 を形成して保護層 30 を得た後、この保護層 30 を、凹凸 31 を透明基板 11 と反対側に向けた状態で透明基板 11 のセル設置面 11b 側に設けてもよい。この場合、前駆体の周縁部 30A を絶縁層 70 の外側絶縁層 70b に接着させ、保護層 30 と対向基板 50 とを密着させる。このとき、保護層 30 の前駆体は、光電変

換セル 20 のみならず、透明基板 11 上の領域のうち、第 1 外部接続端子 15 a 及び第 2 外部接続端子 15 b 以外の領域を覆うように形成する。すなわち、保護層 30 は、光電変換セル 20 のみならず、絶縁層 70 の外側絶縁層 70 b、接続端子－外部接続端子間領域 101、配線－外部接続端子間領域 102、外部接続端子間領域 103、及び、配線－接続端子間領域 104 をも覆い隠すように形成する。

[0110] 以上のようにして光電変換素子 100 が得られる（図 1 参照）。

[0111] 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、保護層 30 の透明基板 11 と反対側の面 30 a の全体に凹凸 31 が形成されているが、凹凸 31 は、必ずしも保護層 30 の透明基板 11 と反対側の面 30 a の全体に形成されている必要はない。凹凸 31 は、保護層 30 を透明基板 11 のセル設置面 11 b に直交する方向 Y に見た場合、保護層 30 の透明基板 11 と反対側の面 30 a のうち、保護層 30 と対向基板 50 とが重なり合う部分に少なくとも形成されていればよい。

[0112] さらに上記実施形態では、保護層 30 と対向基板 50 とが密着しているが、保護層 30 と対向基板 50 とは必ずしも密着していなくてもよい。すなわち、保護層 30 と対向基板 50 とは互いに離間していてもよい。別言すると、保護層 30 と対向基板 50 との間に空気層が設けられていてもよい。

[0113] また、上記実施形態では、保護層 30 は、光電変換セル 20 のみならず、絶縁層 70 の外側絶縁層 70 b、接続端子－外部接続端子間領域 101、配線－外部接続端子間領域 102、外部接続端子間領域 103、及び、配線－接続端子間領域 104 をも覆い隠しているが、光電変換セル 20 以外は覆い隠していなくてもよい。

[0114] また上記実施形態では、絶縁層 70 の外側絶縁層 70 b が、封止部 60 と透明基板 11 の周縁部との間の透明導電層 12 のうち、接続端子－外部接続端子間領域 101、及び、配線－外部接続端子間領域 102 以外の領域を覆い隠すように設けられているが、接続端子－外部接続端子間領域 101、及び、配線－外部接続端子間領域 102 も覆い隠されていてもよい。

- [0115] さらに、上記実施形態では、絶縁層 70 が封止部 60 の外周縁 70c より内側で電極 12A のうち酸化物半導体層 13 が設けられている領域を除く領域の全部を覆っているが、絶縁層 70 が封止部 60 の外周縁 70c より内側で電極 12A の一部のみを覆っていてもよい。また、上記実施形態では、絶縁層 70 は、内側絶縁層 70a と外側絶縁層 70b とで構成されているが、絶縁層 70 は内側絶縁層 70a のみで構成されてもよい。
- [0116] さらに上記実施形態では、光電変換素子 100 が絶縁層 70 を有しているが、絶縁層 70 を有していなくてもよい。
- [0117] また上記実施形態では、光電変換素子 100 が集電配線 17 を有しているが、本発明の光電変換素子は、必ずしも集電配線 17 を有していなくてもよい。
- [0118] また上記実施形態では、対向基板 50 が、基板と電極を兼ねる金属基板 51 を有しているが、金属基板 51 に代えて、導電性基板を有してもよい。導電性基板は、基板と電極を分けて、透明基板 11 と、透明基板 11 と触媒 22 との間に設けられる電極とで構成されてもよい。ここで、電極は、例えば ITO、FTO 等の導電性酸化物で構成される。
- [0119] また上記実施形態では、対向基板 50 が金属基板 51 と触媒層 52 とを備えているが、対向基板 50 は絶縁性基板で構成されてもよい。但し、この場合は、電極 12A と対向基板 50 との間に、電極 12A 側から順次、酸化物半導体層 13、電解質 80 を含浸した多孔性の絶縁層、及び対極で構成される積層体が設けられる。
- [0120] さらに上記実施形態では、分離部 12C が透明基板 11 上に、電極 12A 及び第 2 電流取出し部 12B を包囲するように設けられているが、分離部 12C は透明基板 11 上に設けられていなくてもよい。
- [0121] さらに上記実施形態では、透明基板 11 上に 1 つの光電変換セル 20 のみが設けられているが、光電変換素子 100 では、透明基板 11 上に複数の光電変換セル 20 が設けられてもよい。この場合、保護層 30 の透明基板 11 と反対側の面 30a のうち複数の光電変換セル 20 の対向基板 50 と重なる

部分に少なくとも凹凸 31 が形成されている必要がある。また、複数の光電変換セル 20 は直列に接続されてもよいし、並列に接続されてもよい。

実施例

[0122] 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。

[0123] (実施例 1)

