

(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
2009年12月10日(10.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/148181 A1

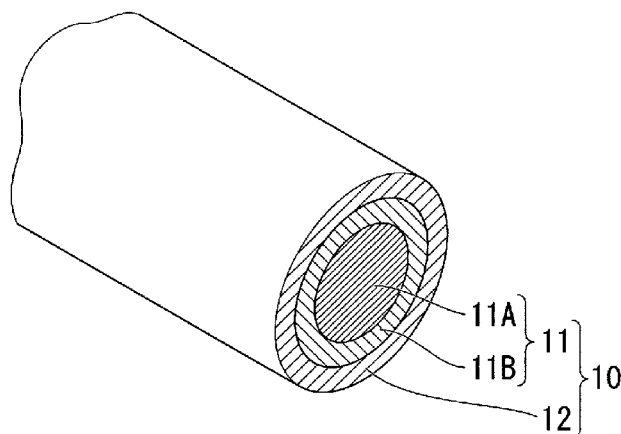
- (51) 国際特許分類: H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01) 2858550 千葉県佐倉市六崎1440番地 株式会社フジクラ 佐倉事業所内 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060468 (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (22) 国際出願日: 2009年6月8日(08.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種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, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (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, 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 (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,
- (30) 優先権データ: 特願2008-149922 2008年6月6日(06.06.2008) 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1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): 木寄 剛志(KIZAKI Takeshi) [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). 田辺 信夫(TANABE Nobuo) [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). 北村 隆之(KITAMURA Takayuki) [JP/JP]; 〒

[続葉有]

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 光電変換素子

[図1]



(57) Abstract: A photoelectric conversion element has a linear first electrode, a second electrode and an electrolyte. The first electrode and the second electrode are arranged with the electrolyte therebetween, and the first electrode is composed of a first wire rod composed of a copper wire and a coat metal coating the copper wire, and a porous oxide semiconductor layer which is arranged on the outer circumference of the first wire rod and is supporting a dye.

(57) 要約: 本発明の光電変換素子は、線状をなす第一電極と、第二電極と、電解質と、を有する光電変換素子であって、前記第一電極と前記第二電極とが前記電解質を介して配置され、前記第一電極は、銅線及びこの銅線を被覆する被覆金属からなる第一線材と、この第一線材の外周に配され、色素が担持された多孔質酸化物半導体層と、からなる。

WO 2009/148181 A1

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 添付公開書類:
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
TG).

明 細 書

発明の名称：光電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感型太陽電池等に用いる光電変換素子に関する。

本願は、2008年6月6日に、日本に出願された特願2008-149922号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 色素増感型太陽電池は、スイスのグレッツェルらのグループなどから提案されたもので、安価で高い光電変換効率を得られる光電変換素子として着目されている（例えば、特許文献1、非特許文献1を参照）。

[0003] 図7は、従来色素増感型太陽電池の一例を示す断面図である。

この色素増感型太陽電池100は、増感色素が担持された多孔質半導体電極（以下、色素増感半導体電極とも呼ぶ）103が一方の面に形成された第一基板101と；導電膜104が形成された第二基板105と；これらの間に封入された例えばヨウ素／ヨウ化物イオンなどの酸化還元対を含む電解質106と；を主な構成要素としている。

[0004] 第一基板101としては、光透過性の板材が用いられ、第一基板101の色素増感半導体電極103と接する面には、導電性を持たせるために透明導電層102が配置されている。これら第一基板101、透明導電層102及び色素増感半導体電極103により、作用極（窓極）108が構成されている。

一方、第二基板105の電解質106と接する側の面には、導電性を持たせるために、例えば炭素や白金からなる導電層104が設けられている。これら第二基板105及び導電層104により対極109が構成されている。

[0005] そして、この色素増感型太陽電池100では、色素増感半導体電極103と導電層104とが対向するように、第一基板101と第二基板105とが所定の間隔をおいて配置され、両基板間の周辺部に例えば熱可塑性樹脂から

なる封止剤107が設けられている。そして、この封止剤107を介して第一基板101と第二基板105とが貼り合わされて、セルが組み上げられている。また、電解液の注入口110を通して、両極108、109間にヨウ素／ヨウ化物イオンなどの酸化還元対を含む有機電解液が充填され、電荷移送用の電解質106が形成されている。

[0006] このような色素増感型太陽電池100は、特に光が入射する側の電極（窓極108）には、可視光の透過性と、高い伝導性が要求される。そのため、窓極108として、第一基板101（例えばガラス基板やプラスチック基板）上に、スズドーパ酸化インジウム（ITO）や、フッ素ドーパ酸化スズ（FTO）といった透明導電性金属酸化物を塗布した基板（導電性基板）が用いられてきた。

[0007] しかしながら、上述した導電性基板に用いられているインジウム（In）等は、希少金属であり、昨今の価格の高騰からも、光電変換素子の低コスト化を阻害する要因となっている。したがって、導電性基板を必要とせず、希少金属の使用量を抑制できる構造とした色素増感型の光電変換素子を実現すれば、大幅な低コスト化が図れることから、その開発が期待されていた。ただし、その際には、受光効率を犠牲にしないことが同時に満たされる必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開平1-220380号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：M. Graetzel et al., Nature, 737, p. 353, 1991

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、導電性基板を不要とし、低コスト化が図れるとともに、優れた受光効率を備えることが可能な、新

しい構造を有する光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] (1) 本発明の光電変換素子は、線状をなす第一電極と、第二電極と、電解質と、を有する光電変換素子であって、前記第一電極と前記第二電極とが前記電解質を介して配置され、前記第一電極は、銅線及びこの銅線を被覆する被覆金属からなる第一線材と、この第一線材の外周に配され、色素が担持された多孔質酸化物半導体層と、からなる。

上記(1)に記載の光電変換素子によれば、導電性基板が不要となり、低コスト化が図れる。また、中心金属に銅線を用い、その外周に被覆金属が配置された構造とすることにより、中心金属を単一の金属線材とするよりも、耐食性に優れ、導電線の導電率を高めかつ低コスト化を図ることができる。また、線状をなす第一電極の外周面が受光面となるため、照射光に対する投影面積を増大でき、かつ光入射角度依存性が少なくなる。

[0012] (2) 前記被覆金属が、チタン、ニッケル、タングステン、ロジウム、モリブデンから選ばれたいずれかの金属からなってもよい。

[0013] (3) 前記第一線材の電圧降下量が300mV以下であってもよい。

上記(3)の場合、光電変換素子の発電効率の向上が図れる。

[0014] (4) 前記銅線の前記被覆金属に対する面積比率が、前記第一線材の電圧降下量が300mV以下となるような面積比率で、前記銅線が前記被覆金属に被覆されていてもよい。

上記(4)の場合、銅線の表面の均一性が維持され、かつ銅線の酸化を防止した状態で、光電変換素子の発電効率の向上が図れる。

[0015] (5) 前記被覆金属の膜厚が2 μ m以上であってもよい。

上記(5)の場合、被覆金属にピンホールが発生するのを抑制でき、銅線と光電変換素子の電解液とが反応して、電解液の組成が変化するのを抑制できる。この結果、光電変換素子の光電変換効率が低下するのを防止できる。

[0016] (6) 前記第二電極が線状をなし、前記第一電極と前記第二電極とが交互に配置されていてもよい。

上記（６）の場合、得られる光電変換素子が線状となり、この光電変換素子を多様な部位に容易に配置することができる。

発明の効果

[0017] 上記（１）に記載の光電変換素子は、導電性を有する第一線材と、この第一線材の外周に配され、色素を担持した多孔質酸化物半導体層と、から構成された第一電極を用いることにより、導電性基板が不要となり、新しい構造を有した光電変換素子となる。また、導電性基板が不要なため、低コスト化が図れる。さらに、線状をなす第一電極の外周面が受光面となるため、照射光に対する投影面積を増大でき、光入射角度への依存性が少なくなる。

