

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 2 区分
 【発行日】平成 17 年 8 月 18 日 (2005.8.18)

【公開番号】特開 2003-234488 (P2003-234488A)
 【公開日】平成 15 年 8 月 22 日 (2003.8.22)
 【出願番号】特願 2002-31460 (P2002-31460)
 【国際特許分類第 7 版】

H 0 1 L 31/04

H 0 1 M 14/00

【F I】

H 0 1 L 31/04 Z

H 0 1 M 14/00 P

【手続補正書】

【提出日】平成 17 年 2 月 1 日 (2005.2.1)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の電極を形成する工程と、

該第 1 の電極と対向して設置され、表面に触媒層を有する第 2 の電極を形成する工程と

、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に位置し、その少なくとも一部が多孔質な電子輸送層を形成する工程と、

該電子輸送層と接触する色素層を形成する工程と、

前記電子輸送層と前記第 2 の電極の表面に形成された触媒層に接して位置してなる正孔輸送層を形成する工程からなる光電変換素子の製造方法であって、

前記正孔輸送層を形成する工程は、正孔輸送材料と前記正孔輸送材料が結晶化する際に結晶サイズが増大するのを抑制する機能を有する結晶サイズ粗大化抑制物質とバインダーとを溶媒に添加した溶液を塗布法により、前記色素層上に塗布して形成するものであることを特徴とする光電変換素子の製造方法。

【請求項 2】

前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、前記正孔輸送材料の金属原子に結合させることにより、前記正孔輸送材料が結晶化する際に、結晶サイズが増大するのを抑制する請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 3】

前記結晶サイズ粗大化抑制物質の前記正孔輸送層材料中の含有量は、 $1 \times 10^{-6} \sim 10$ 重量 % である請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 4】

前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、硫化物である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 5】

前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、チオシアン酸イオンである請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 6】

前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、チオール基である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記

載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 7】

前記正孔輸送層は、主としてイオン伝導特性を有する物質で構成される請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 8】

前記イオン伝導特性を有する物質は、ハロゲン化金属化合物である請求項 7 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 9】

前記ハロゲン化金属化合物は、ヨウ化金属化合物である請求項 8 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 10】

前記正孔輸送層を形成する工程は、前記色素層を加熱しつつ、前記正孔輸送層材料を前記色素層上に塗布して形成するものである請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 11】

前記正孔輸送層を形成する工程は、前記正孔輸送層材料を前記色素層に塗布して形成する際の前記色素層の加熱温度が、50～120 の温度である請求項 10 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 12】

前記バインダーは、可塑性樹脂である請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 13】

前記正孔輸送層は、可塑処理がなされている請求項 12 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 14】

前記バインダーは、シアノ化物である請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 15】

前記シアノ化物は、シアノエチル化物である請求項 14 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 16】

前記溶媒の沸点は、60～200 である請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 17】

前記溶媒は、有機溶媒である請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 18】

前記溶媒は、アセトニトリルである請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 19】

前記正孔輸送材料は、溶媒の重量に対して、0.05～2.5 重量% 添加されてなる溶液である請求項 1 に記載の光電変換素子の製造方法。

【請求項 20】

太陽電池である請求項 1 ないし 19 のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記(1)～(20)の本発明により達成される。

(1) 本発明における光電変換素子の製造方法は、

第1の第1の電極を形成する工程と、

該第1の電極と対向して設置され、表面に触媒層を有する第2の電極を形成する工程と

、

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との間に位置し、その少なくとも一部が多孔質な電子輸送層を形成する工程と、

該電子輸送層と接触する色素層を形成する工程と、

前記電子輸送層と前記第 2 の電極の表面に形成された触媒層に接して位置してなる正孔輸送層を形成する工程からなる光電変換素子の製造方法であって、

前記正孔輸送層を形成する工程は、正孔輸送材料と前記正孔輸送材料が結晶化する際に結晶サイズが増大するのを抑制する機能を有する結晶サイズ粗大化抑制物質とバインダーとを溶媒に添加した溶液を塗布法により、前記色素層上に塗布して形成するものであることを特徴とする。

(2)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、前記正孔輸送材料の金属原子に結合させることにより、前記正孔輸送材料が結晶化する際に、結晶サイズが増大するのを抑制することを特徴とする。

(3)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記結晶サイズ粗大化抑制物質の前記正孔輸送層材料中の含有量は、 $1 \times 10^{-6} \sim 10$ 重量%であることを特徴とする。

(4)(1)ないし(3)のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法であって、前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、硫化物であることを特徴とする。

(5)(1)ないし(3)のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法であって、前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、チオシアン酸イオンであることを特徴とする。

(6)(1)ないし(3)のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法であって、前記結晶サイズ粗大化抑制物質は、チオール基であることを特徴とする。

(7)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記正孔輸送層は、主としてイオン伝導特性を有する物質で構成されることを特徴とする。

(8)(7)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記イオン伝導特性を有する物質は、ハロゲン化金属化合物であることを特徴とする。

(9)(8)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記ハロゲン化金属化合物は、ヨウ化金属化合物であることを特徴とする。

(10)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記正孔輸送層を形成する工程は、前記色素層を加熱しつつ、前記正孔輸送層材料を前記色素層上に塗布して形成するものであることを特徴とする。

(11)(10)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記正孔輸送層を形成する工程は、前記正孔輸送層材料を前記色素層に塗布して形成する際の前記色素層の加熱温度が、 $50 \sim 120$ の温度であることを特徴とする。

(12)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記バインダーは、可塑性樹脂であることを特徴とする。

(13)(12)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記正孔輸送層は、可塑処理がなされていることを特徴とする。

(14)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記バインダーは、シアノ化物であることを特徴とする。

(15)(14)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記シアノ化物は、シアノエチル化物であることを特徴とする。

(16)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記溶媒の沸点は、 $60 \sim 200$ であることを特徴とする。

(17)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記溶媒は、有機溶媒であることを特徴とする。

(18)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記溶媒は、アセトニトリルであることを特徴とする。

(19)(1)に記載の光電変換素子の製造方法であって、前記正孔輸送材料は、溶媒の重量に対して、 $0.05 \sim 2.5$ 重量%添加されてなる溶液であることを特徴とする。

(20)(1)ないし(19)のいずれかに記載の光電変換素子の製造方法であって、前記光電変換素子が太陽電池であることを特徴とする。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0191

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0191】

また、この結晶サイズ粗大化抑制物質の正孔輸送層材料中の含有量としては、特に限定されないが、 $1 \times 10^{-6} \sim 10 \text{ wt} \%$ （重量％）程度であるのが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ wt} \%$ 程度であるのがより好ましい。このような数値範囲内において、前記の効果がさらに顕著となる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0233

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0233】

なお、アセトニトリル溶液中には、正孔輸送効率向上物質として、テトラプロピルアンモニウムヨダイドを $1 \times 10^{-3} \text{ wt} \%$ となるように添加した。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0235

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0235】

さらに、アセトニトリル溶液中には、結晶サイズ粗大化抑制物質として、チオシアン酸ナトリウム（ NaSCN ）を $1 \times 10^{-3} \text{ wt} \%$ となるように添加した。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0237

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0237】

- 7 - 次いで、第1の電極と第2の電極6で挟持された光電変換素子を、キセノン光源で光アニールした。このときの温度は110、時間は180分間である。