まず無アルカリガラスからなり、 $112\text{ mm} \times 56\text{ mm}$ の寸法を有する厚さ 2.2 mm の透明基板の上に、厚さ $0.7\text{ }\mu\text{m}$ のFTOからなる透明導電膜を形成してなる積層体を準備した。次に、図3に示すように、YAGレーザによって透明導電膜に溝40を形成し、透明導電層12を形成した。このとき、透明導電層12は、電極12A、第1電流取出し部12B、分離部12C及び第2電流取出し部12Dが形成されるように形成した。このとき、溝40の幅は 0.1 mm とした。また電極12Aは、 $54.4\text{ mm} \times 104.5\text{ mm}$ の四角形状となるように形成し、第2電流取出し部12Dは、電極12Aの一辺から延出し四角形状となるように形成した。第2電流取出し部12Dの延出方向の長さは 4.3 mm とし、第2電流取出し部12Dの幅は 27.2 mm とした。

[0124] また、第1電流取出し部12Bは、 $27.2\text{ mm} \times 4.3\text{ mm}$ の寸法となるように形成した。

[0125] 次に、第1電流取出し部12B上に第1外部接続端子15aの前駆体及び接続端子16の前駆体を矩形状に且つ互いに離間するように形成した。このとき、第1外部接続端子15aの前駆体は $8\text{ mm} \times 1.8\text{ mm}$ の寸法、接続端子16の前駆体は、 $8\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$ の寸法となるように形成した。

[0126] また第2電流取出し部12D上には、第2外部接続端子15bの前駆体を矩形状に形成した。このとき、第2外部接続端子15bの前駆体は、 $8\text{ mm} \times 1.8\text{ mm}$ の寸法となるように形成した。

[0127] また、第2電流取出し部12Dと電極12Aとにまたがるように集電配線17を形成した。このとき、集電配線17の前駆体は、その一端が、第2電

流取出し部 12D 上であって第 2 外部接続端子 15b の前駆体と離間した位置に配置され、他端が、電極 12A 上の位置に配置されるように形成した。

また、集電配線の前駆体は、L 字状で且つ幅 0.3 mm×長さ 21.6 mm の寸法を有する部分と幅 0.3 mm×長さ 105.1 mm の寸法を有する部分とを有するように形成した。

[0128] なお、接続端子 16 の前駆体、第 1 外部接続端子 15a の前駆体、第 2 外部接続端子 15b の前駆体及び集電配線 17 の前駆体はいずれも、銀ペーストを塗布し乾燥させることで形成した。

[0129] 次に、透明導電層 12 のうち、半導体層形成予定領域、接続端子－外部接続端子間領域 101、及び、配線－外部接続端子間領域 102 以外の領域を覆い隠すように絶縁層 70 の前駆体を形成した。このとき、絶縁層 70 の前駆体は、溝 40 に入り込むように形成した。絶縁層 70 の前駆体は、ガラスフリット（商品名「PLFOC-837B」、奥野製薬工業株式会社製）を含むペーストを塗布し乾燥させることによって形成した。

[0130] 次に、第 1 外部接続端子 15a の前駆体、第 2 外部接続端子 15b の前駆体、接続端子 16 の前駆体、集電配線 17 の前駆体及び絶縁層 70 の前駆体を一括して焼成し、第 1 外部接続端子 15a、第 2 外部接続端子 15b、接続端子 16、集電配線 17 および絶縁層 70 を形成した。このとき、焼成温度は 500℃とし、焼成時間は 1 時間とした。また、このとき、第 1 外部接続端子 15a と接続端子 16 との間の間隔 L は 0.5 mm であった。また、第 2 外部接続端子 15b と第 1 集電配線端 17a との間の間隔 L' は 0.5 mm であった。

[0131] さらに、電極 12A のうち半導体層形成予定領域上に酸化物半導体層 13 の前駆体を形成した。このとき、酸化物半導体層 13 の前駆体は、酸化チタンを含むペーストを、スクリーン印刷により絶縁層 70 の内側に充填されるように塗布し、150℃で 10 分間乾燥させることにより得た。

[0132] 次に、酸化物半導体層 13 の前駆体を焼成し、酸化物半導体層 13 を形成した。このとき、焼成温度は 500℃とし、焼成時間は 1 時間とした。こう

して構造体 A を得た。

[0133] 次に、封止部を形成するための封止部形成体を準備した。封止部形成体は、51.2 mm×106.1 mm×35 μm の無水マレイン酸変性ポリエチレン（商品名「バイネル」、デュポン社製）からなる 1 枚の封止用樹脂フィルムを用意し、その封止用樹脂フィルムに、47.2 mm×102.1 mm の 1 つの四角形状の開口を形成することによって得た。

[0134] そして、この封止部形成体を構造体 A 上に重ね合わせた後、封止部形成体を加熱溶融させることによって構造体 A 上の絶縁層 70 に接着させた。このとき、封止部形成体は、絶縁層 70 と重なるように且つ酸化物半導体層 13 と接続端子 16、集電配線 17 との間に配置されるように構造体 A に接着させた。