特に、第一線材の構成として、中心金属に銅線を用い、その外周が例えばチタン等で被覆された構造とすることにより、中心金属を、例えばチタン（Ti）、ニッケル（Ni）、タングステン（W）、ロジウム（Rh）、モリブデン（Mo）等から選択された単一の金属線材とするよりも、耐食性に優れ、第一線材の導電率を高めかつ低コスト化が図れる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の一実施形態に係る光電変換素子の電極（第一電極）の一例を示す斜視断面図である。

[図2]同第一電極の上半部に光が入射した際の模式図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る光電変換素子の一例を示す断面図である。

[図4]図3の上面図である。

[図5]本発明に係る光電変換素子の他の実施形態を示す断面図である。

[図6]本発明に係る光電変換素子の他の実施形態を示す断面図である。

[図7]従来の光電変換素子の一例を示す断面図である。

[図8A]本発明の光電変換素子で用いている電極（第一電極）の変形例を示す斜視断面図である。

[図8B]本発明の光電変換素子で用いている電極（第一電極）の他の変形例を示す斜視断面図である。

[図9]実施例1の光電変換素子において、電流電位曲線を測定した結果を示し

た図である。

[図10]実施例2及び実施例3の光電変換素子を模式的に示した図である。

発明を実施するための形態

[0019] <第一実施形態>

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照して説明する。

[0020] 図1が、本発明の一実施形態に係る光電変換素子に用いている電極（第一電極）の一例を示す断面図である。図3が、本実施形態の光電変換素子の一例を示す断面図であり、図4が図3の上面図である。

本実施形態の光電変換素子1A(1)は、図3に示すように、線状の第一電極10と；線状の第二電極20と；電解質17と；一对の透明基材18, 18と；これら一对の透明基材18, 18の周縁部に配置されたスペーサー19と；を有する。また、第一電極10と第二電極10とが電解質17を介して交互に、一方の透明基材18上に配置されている。これら第一電極10と第二電極20と電解質17とが、一对の透明基材18, 18とスペーサー19とにより封止されている。

図1及び図3に示すように、本実施形態で用いている第一電極10は、銅線11Aとこの銅線11Aを被覆する被覆金属11B（例えばチタン等）とからなる第一線材11と；この第一線材11の外周に配され、増感色素が担持された多孔質酸化物半導体層12と；から構成されている。

[0021] 従来の光電変換素子では、その第一電極（作用極）として、ガラス、プラスチック等からなる透明基材上に、FTOやITOなどの透明導電膜が形成されてなる透明導電性基板が用いられている。そのため、透明基材の耐熱性の問題から、透明基材としてガラスを用いた場合にはおよそ600℃以上、透明基材としてプラスチックを用いた場合にはおよそ150℃以上の温度でこれらを焼成して、多孔質酸化物半導体層を形成するのが難しかった。

これに対して、本実施形態の第一電極10では、第一線材11に金属線を採用したことにより、上記のような問題がなく、高温でも十分に焼成できる。そのため、光電変換素子用の電極（作用極）として好適である。

[0022] また、第一電極 10 として基板を用いずに線材を用いているので、本実施形態の第一電極 10 は、フレキシブル性を有し、様々な構造の光電変換素子用電極として利用することができる。

さらに、従来の電極のようにガラス基板や、透明導電膜を用いないため、安価にこの第一電極 10 を製造することができる。

[0023] 第一線材 11 は線状をなしており、銅線 11A と、この銅線 11A を被覆する被覆金属 11B と、からなる。

被覆金属 11B としては、中心金属（銅線 11A）の表面の均一性の維持や、酸化防止率を向上させるために、電解質に対して電気化学的に不活性な材質からなる Ti 等を用いるのが好ましい。また、被覆金属 11B として、Ti の他、Ni、W、Rh、Mo を用いることが出来る。なお、これらの合金を用いても良い。

銅線 11A は、純銅が好ましい。

[0024] 被覆金属 11B の厚みは、薄いほどよい。しかし、その厚さが薄すぎると、第一線材 11 の作製時における伸線加工の際に、被覆金属 11B にピンホール等が発生する確率が高くなる。被覆金属 11B にピンホールが存在すると、被覆金属 11B 内側の銅線 11A（銅）と光電変換素子の電解液とが反応して、電解液の組成が変化してしまう。これにより、光電変換素子の光電変換効率が低下してしまう。

一方、被覆金属 11B の厚さを厚くすると、第一線材 11 の作製時にピンホールが発生する頻度は低下する。しかしながら、より多くの被覆金属 11 を必要とするため、例えば高価な Ti 等を用いた場合には、コストアップにつながる。また、被覆金属 11B は、銅線 11A よりも導電率が低いため、この被覆金属 11B が厚いと光電変換素子の導電率が低下し、結果として光電変換効率が低下してしまう。

したがって、被覆金属 11B の厚さは、伸線時にピンホールが発生しない範囲で、薄くするのが好ましい。そこで、最適な被覆金属 11B の厚さを決定するため、以下の実験を行なった。

[0025] 被覆金属 11B として Ti を用い、線径 $\phi 0.05\text{mm}$ 、 $\phi 0.2\text{mm}$ 、 $\phi 0.5\text{mm}$ の第一線材 11 をそれぞれ作製した。この際、各線径の第一線材 11 の Ti 層の厚みを、それぞれ $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ とした。

各第一線材 11 をポビンに巻いた後、濃硝酸中に投入し、一昼夜放置した。その後、濃硝酸中からポビンを取り出して、ポビンの洗浄、乾燥を行った。次いで、一定の張力（第一線材 11 の健全部の破断張力の $1/2$ となる荷重）を加えて巻き返しを行なった。Ti 層にピンホールが存在する箇所では、硝酸によって内部の銅（銅線 11A）が溶けているため、破断張力が低下し、断線する。よって、巻き返しを行った際の断線頻度を記録することで、どの程度のピンホールが被覆金属 11B に存在しているかを調査できる。結果を、表 1 に示す。

[0026] [表1]

被覆金属の厚さ (μm)	線径 (mm)			
	0.05	0.10	0.20	0.50
0.5	45	38	32	26
1.0	18	11	7	4
1.5	4	0	0	0
2.0	0	0	0	0
3.0	0	0	0	0

[0027] 表 1 から、ピンホール頻度は、Ti 層（被覆金属 11B）の厚みに大きく関与していることが確認された。また、Ti 層の厚みが $2\mu\text{m}$ 以上となると、ピンホールが発生しなかった。Ti 層の厚みが同等の場合、第一線材 11 を細径化すると、ピンホールの発生頻度が高くなった。これは、伸線加工の際に、第一線材 11 の長手方向に、Ti 層の厚み分布が発生したため、より加工度の高い（荷重により負荷の生じ易い）細径の第一線材 11 ほど、その長手方向のピンホールの発生頻度が高くなったと考えられる。

よって、光電変換素子に適用できる第一線材 11 の条件として、Ti 層（被覆金属 11B）の厚さは、 $2\mu\text{m}$ 以上が好ましいと考えられる。なお、被

覆金属 11B として他の金属 (Ni、W、Rh、Mo) を用いた場合も同様である。

[0028] 光電変換素子の場合、この光電変換素子で発電された電流が集電部に到着するまでの抵抗が高くと、電圧降下により電圧低下が生じる。その結果、光電変換素子の発電効率が悪くなってしまふ。

チタン等の被覆金属 11B で銅線 11A が被覆された第一線材 11 の場合、第一線材 11 に焼結された TiO_2 等の多孔質酸化物半導体層 12 により発生された電流が、第一線材 11 の内部を通り、集電部に到着する。よって、第一線材 11 の抵抗が低いほど電圧降下が抑制され、太陽電池の性能は高くなる。一般に、このときの電圧降下は 300mV 以内であることが実用上望ましい。

[0029] ここで、光電変換効率に寄与する各種要因と、抵抗との関係について記載する。

(1) 第一線材 11 の線径については、線径が小さくなると抵抗が高くなる。また、この線径が小さいと、第一電極 10 での受光面積が低下し、発電電流の絶対量が低くなる。

(2) 第一線材 11 の長さは、短いと抵抗が低くなる。ゆえに、短い方が好ましい。

(3) チタン等の被覆金属 11B は、銅に比べると抵抗が高いため、被覆金属 11B の面積は少なくする必要がある。

すなわち、第一線材 11 の線径や長さ、導電率、発電電流密度により、電圧降下量は変動することになる。例えば、図 2 に示すように、第一電極 10 の上半部にのみ光が入射し、発電が行なわれる場合について考える。図 2 において、 r が第一線材 11 の半径、 l が第一線材 11 の長さ、 dx が、第一線材 11 の x 地点での幅を示している。この場合、幅 dx で発生する電流量 $I(x)$ は、以下の式 (1) で表される。

[0030]

$$I(x) = \frac{J_{sc} \cdot 2\pi r}{2} dx \quad \dots (1)$$

[0031] また、第一線材 1 1 の一端から x 地点までの抵抗値 R (x) は、以下の式 (2) で表される。なお、 ρ は第一線材 1 1 の導電率を示している。

$$[0032] \quad R(x) = \frac{\rho \cdot x}{\pi \cdot r^2} \quad \dots (2)$$

[0033] また、x 地点から第一線材 1 1 の一端までの電圧降下量 V (x) は、以下の式 (3) で表される。

$$[0034] \quad V(x) = I(x) \cdot R(x) = \frac{J_{sc} \cdot 2\pi r}{2} dx \cdot \frac{\rho \cdot x}{\pi \cdot r^2} \quad \dots (3)$$

[0035] これらの式 (1) ~ 式 (3) を用いると、第一線材 1 1 全体の電圧降下量は、以下の式 (4) で表される。

$$[0036] \quad V = \int_0^l \frac{J_{sc} \cdot 2\pi r}{2} \cdot \frac{\rho \cdot x}{\pi \cdot r^2} dx = \frac{J_{sc} \cdot \rho}{r} \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^l = \frac{J_{sc} \cdot \rho \cdot l^2}{2r} \quad \dots (4)$$

[0037] これらの式 (1) ~ 式 (4) を用いて、第一線材 1 1 全体の電圧降下量 V が 300 mV 以下となるように、発電電流密度、線材の長さ、線径、導電率を調整する。

例えば、第一線材 1 1 の線径が 200 μ m、長さが 4 m、発電電流密度が 10 mA/cm² の場合、導電率は 67% 以上にする必要がある。この値を達成するためには、第一線材 1 1 の銅の面積比率が、被覆金属 1 1 B に対して 65% 以上となるように、被覆金属 1 1 B を銅線 1 1 A に形成する必要がある。

このように、被覆金属 1 1 B は、第一線材 1 1 の長さや線径に応じ、電圧降下が 300 mV 以下となるように、銅と被覆金属 1 1 B との面積比率を適宜調整するのが好ましい。

[0038] 次に、第一線材 1 1 の製造方法の一例を、例えば被覆金属 1 1 B を Ti とした場合について説明する。まず Ti を押出成型等によってパイプ状に形成し、Ti 製パイプを作製する。また、銅を押出成型等によって線状に形成し、銅線を作製する。そして、これら Ti パイプと銅線とを同時に走行させつつ

、Ti製パイプの内部に銅線を挿入し、これらを絞って、両者間を密着させて、Ti被覆銅線を得る。以上で、第一線材11（Ti被覆銅線）が得られる。

次に、この第一線材11を第一電極10とするには、Ti被覆銅線をTiO₂ペースト中に浸漬した後、引き上げ、乾燥を行なう。この工程を合計3回繰り返して、TiO₂ペーストをTi被覆銅線の表面に塗布する。その後、さらにTi被覆銅線の表面にTiO₂微粉末を付着させ、電気炉にて500℃で1時間焼結する。これにより、多孔質TiO₂膜付きTi被覆銅線が得られる。次に、この多孔質TiO₂膜付きTi被覆銅線に増感色素を担持させる。以上で、第一電極10が作製される。なお、被覆金属11BとしてTiを用いた場合を説明したが、Ni、W、Rh、Moを用いた場合も同様である。

[0039] 多孔質酸化物半導体層12は、第一線材11の周囲に設けられており、その表面の少なくとも一部に増感色素が担持されている。

多孔質酸化物半導体層12は、第一線材11の外周の一部のみを覆うものであってもよいが、光収集能力の低下、逆電子移動反応の促進等があるため、第一線材11の外周を完全に覆うことが好ましい。

[0040] 多孔質酸化物半導体層12を形成する半導体としては特に限定されず、通常、光電変換素子用の多孔質酸化物半導体を形成するのに用いられるものであれば、いかなるものでも用いることができる。このような半導体としては、例えば、酸化チタン（TiO₂）、酸化スズ（SnO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化ニオブ（Nb₂O₅）、酸化タングステン（WO₃）などを用いることができる。

[0041] 多孔質酸化物半導体層12を形成する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。まず、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルーゲル法により調製できるコロイド溶液に、必要に応じて所望の添加剤を添加する。その後、浸漬、塗布、押し出し等の方法により前記第一線材11の外周にこの溶液を配した後、焼成することにより、第一線材11の外周に多孔質酸化物半導体層12が形成される。

このような多孔質酸化物半導体層 12 の厚みとしては、特に限定されるものではないが、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ が好ましい。

[0042] 増感色素としては、N3、ブラックダイなどのルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニン等の含金属錯体をはじめ、エオシン、ローダミン、メロロシアニンなどの有機色素などを適用することができ、これらの中から用途、使用半導体に適した励起挙動をとるものを適宜選択すれば良い。

[0043] 第二電極 20 は、線状をなし、例えば白金 (Pt)、Pt 被覆した Ti 線及び Ti 複合線、カーボン、カーボン被覆した Ti 線及び Ti 複合線、または導電性高分子等から構成される。

また、導電性を有し、かつ、電解質に対して電気化学的に不活性な材質からなる線状基材を Pt で被覆したものや、前記線状基材をカーボンや導電性高分子で被覆したのも第二電極 20 として用いられる。このような第二電極 20 では、電解質との電荷の授受が速やかに進行する。

この線状基材としては、具体的には、例えば、Ti、Ni、W、Rh、Mo などの不活性金属、あるいは炭素繊維などが挙げられる。

第二電極 20 として、板状のものを用いてもよい。この場合、板状の第二電極 20 の外周に、例えば網状のナイロン繊維等のセパレータを介して、増感色素が担持された多孔質酸化物半導体層を有する第一電極 10 を巻きつけることで、光電変換素子が作製される (図 10 参照)。

[0044] 上記カーボンとしては、具体的には、例えば、グラファイト化 (結晶化) カーボン、非晶質カーボン、フラーレン、カーボンナノチューブ、カーボンファイバなどが挙げられる。あるいは、カーボンブラックなどの粒子をペースト化し、線状基材や Ti 線等に塗布してもよい。このようなカーボンを使用する場合には、加熱、焼成処理などにより、不要な吸着物を除去して用いた方が、ヨウ素レドックス対の電極反応が円滑に進むようになるので好ましい。