[0135] 次に、上記のようにして得られた構造体 A を、Z907 からなる光増感色素を 0.2 mM 含み、溶媒を、アセトニトリルと *tert* ブタノールとを 1 : 1 の体積比で混合してなる混合溶媒とした色素溶液中に一昼夜浸漬させた後、取り出して乾燥させ、酸化物半導体層に光増感色素を担持させた。

[0136] 次に、ジメチルプロピルイミダゾリウムアイオダイドおよび 3-メトキシプロピオニトリルの混合物に、 I_2 、メチルベンゾイミダゾール、ブチルベンゾイミダゾール、グアニジウムチオシアネート及び *t*-ブチルピリジンを加えて得られる電解質 80 を用意した。そして、酸化物半導体層 13 の上に、上記電解質 80 を滴下して塗布し、乾燥させて電解質 80 を配置した。

[0137] 次に、1 枚の対向基板 50 を用意した。対向基板 50 は、51.2 mm×106.1 mm×40 μm のチタン箔の上にスパッタリング法によって厚さ 5 nm の白金からなる触媒層を形成することによって用意した。また、上記封止部形成体をもう 1 つ準備した。そして、対向基板 50 を、封止部形成体の開口を塞ぐように貼り合わせた。

[0138] そして、対向基板 50 に接着した封止部形成体と、電解質 80 が配置された構造体 A に接着した封止部形成体とを減圧下で重ね合わせ、封止部形成体を加圧しながら加熱溶融させた。こうして構造体 A と対向基板との間に封止

部を形成した。このとき、封止部の厚さは40 μm であり、封止部の幅は2 mmであった。

[0139] 次に、接続端子16と対向基板50の金属基板51とを以下のようにして導電部材90によって接続した。

[0140] すなわち、まず銀粒子（平均粒径：3.5 μm ）、カーボン（平均粒径：500 nm）、ポリエステル系樹脂をジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートからなる溶媒中に分散させ、第1導電性ペーストを作製した。このとき、銀粒子、カーボン、ポリエステル系樹脂および溶媒は、70 : 1 : 10 : 19の質量比で混合した。

[0141] 一方、銀粒子（平均粒径：2 μm ）及びポリエステル系樹脂を酢酸エチレングリコールモノブチルエーテルからなる溶媒中に分散させ、第2導電性ペーストを作製した。このとき、銀粒子、ポリエステル系樹脂および溶媒は、65 : 10 : 25の質量比で混合した。

[0142] そして、金属基板21の上に上記第1導電性ペーストを塗布して本体部90aの前駆体の一部を形成した。その後、上記第2導電性ペーストを、本体部90aの前駆体の一部の上に塗布するとともに、第1電流取出し部12B上の接続端子16と本体部90aの前駆体の一部とを接続するように塗布した。こうして導電部材の前駆体を形成した。そして、この導電部材90の前駆体を85℃で12時間加熱して硬化させることによって、導電部材90を形成した。こうして、本体部90aと3本の配線部90bとからなる導電部材90を形成した。このとき、本体部90aは、41.2 mm×4.5 mm×厚さ60 μm の寸法を有するように形成し、3本の配線部90bはそれぞれ、2 mm×4.7 mm×厚さ30 mmの寸法を有するように形成した。

[0143] そして、対向基板50の金属基板51に極細熱電対（商品名「スーパー極細-005-K」、二宮電線工業株式会社製）を貼り付けた。

[0144] 次に、アクリルウレタン樹脂を含む塗料（商品名「RECRACK 110」、藤倉化成株式会社製）に、艶消し剤（商品名「テクポリマー」、積水化成株式会社製）を算術平均粗さRaを0.7 μm とする混合比で混合した

ペーストを用意し、このペーストを、光電変換セル20を覆うように塗布して保護層30の前駆体を形成した。このとき、保護層30の前駆体は、極細熱電対も覆うように形成した。続いて、80℃のオーブンで30分加熱することで保護層30の前駆体のうち透明基板11と反対側の面30a全体に凹凸31を形成した。このとき、保護層30は、光電変換セル20のみならず、透明基板11上の領域のうち、第1外部接続端子15a及び第2外部接続端子15b以外の領域を覆うように形成した。すなわち、保護層30は、光電変換セル20のみならず、絶縁層70の外側絶縁層70b、接続端子－外部接続端子間領域101、配線－外部接続端子間領域102、外部接続端子間領域103、及び、配線－接続端子間領域104をも覆い隠すように形成した。以上のようにして光電変換素子100を得た。

[0145] (実施例2～3及び比較例1)

上記塗料に、算術平均粗さRaを表1に示す通りとする混合比で上記艶消し剤を混合したペーストを用意し、このペーストを用いて保護層30を形成したこと以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

[0146] (実施例4)

アクリルウレタン樹脂からなる厚さ20 μ mの第1樹脂層と、厚さ30 μ mのアルミニウム箔と、ポリエチレンテレフタレートからなる厚さ38 μ mの第2樹脂層の積層体からなるバックシート（合計厚さ：88 μ m）を保護層として用い、保護層30と対向基板50との間に厚さ2mmの空気層を設けたこと以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