また、第二電極 20 の材料を構成する導電性高分子としては、例えば、PEDOT [Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : 「ポリエチレンジオキシチ

オフエン」] 誘導体や、PANI [Polyaniline] 誘導体などが挙げられる。

[0045] 本実施形態のように、第一電極10と第二電極20との双方が線状をなす場合、第二電極20の直径は、第一電極10の直径の1/4以下であることが好ましい。これにより、複数の第一電極10を隙間なく配置し、その間隙に第二電極20を設けることができる。

しかし、第二電極20が細くなると抵抗が増加するため、より太い方が好ましい。よって、第二電極20の直径は、第一電極10の直径の1/4程度とすることが好ましい。

また、図4に示すように、第一線材11は、素子の外部へと引き出されていることが好ましい。これにより、発電した電気を容易に外部へと取り出すことが可能である。

[0046] 電解質17は、多孔質酸化物半導体層12内に電解液を含浸させてなるもの；多孔質酸化物半導体層12内に電解液を含浸させた後に、この電解液を適当なゲル化剤を用いてゲル化（擬固体化）して、多孔質酸化物半導体層12と一体に形成されたもの；イオン液体をベースとしたもの；あるいは、酸化物半導体粒子及び導電性粒子を含むゲル状の電解質；などが用いられる。

[0047] 上記電解液としては、ヨウ素、ヨウ化物イオン、ターシャリーブチルピリジンなどの電解質成分が、エチレンカーボネートやメトキシアセトニトリルなどの有機溶媒やイオン液体に溶解されてなるものが用いられる。

この電解液をゲル化する際に用いられるゲル化剤としては、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が挙げられる。

また、揮発性電解質溶液に代えて、一般に色素増感型太陽電池に用いられるものであれば、溶媒がイオン液体であるものやゲル化したものだけでなく、p型無機半導体や有機ホール輸送層といった固体であっても制限なく使用可能である。

[0048] 上記イオン液体としては、特に限定されるものではないが、室温で液体であり、例えば、四級化された窒素原子を有する化合物をカチオンとした常温

熔融塩が挙げられる。

常温熔融塩のカチオンとしては、四級化イミダゾリウム誘導体、四級化ピリジニウム誘導体、四級化アンモニウム誘導体などが挙げられる。

常温熔融塩のアニオンとしては、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{HF})_n^-$ 、ビストリフルオロメチルスルホニルイミド $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-]$ 、ヨウ化物イオンなどが挙げられる。

イオン液体の具体例としては、四級化イミダゾリウム系カチオンや、ヨウ化物イオンまたはビストリフルオロメチルスルホニルイミドイオンなどからなる塩類を挙げることができる。

[0049] 上記酸化物半導体粒子としては、物質の種類や粒子サイズなどが特に限定されないが、イオン液体を主体とする電解液との混和性に優れ、この電解液をゲル化させるようなものが用いられる。また、酸化物半導体粒子は、電解質の半導電性を低下させることがなく、電解質に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質がヨウ素／ヨウ化物イオンや、臭素／臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合であっても、酸化物半導体粒子は、酸化反応による劣化を生じないものが好ましい。

[0050] このような酸化物半導体粒子としては、 TiO_2 、 SnO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、 In_2O_3 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 WO_3 、 SrTiO_3 、 Ta_2O_5 、 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ho_2O_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 からなる群から選択される1種または2種以上の混合物が好ましい。酸化物半導体粒子の平均粒径は、 $2\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ 程度が好ましい。

[0051] 上記導電性微粒子としては、導電体や半導体など、導電性を有する粒子が用いられる。

導電性粒子の種類や粒子サイズなどは特に限定されないが、イオン液体を主体とする電解液との混和性に優れ、この電解液をゲル化するようなものが用いられる。さらに、電解質に含まれる他の共存成分に対する化学的安定性に優れることが必要である。特に、電解質がヨウ素／ヨウ化物イオンや、臭素／臭化物イオンなどの酸化還元対を含む場合でも、酸化反応による劣化を

生じないものが好ましい。

[0052] このような導電性微粒子としては、カーボンを主体とする物質からなるものが挙げられ、具体例としては、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、カーボンブラックなどの粒子を例示できる。これらの物質の製造方法はいずれも公知であり、また、市販品を用いることもできる。

[0053] 透明基材 18 としては、光透過性の素材からなる基板が用いられ、無アルカリガラス基板、その他のガラス基板、樹脂基板、例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホンなど、通常、光電変換素子の透明基材として用いられるものであればいかなるものでも用いることができる。透明基材 18 は、これらの中から電解液への耐性などを考慮して適宜選択される。また、透明基材 18 としては、用途上、できる限り光透過性に優れる基板が好ましく、光透過率が 85% 以上の基板がより好ましい。

[0054] スペース 19 としては、透明基材 18 に対する接着性に優れるものであれば特に限定されないが、例えば、分子鎖中にカルボン酸基を有する熱可塑性樹脂からなる接着剤などが望ましく、具体的には、ハイミラン（三井デュポンポリケミカル社製）、バイネル（デュポン社製）の他に、UV 硬化可能な材料 [例えば、31X-101（スリーボンド社製）] などが挙げられる。

[0055] 本実施形態の光電変換素子 1 では、導電性基板を必要としない、従来とは全く異なる光電変換素子 1 の構造である。

導電性は耐食性の良い例えば金属線（第一線材 11）に担わせ、電解質 17 を封止するために、透明だが導電性を持たない透明基材 18 を用いた。そのため、従来の電極のようにガラス基板や、透明導電膜を用いないため、安価に電極（第一電極や第二電極）を製造できる。また、第一線材 11 の中心線として、高耐食性、高導電率、かつ低コストな銅線を用い、この中心線が Ti 等で被覆された金属複合線（第一線材）を用いることにより、この金属複合線の耐食性を高めておきながら導電率を高く保持することができ、かつそのコストを低く抑えることもできる。

また、線状をなす第一電極 10 の外周面が受光面となる（例えば図 4 参照）ため、照射光に対する投影面積を増大することができ、かつ光入射角度依存性が少なくなる。

また、本実施形態の光電変換素子 1 によれば、第二電極 20 も線状にし、第一電極 10 間の間隙部にこの第二電極 20 を配することにより、光電変換素子 1 内のスペースをより有効に利用できる。この結果、さらに薄型の光電変換素子が得られる。

また、本実施形態の光電変換素子 1 によれば、入光側のガラス板（透明基板）と発電部（多孔質酸化物半導体層）表面との距離を短くできることから、発電量の向上が期待できる。

[0056] <第二実施形態>

以下、本発明の第二実施形態に係る光電変換素子 1 を、図 5 に基づいて説明する。

図 5 は、本実施形態に係る光電変換素子 1 B (1) を示す断面図である。本実施形態では、上述した第一実施形態との相違点を中心に述べ、同様の部分についてはその説明を省略する。

[0057] 第二実施形態の光電変換素子 1 B (1) では、第二電極 20 が第一電極 10 の上下に配されており（一对の透明基材 18, 18 上に配されており）、この点以外は第一実施形態とほぼ同様である。

本実施形態のように第二電極 20 を第一電極 10 の上下に配することで、第一電極 10 と第二電極 20 との間で距離の離れている部分を少なくできる。ゆえに、光電変換効率の向上が図れる。鉛直方向からの光入射に対しては、対極として機能する第二電極 20 の数を増やしても、光電変換効率の低下は殆ど生じない。