[0147] ここで、第1樹脂層は、上記塗料に、算術平均粗さRaを表2に示す通りとする混合比で上記艶消し剤を混合したペーストを用意し、このペーストを80℃のオーブンで30分加熱して第1樹脂層のアルミニウム箔と反対側の面30a全体に凹凸31を形成することによって作製した。

[0148] (実施例5～6及び比較例2)

バックシートの第1樹脂層を、上記塗料に、算術平均粗さRaを表2に示す通りとする混合比で上記艶消し剤を混合したペーストを用いて形成したこ

と以外は実施例 4 と同様にして光電変換素子を作製した。

[0149] (実施例 7)

保護層として、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアクリルウレタン樹脂からなる第 1 樹脂層と、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（線膨張係数： $27\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ ）からなる第 2 樹脂層の積層体を用い、この積層体をアクリル系接着剤で、光電変換セル 20 並びに透明基板 11 上の領域のうち第 1 外部接続端子 15 a 及び第 2 外部接続端子 15 b 以外の領域を覆うように接着させるとともに、保護層の透明基板と反対側の面全体に凹凸を形成し、その面における算術平均粗さ R_a を表 3 に示す値とするようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。

[0150] このとき、保護層の透明基板と反対側の面における凹凸の形成は、実施例 4 の第 1 樹脂層と同様にして行った。

[0151] (実施例 8)

厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアクリルウレタン樹脂からなる第 1 樹脂層と、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）からなる厚さ $55\ \mu\text{m}$ の第 2 樹脂層と、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（線膨張係数： $24\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ ）と、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）からなる厚さ $55\ \mu\text{m}$ の第 3 樹脂層の積層体からなるバックシート（合計厚さ： $150\ \mu\text{m}$ ）を保護層として用いるとともに、保護層の透明基板と反対側の面全体に凹凸を形成し、その面における算術平均粗さ R_a を表 3 に示す値とするようにしたこと以外は実施例 1 と同様にして光電変換素子を作製した。

[0152] このとき、保護層の透明基板と反対側の面における凹凸の形成は、実施例 4 の第 1 樹脂層と同様にして行った。

[0153] (実施例 9)

保護層として、厚さ $20\ \mu\text{m}$ のアクリルウレタン樹脂からなる第 1 樹脂層と、厚さ $50\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（線膨張係数： $65\ \text{ppm}/^\circ\text{C}$ ）からなる第 2 樹脂層の積層体を用い、この積層体をアクリル系接着剤で、光電変換セル 20 並びに透明基板 11 上の領域のう

ち第1外部接続端子15a及び第2外部接続端子15b以外の領域を覆うように接着させるとともに、保護層の透明基板と反対側の面全体に凹凸を形成し、その面における算術平均粗さRaを表3に示す値とするようにしたこと以外は実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

[0154] このとき、保護層の透明基板と反対側の面における凹凸の形成は、実施例4の第1樹脂層と同様にして行った。

[0155] [特性評価]

上記のようにして得られた実施例1～9及び比較例1～2の光電変換素子について、周囲の温度が高温状態から低下する場合における光電変換特性の回復性を評価した。具体的には、光電変換素子を、高温状態にしばらく置いてから室温環境に移した後の対向基板の温度及び出力維持率によって評価した。対向基板の温度及び出力維持率はそれぞれ以下のようにして求めた。

[0156] (対向基板の温度)

対向基板50の温度は、実施例1～9および比較例1～2で得られた光電変換素子を55℃の恒温槽に受光面を下にした状態で24時間投入してから室温環境に移して受光面を下にした状態で30分間放置した後、極細熱電対によって測定した。結果を表1～3に示す。

[0157] (出力維持率)

出力維持率は、実施例1～9および比較例1～2で得られた光電変換素子について、200ルクスの白色LEDを照射した状態で出力 W_i を測定した。続いて、上記光電変換素子を55℃の恒温槽に受光面を下にした状態で24時間投入してから室温環境に移して受光面を下にした状態で30分間放置した後、200ルクスの白色LEDを照射した状態で出力 W_f を測定した。そして、下記式により出力維持率(%)を算出した。結果を表1～3に示す。

$$\text{出力維持率 (\%)} = 100 \times W_f / W_i$$

[表1]

	保護層の構成	保護層及び対向基板間の空気層の有無	保護層表面の凹凸の有無	保護層の算術平均粗さ Ra (μm)	対向基板の温度 (°C)	出力維持率 (%)
実施例1	アクリルウレタン樹脂	なし	有	0.7	28.4	97.1
実施例2		なし	有	0.6	29.2	96.5
実施例3		なし	有	0.2	29.6	96.1
比較例1		なし	なし	0.0	31.6	94.4

[表2]

	保護層の構成	保護層及び対向基板間の空気層の有無	保護層表面の凹凸の有無	保護層の算術平均粗さ Ra (μm)	対向基板の温度 (°C)	出力維持率 (%)
実施例4	第1樹脂層(アクリルウレタン樹脂) +アルミニウム箔 +第2樹脂層(アクリルウレタン樹脂)	有	有	0.7	36.8	90.1
実施例5		有	有	0.6	37.0	89.9
実施例6		有	有	0.2	37.8	89.2
比較例2		有	なし	0.0	38.6	88.5