[0058] <第三実施形態>

本発明の第三実施形態に係る光電変換素子 1 を、図 6 に基づいて説明する。

図 6 は、本実施形態に係る光電変換素子 1 C (1) を示す断面図である。

本実施形態では、上述した第一実施形態との相違点を中心に述べ、同様の部分についてはその説明を省略する。

[0059] 第三実施形態の光電変換素子 1 C (1) では、第一電極 1 0 とほぼ同様の径を有する第二電極 2 0 が、第一電極 1 0 の左右交互に配されており、この点以外は第一実施形態とほぼ同様である。

本実施形態のように第一電極 1 0 とほぼ同様の径を有する第二電極 2 0 を、第一電極 1 0 の左右交互に配することで、得られる光電変換素子 1 C が線状となり、この光電変換素子 1 C を多様な部位に容易に配置できる。

[0060] 図 8 A 及び図 8 B に示すように、第一電極 1 0 及び第二電極 (不図示) の形状を、平角線、3 角形以上の多角線形などの異形線とすることも可能である。

実施例

[0061] 以下の実施例は、本発明をより具体的に説明するためのものであり、本発明の範囲がこれらの実施例により制限されるものではない。

[0062] <実施例 1 >

まず、直径 1. 0 mm の Ti 被覆銅線 (第一線材) を、上述した方法で作製した。次に、この Ti 被覆銅線を Ti O₂ ペースト (Solaronix 社製、Ti Nanoxide-T) に浸漬し、その後引き上げ、乾燥を行なった。この工程を合計 3 回行なって、Ti 被覆銅線の表面に Ti O₂ ペーストを塗布した後、電気炉で 5 0 0 °C、1 時間焼結して、Ti O₂ 膜付き Ti ワイヤを作製した。Ti O₂ の塗布範囲は長さ 5 cm とし、Ti O₂ 膜の厚さはおよそ 6 μm であった。

次に、アセトニトリルと tert-ブタノールとが 1 : 1 で混合した混合溶液にルテニウム色素 (Solaronix 社製、Ruthenium535-BisTBA、一般には N 7 1 9 と呼ばれる) を溶解して、0. 3 mM のルテニウム色素溶液を作製した。そして、このルテニウム色素溶液に上記 Ti O₂ 膜付き Ti ワイヤを浸漬し、室温にて 2 4 時間放置して、Ti O₂ 表面にルテニウム色素を担持させた。次いで、このルテニウム色素溶液から Ti O₂ 膜付き Ti ワイヤを引き上げた後、上記混合溶液で洗浄し、これを作用極 (第一電極) とした。この作用

極を、同様な工程で5本作製した。

対極として直径0.08mmのPtワイヤ6本を用意し、これら6本の対極と、5本の上記作用極とを交互に無アルカリガラス基板上に並べた。次いで、厚さ1.0mmのPETフィルムをスペーサーとして上記無アルカリガラス基板の周縁部に配置し、これらを、メトキシアセトニトリルを溶媒とする揮発性電解質に浸した。次いで、スペーサーを介して無アルカリガラスを上面に被せて、図3に示す実施例1の光電変換素子を作製した。

本実施例については、金属ワイヤ（作用極及び対極）を特に制御することなく並べたものであるため、セルの受光面積は、ワイヤ間の隙間が占める面積も含めて、およそ $5\text{ cm} \times 0.15\text{ cm} = 0.75\text{ cm}^2$ 程度である。作用極の受光面積（アクティブエリア）は、色素担持 TiO_2 膜付きTiワイヤの投影面積なので、 $5\text{ cm} \times 0.0212\text{ cm} \times 5\text{ 本} = 0.53\text{ cm}^2$ とすることが可能であり、短絡電流密度の見積もりに1.5倍程度の誤差を含む。

[0063] 上記のようにして作製された実施例1の光電変換素子に、ソーラーシミュレータ（AM1.5、 100 mW/cm^2 ）を用いて光を照射し、電流電位曲線を測定した。その結果を、図9に示す。

図9より、 $J_{sc} = 2.4\text{ mA/cm}^2$ 、 $V_{oc} = 730\text{ mV}$ 、 $ff = 0.71$ であり、光電変換効率は、1.25%を示した。

[0064] <実施例2>

直径0.2mmまで伸線したTi被覆銅線（第一線材）を、8m用意した。この際、チタンに対する銅の面積率を40%（チタンの面積率は60%）とした。次に、このTi被覆銅線を、 TiO_2 ペースト（Solaronix社製、Ti Nanoxide-T）に浸漬し、その後引き上げ、乾燥を行なった。この工程を合計3回行なってTi被覆銅線の表面に TiO_2 ペーストを塗布した後、 500°C の電気炉にて、1時間焼結して、多孔質 TiO_2 膜付きTiワイヤを得た。Ti O_2 の膜厚は、およそ $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。

次に、アセトニトリルとtert-ブタノールとが1:1で混合した混合溶液にルテニウム色素（Solaronix社製、Ruthenium535-BisTBA）を溶解して

、0.3 mMのルテニウム色素溶液を作製した。そして、このルテニウム色素溶液に上記TiO₂膜付きTiワイヤを浸漬し、室温にて24時間放置して、TiO₂表面にルテニウム色素を担持させた。次いで、このルテニウム色素溶液からTiO₂膜付きTiワイヤを引き上げた後、上記混合溶液で洗浄し、これを作用極（第一電極）とした。

対極（第二電極）として、プラチナが200 nmの厚さでスパッタされた10 cm×10 cmのTi板（厚さ1 mm）を用意した。そして、図10に示すように、第一電極を第二電極に巻きつけた。この際、第一電極と第二電極とが直接接触すると短絡し、光電変換素子として機能しなくなる。そこで、第二電極の周囲には、厚さ16 μmの網状のナイロン繊維を配置し、このナイロン繊維を介して、第一電極を第二電極に巻きつけた。

次に、この第一電極と第二電極とをメトキシアセトニトリルを溶媒とする揮発性電解質（電解液）に浸し、実施例2の光電変換素子とした。なお、電解液を保持するケースとしては、透光性を有し、電解液に耐えられる材料であれば特に限定されない。例えば、ポリエチレンナフタレートやガラスを組み合わせて箱状に形成すればよい。

なお、本実施例では、巻きつけた第一電極の両端から集電を行なっているので、電圧降下が起きる第一電極の長さは、全長の半分を考慮すればよい。つまり、電圧降下量Vの計算には、全長8 mの半分の4 mを用いた。電圧降下量の計算には、発電電流密度として、10 mA/cm²を用いた。

[0065] 上記のようにして作製した実施例2の光電変換素子に、ソーラーシミュレータ（AM1.5、100 mW/cm²）を用いて光を照射し、電流電位曲線を測定した。その結果を、表2に示す。また表2には、上記式（4）で求めた本実施例の電圧降下量も示す。

[0066] <実施例3>

実施例2のTi被覆銅線（第一線材）に関し、チタンに対する銅の面積率を80%（チタンの面積率は20%）としたこと以外は、実施例2と同様にして作製し、これを実施例3の光電変換素子とした。

実施例 3 の光電変換素子に、実施例 2 と同様にソーラーシミュレータを用いて光を照射し、電流電位曲線を測定した。その結果を、表 2 に示す。また表 2 には、上記式 (4) で求めた本実施例の電圧降下量も示す。

[0067] <比較例>

実施例 2 の T i 被覆銅線 (第一線材) に変わり、純チタン線を用いたこと以外は実施例 2 と同様に作製し、これを比較例 1 の光電変換素子とした。そして、比較例 1 の光電変換素子に、実施例 2 と同様にソーラーシミュレータを用いて光を照射し、電流電位曲線を測定した。その結果を、表 2 に示す。また表 2 には、上記式 (4) で求めた比較例の電圧降下量も示す。