[表3]

	保護層の構成	保護層及び対向基板間の空気層の有無	保護層表面の凹凸の有無	保護層の算術平均粗さ Ra (μm)	対向基板の温度 (°C)	出力維持率 (%)
実施例7	第1樹脂層(アクリルウレタン樹脂) +第2樹脂層(ポリイソブレンフィルム) +アクリル系接着剤	なし	有	0.7	29.6	96.1
実施例8	第1樹脂層(アクリルウレタン樹脂) +第2樹脂層(LLDPE) +アルミニウム箔 +第3樹脂層(LLDPE)	なし	有	0.7	27.2	98.1
実施例9	第1樹脂層(アクリルウレタン樹脂) +第2樹脂層(PET) +アクリル系接着剤	なし	有	0.7	29.7	96.0

[0158] 表1に示す結果より、実施例1～3の光電変換素子は、比較例1の光電変換素子に比べ、対向基板の温度が十分に低下し、出力維持率は増加することが分かった。

[0159] また表2に示す結果より、実施例4～6の光電変換素子は、比較例2の光電変換素子に比べ、対向基板の温度が十分に低下し、出力維持率は増加することが分かった。

[0160] さらに、表 3 に示す結果より、実施例 7 ～ 9 の光電変換素子でも、対向基板の温度が十分に低下し、出力維持率は増加することが分かった。

[0161] 以上の結果より、本発明の光電変換素子によれば、周囲の温度が高温状態から低下する場合に、光電変換特性の回復性を向上させることができることが確認された。

符号の説明

- [0162] 1 1 …透明基板
1 1 b …セル設置面（一面）
1 2 A …電極
2 0 …光電変換セル
3 0 …保護層
3 0 a …保護層の透明基板と反対側の面
3 1 …凹凸
5 0 …対向基板
9 0 …導電部材
1 0 0 …光電変換素子
Y …透明基板の一面に直交する方向

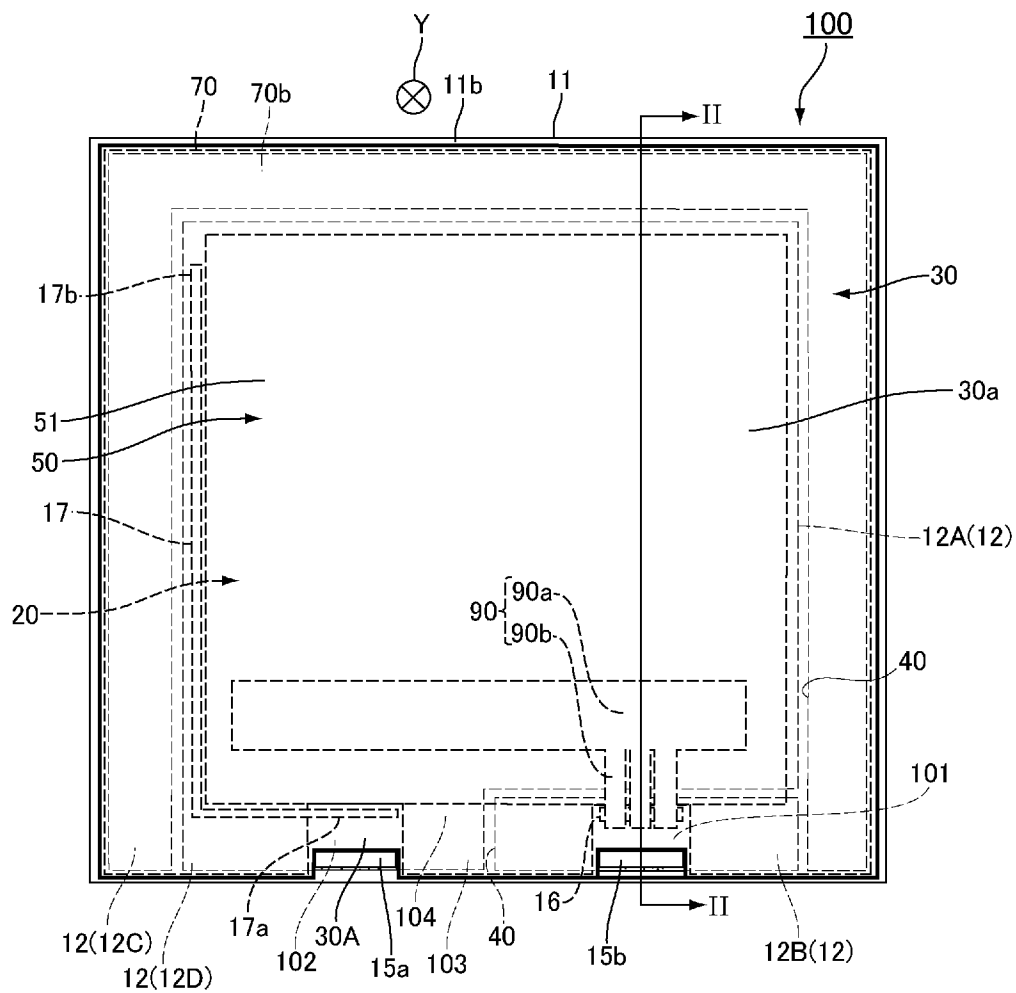
請求の範囲

- [請求項1] 透明基板と、
 前記透明基板の一面上に設けられる少なくとも1つの光電変換セルと、
 前記透明基板の前記一面側に設けられ、前記光電変換セルを覆って保護する保護層とを備える光電変換素子であって、
 前記光電変換セルが、
 前記透明基板の前記一面上に設けられる電極と、
 前記電極に対向する対向基板とを備え、
 前記光電変換素子を前記透明基板の前記一面に直交する方向に見た場合、前記保護層の前記透明基板と反対側の面のうち、少なくとも前記保護層と前記光電変換セルの前記対向基板とが重なり合う部分に凹凸が形成されている、光電変換素子。
- [請求項2] 前記保護層と前記対向基板とが密着している、請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記保護層が樹脂層を有し、
 前記樹脂層がポリイミド樹脂を含む、請求項1又は2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記対向基板が金属基板を有し、
 前記保護層の前記樹脂層が前記対向基板の前記金属基板に密着している、請求項3に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記金属基板に導電部材が接続されており、
 前記保護層の前記樹脂層が前記導電部材にも密着している、請求項4に記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記凹凸が、算術平均粗さ R_a が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上である凹凸である、請求項1～5のいずれか一項に記載の光電変換素子。
- [請求項7] 前記凹凸が、算術平均粗さ R_a が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上である凹凸である、請求項6に記載の光電変換素子。

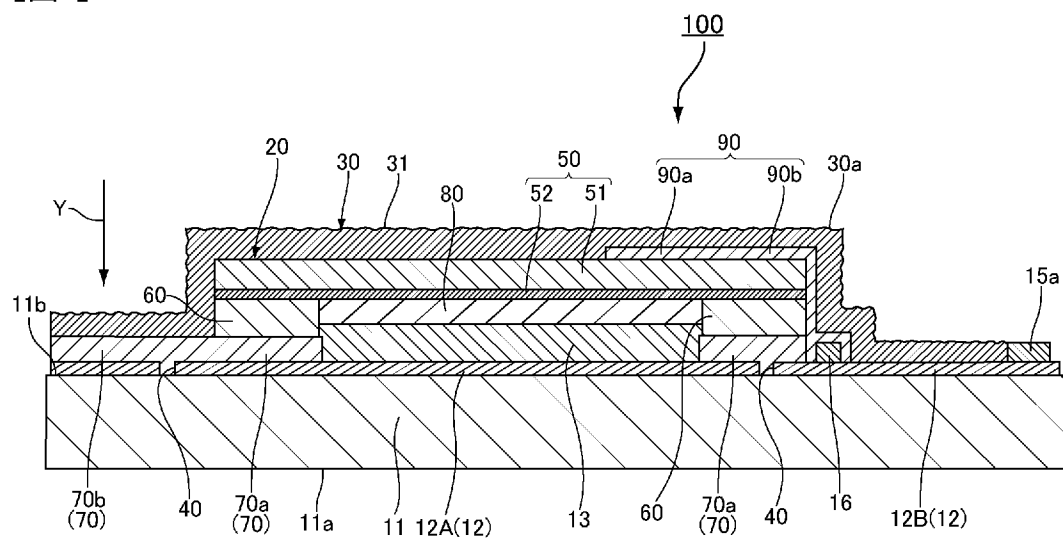
[請求項8] 前記凹凸が、算術平均粗さ R_a が $1.5 \mu m$ 以下である凹凸である、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