[0068] [表2]

	銅面積率 (%)	変換効率 (%)	Jsc (mA/cm ²)	Voc (mV)	FF	電圧降下量 (mV)
実施例 1	40	1.9	5.2	705	0.45	318
実施例 2	80	4.1	10.1	720	0.72	148
比較例	0	0.5	0.5	680	0.21	4000

[0069] 表 2 や実施例 1 のソーラーシミュレータの結果から、純チタン線の変わりに、被覆金属 (チタン) で銅線が被覆された第一線材 (T i 被覆銅線) を用いることで、光電変換効率が向上するのが確認された。また、実施例 2, 3 の結果から、被覆金属 (チタン) の面積率を下げて (銅線的面積率を上げて)、電圧降下量を 300 mV 以下とすることで、更に光電変換効率の向上が図れ、高性能な光電変換素子が得られことが確認された。

符号の説明

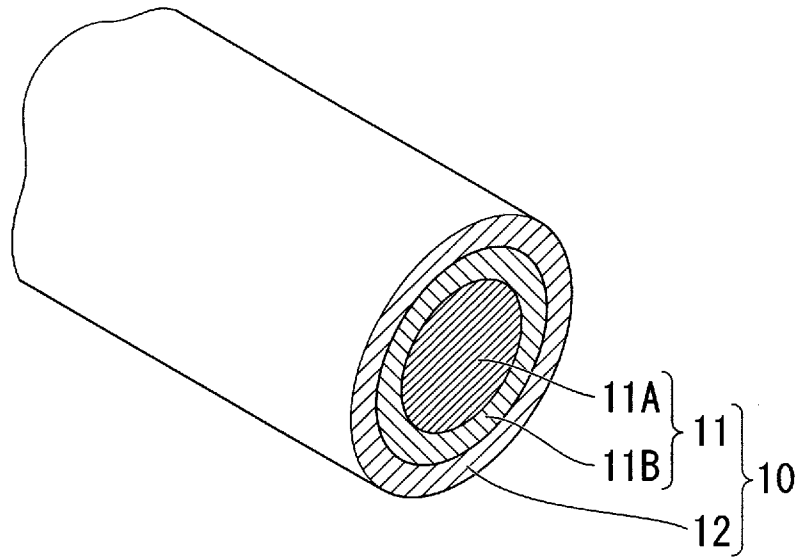
- [0070] 1 (1 A, 1 B, 1 C) 光電変換素子
 1 0 第一電極
 1 1 第一線材
 1 1 A 銅線
 1 1 B 被覆金属
 1 2 多孔質酸化物半導体層

20	第二電極
17	電解質
18	透明基材
19	封止材

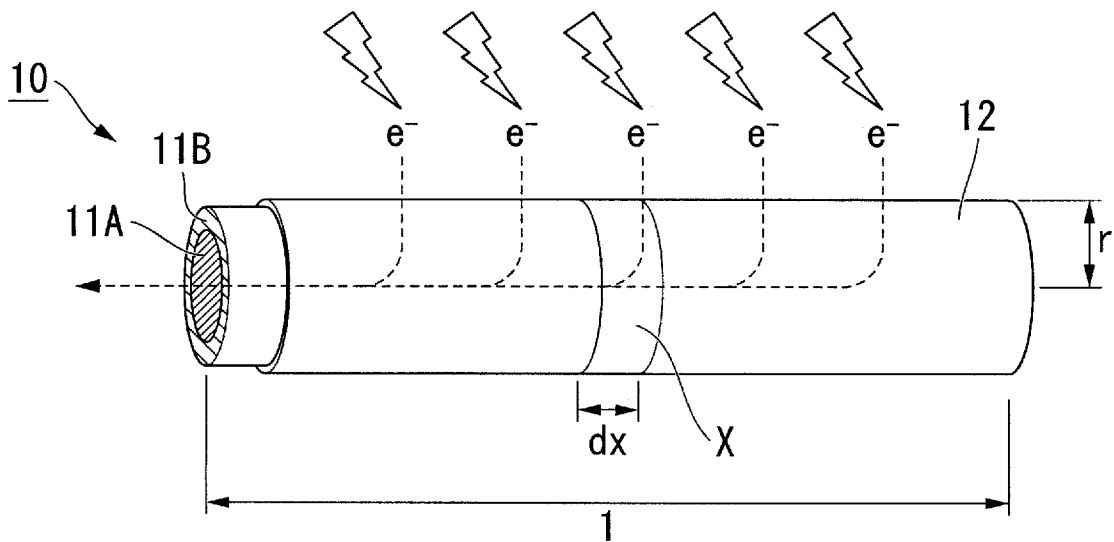
請求の範囲

- [請求項1] 線状をなす第一電極と、第二電極と、電解質と、を有する光電変換素子であって、
前記第一電極と前記第二電極とが前記電解質を介して配置され、
前記第一電極は、銅線及びこの銅線を被覆する被覆金属からなる第一線材と、この第一線材の外周に配され、色素が担持された多孔質酸化半導体層と、からなることを特徴とする光電変換素子。
- [請求項2] 前記被覆金属が、チタン、ニッケル、タングステン、ロジウム、モリブデンから選ばれたいずれかの金属からなることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記第一線材の電圧降下量が300mV以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記銅線の前記被覆金属に対する面積比率が、前記電圧降下量が300mV以下となるような面積比率で、前記銅線が前記被覆金属に被覆されていることを特徴とする請求項3に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記被覆金属の膜厚が2 μ m以上であることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光電変換素子。
- [請求項6] 前記第二電極が線状をなし、前記第一電極と前記第二電極とが交互に配置されていることを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の光電変換素子。

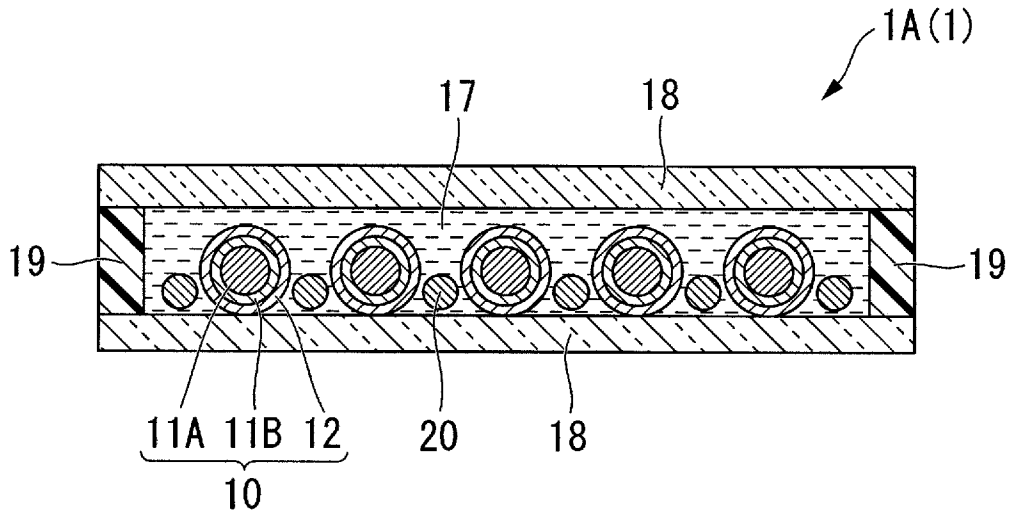
[図1]