[請求項9] 前記保護層が黒色である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の光電変換素子。

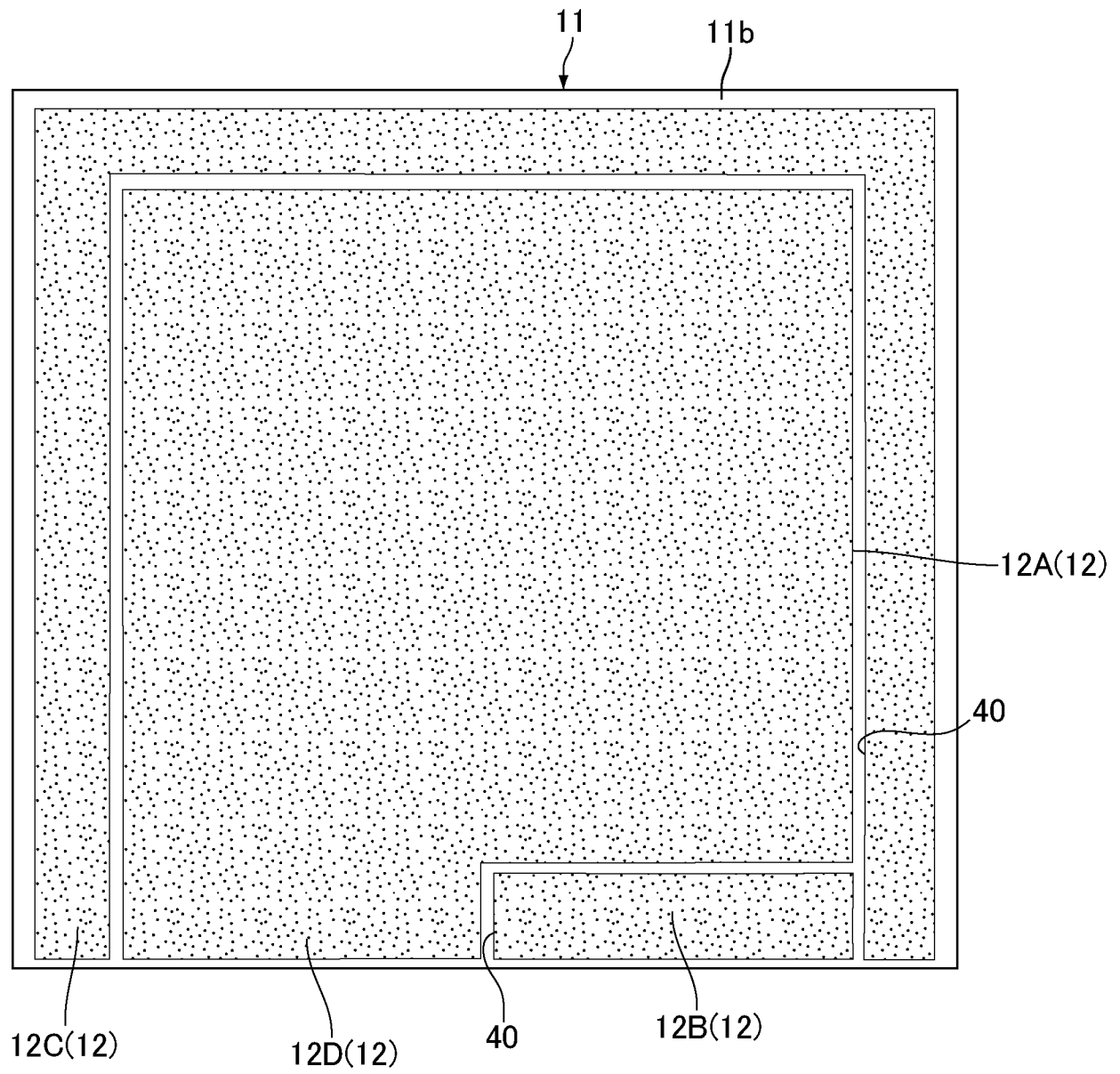
[図1]



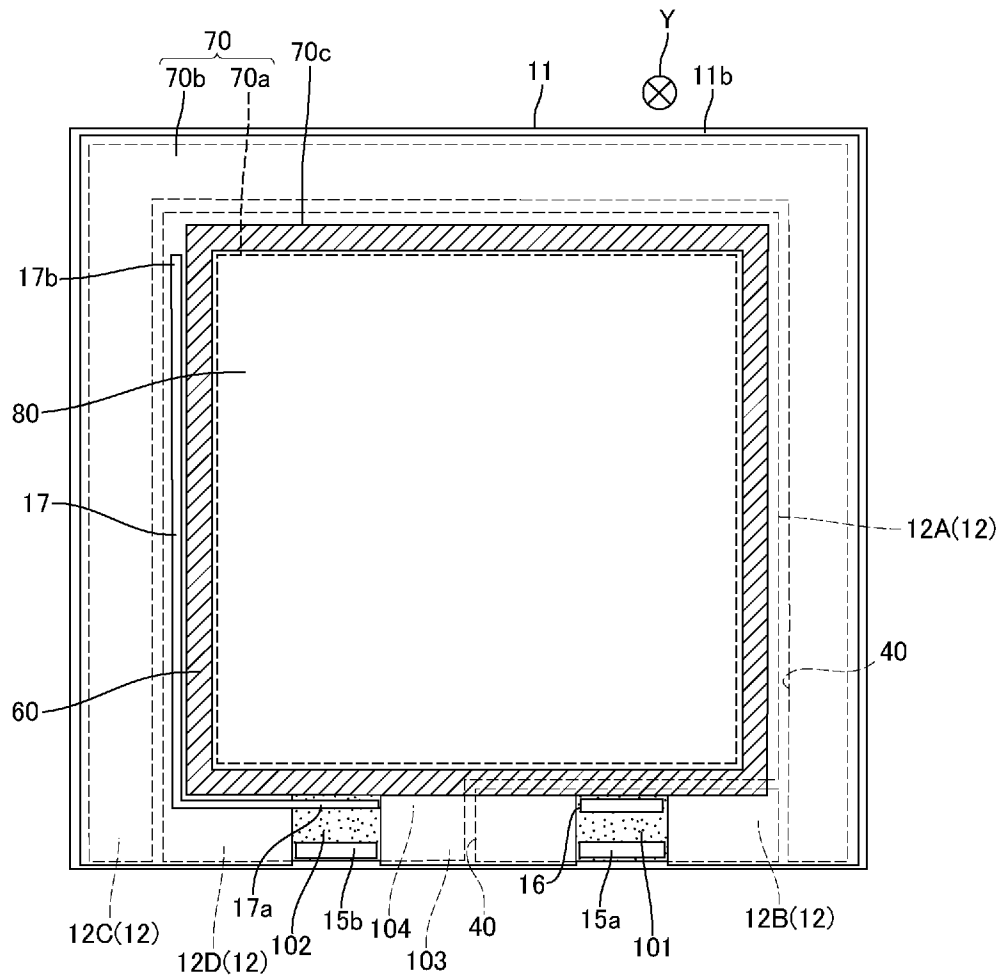
[図2]