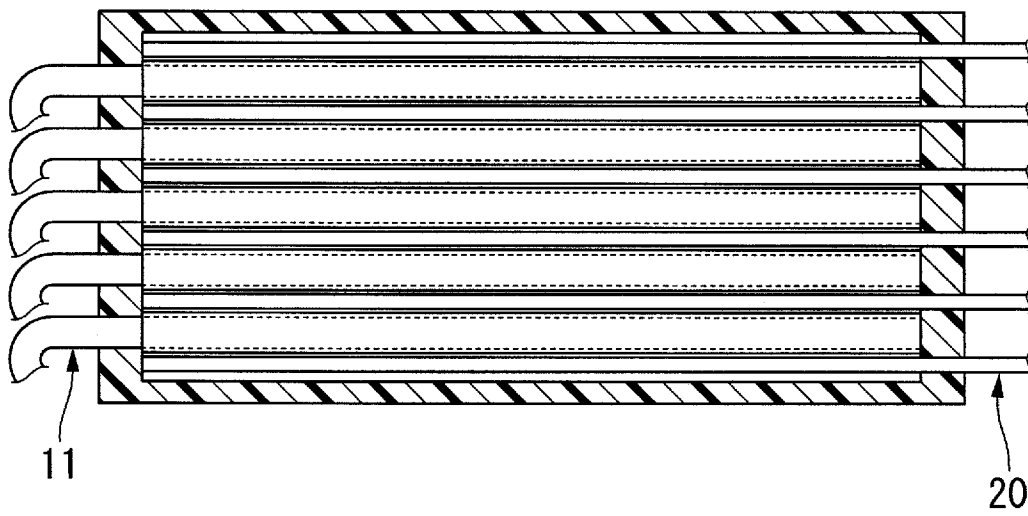
[図2]



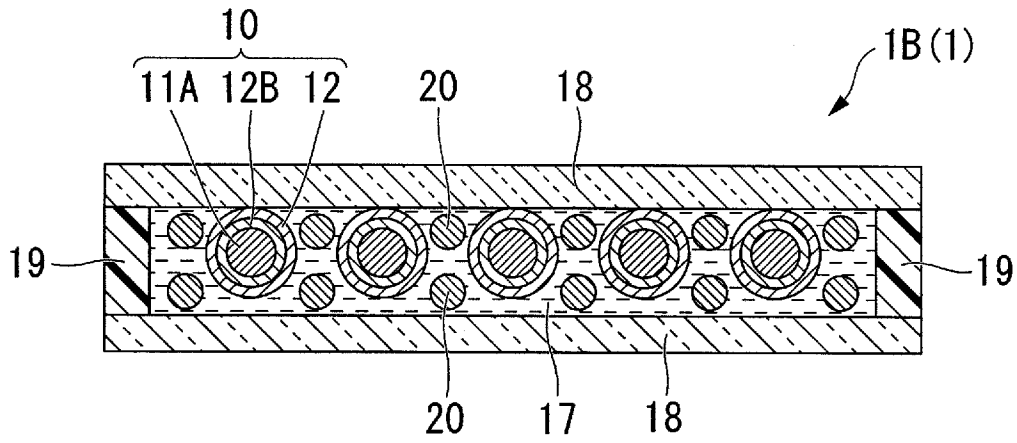
[図3]



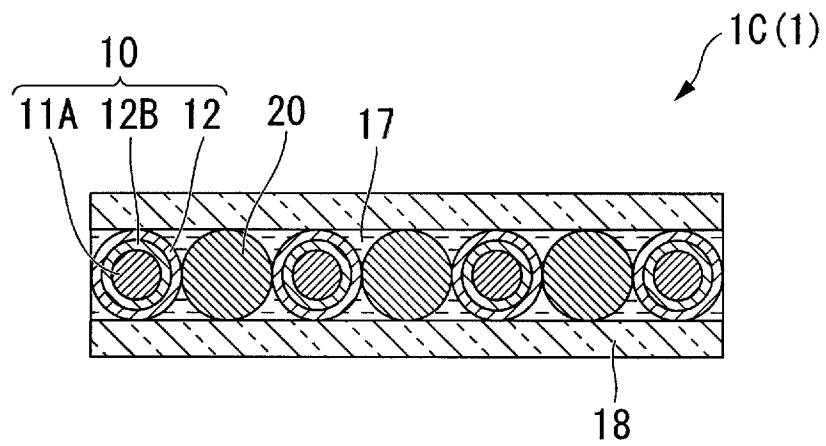
[図4]



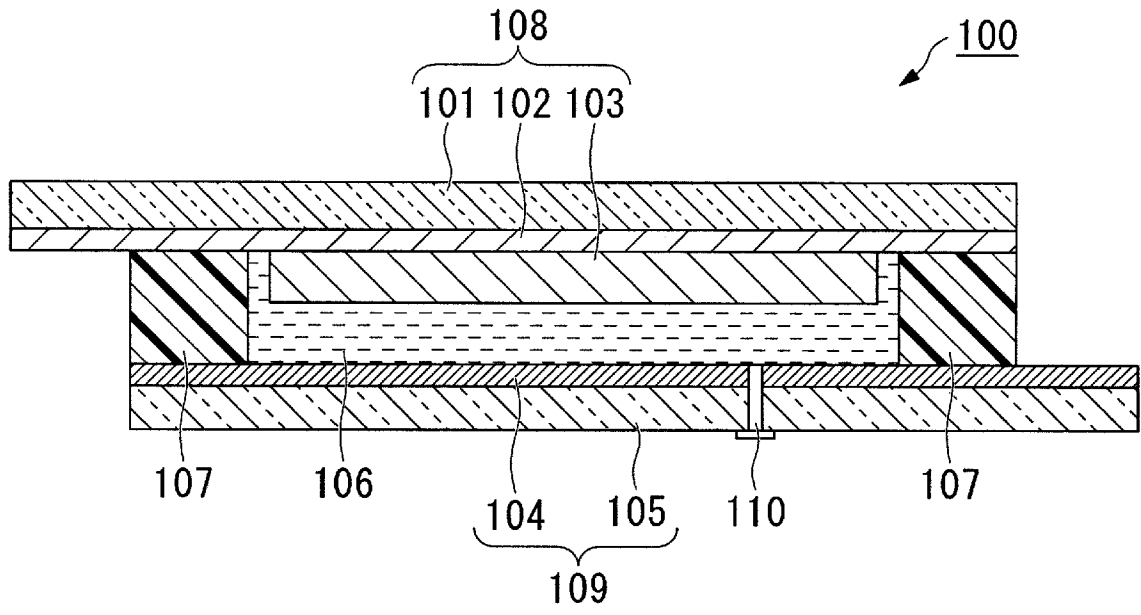
[図5]



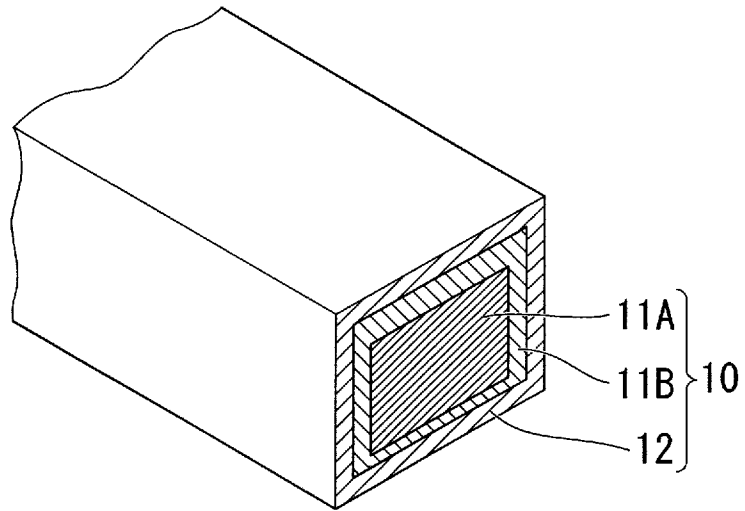
[図6]



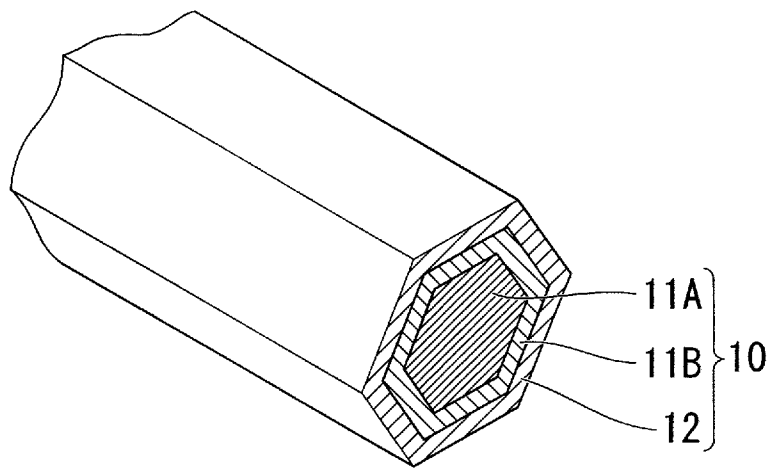
[図7]



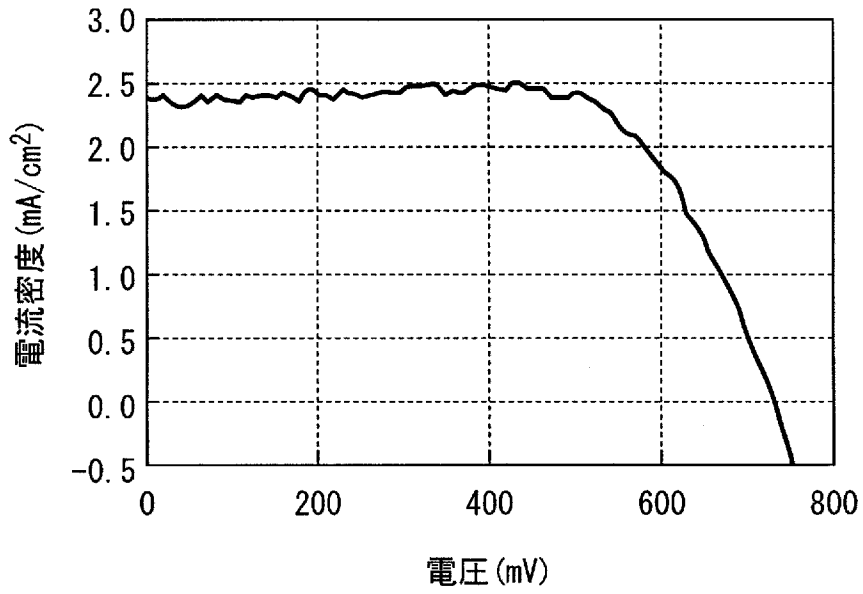
[図8A]



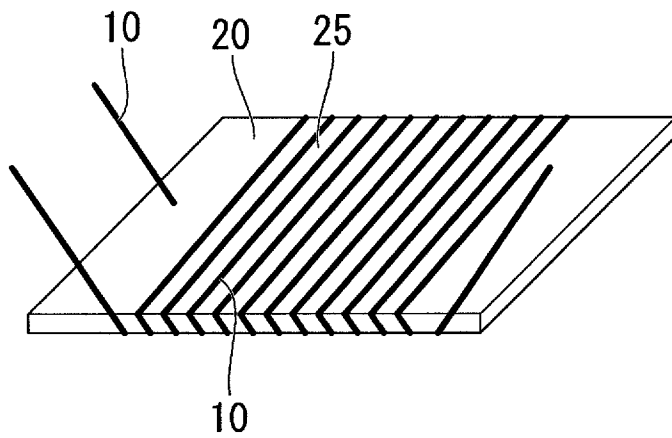
[図8B]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2009/060468
--

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 A	JP 2001-283945 A (TDK Corp.), 12 October, 2001 (12.10.01), Claims 1, 2; Par. No. [0023]; Figs. 1 to 3 (Family: none)	1, 2 3-6
A	JP 2000-21460 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 21 January, 2000 (21.01.00), Full text & US 6194650 B1 & EP 934819 A1 & WO 1999/010167 A1	1-6
A	JP 2001-283941 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 12 October, 2001 (12.10.01), Full text (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 01 September, 2009 (01.09.09)	Date of mailing of the international search report 15 September, 2009 (15.09.09)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060468

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 2005-285473 A (Kyocera Corp.), 13 October, 2005 (13.10.05), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2005-142085 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 02 June, 2005 (02.06.05), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2007-9398 A (Korea Institute of Science and Technology), 18 January, 2007 (18.01.07), Full text & US 2007/0116640 A1	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/060468

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

- 1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

- 2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

- 3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The feature common to the inventions in claims 1-6 is "a photoelectric conversion element, which has a linear first electrode, a second electrode and an electrolyte, and is characterized in having the first electrode and the second electrode arranged with the electrolyte therebetween, and in having the first electrode composed of a first wire rod composed of a copper wire and a coat metal coating the conductive wire, and a porous oxide semiconductor layer which is arranged on the outer circumference of the first wire rod and is supporting a dye". The results of the international search, however, revealed that the feature is not novel, since it is disclosed in JP 2001-283945 A. (Continued to extra sheet.)

- 1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
- 2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
- 3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

- 4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- the The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060468

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Therefore, there is no special technical feature among all the group of inventions in claims 1-6 so as to link them to form a single general inventive concept. Consequently, it is clear that the inventions in claims 1-6 do not satisfy the requirement of unity of invention.

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 1971-2009年 日本国実用新案登録公報 1996-2009年 日本国登録実用新案公報 1994-2009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 A	JP 2001-283945 A (ティーディーケイ株式会社) 2001.10.12, 請求 項1、2、【0023】、図1-3 (ファミリーなし)	1,2 3-6
A	JP 2000-21460 A (株式会社豊田中央研究所) 2000.01.21, 全文 & US 6194650 B1 & EP 934819 A1 & WO 1999/010167 A1	1-6
A	JP 2001-283941 A (日立マクセル株式会社) 2001.10.12, 全文 (フ ァミリーなし)	1-6
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 01.09.2009	国際調査報告の発送日 15.09.2009	
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) 須田 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4X 3558

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 2005-285473 A (京セラ株式会社) 2005.10.13, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-142085 A (大日本印刷株式会社) 2005.06.02, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2007-9398 A (コリア インスティテュート オブ サイエンス アンド テクノロジー) 2007.01.18, 全文 & US 2007/0116640 A1	1-6

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

請求項1-6に係る発明の共通の事項は、「線状をなす第一電極と、第二電極と、電解質と、を有する光電変換素子であって、前記第一電極と前記第二電極とが前記電解質を介して配置され、前記第一電極は、銅線及びこの導線を被覆する被覆金属からなる第一線材と、この第一線材の外周に配され、色素を担持した多孔質酸化物半導体層と、からなることを特徴とする光電変換素子。」であるが、調査の結果、この事項は、JP 2001-283945 A に記載されているから、新規でないことは明らかとなった。

したがって、請求項1-6に記載されている一群のすべての発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように関連させるための、特別な技術的特徴は存在しないこととなり、請求項1-6に係る発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。