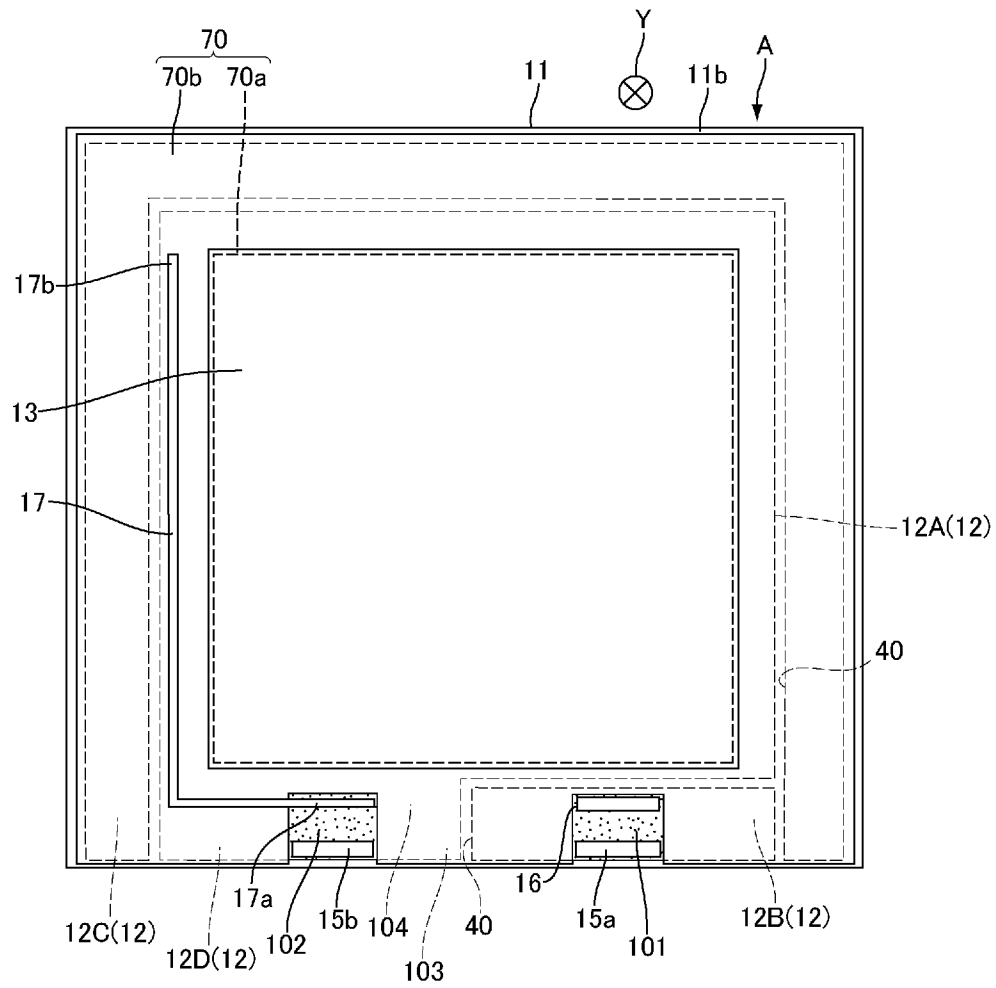
[図3]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01G9/20 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01G9/20

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017

Registered utility model specifications of Japan 1996-2017

Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

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	JP 2012-18924 A (TOYOTA ENG & MFG NORTH AMERICA) 26 January 2012, paragraphs [0008]-[0010], fig. 1 & US 2012/0006404 A1 paragraphs [0012]-[0014], fig. 1	1-2, 6-8
A	JP 2013-207162 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 07 October 2013 (Family: none)	1-9



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

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2017/040824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-317565 A (STANLEY ELECTRIC CO., LTD.) 06 December 2007 (Family: none)	1-9
A	JP 2002-260746 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV) 13 September 2002, & EP 1237166 A2	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01G9/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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	JP 2012-18924 A（トヨタ モーター エンジニアリング アンド マニファクチャリング ノース アメリカ、 インコーポレイティド）2012.01.26, [0008]-[0010], 図1 & US 2012/0006404 A1 [0012]-[0014], FIG. 1	1-2, 6-8
A	JP 2013-207162 A（日本ゼオン株式会社）2013.10.07, （ファミリーなし）	1-9

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

28.11.2017

国際調査報告の発送日

12.12.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/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）

小森 重樹

4 X

4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-317565 A (スタンレー電気株式会社) 2007. 12. 06, (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2002-260746 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 09. 13, & EP 1237166 A2	1-9