

(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
2013 年 6 月 27 日 (27.06.2013)



W O I P C T



(10) 国際公開番号

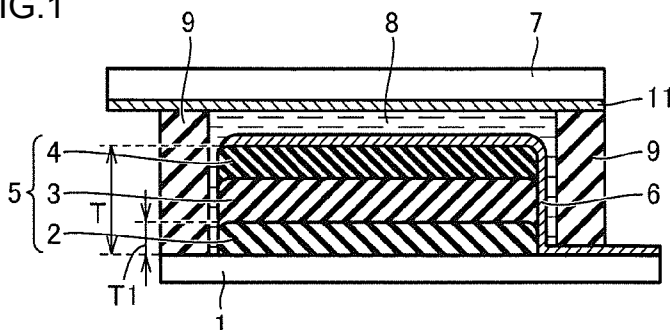
W O 2013/094447 A 1

- (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/JP20 12/08 1897
- (22) 国際出願日 : 2012 年 12 月 10 日 (10.12.2012)
- (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 2011-281699 2011 年 12 月 22 日 (22.12.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について) : シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者 ; および
(71) 出願人 (米国についてのみ) : 古宮 良一 (KOM- IYA, Ryoichi). 福井 篤 (FUKUI, Atsushi). 山中 良亮 (YAMANAKA, Ryohsuke).
- (74) 代理人 : 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目 2 番 7 号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類 :
- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称 : 光電変換素子

FIG.1



(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion element, wherein a photoelectric conversion layer (5) includes: a first porous semiconductor layer (2), which is provided on a light transmitting substrate (1); a second porous semiconductor layer (3), which is provided on the first porous semiconductor layer (2); and a photo sensitizer, which is adsorbed on the first porous semiconductor layer (2) and the second porous semiconductor layer (3). A porosity of the first porous semiconductor layer (2) is higher than that of the second porous semiconductor layer (3).

(57) 要約 : 光電変換層 (5) が、透光性基板 (1) 上に設けられた第 1 の多孔質半導体層 (2) と、第 1 の多孔質半導体層 (2) 上に設けられた第 2 の多孔質半導体層 (3) と、第 1 の多孔質半導体層 (2) および第 2 の多孔質半導体層 (3) にそれぞれ吸着された光増感剤を含み、第 1 の多孔質半導体層 (2) の空隙率が、第 2 の多孔質半導体層 (3) の空隙率よりも大きい光電変換素子である。

W 2013/094447 A1

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] 化石燃料に代るエネルギー源として、太陽光を電力に変換することができる電池、すなわち太陽電池が注目されている。現在、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池および薄膜シリコン太陽電池が一部実用化され始めている。

[0003] しかしながら、結晶系シリコン基板を用いた太陽電池は、シリコン基板の製造コストが高いという問題があった。また、薄膜シリコン太陽電池は、多くの種類の半導体製造用ガスや複雑な装置を用いる必要があるため、製造コストが高くなるという問題があった。そのため、いずれの太陽電池においても、発電出力当たりのコストを低減するために光電変換の高効率化の努力が続けられているが、上記の問題を十分に解決できるまでには至っていない。

[0004] また、たとえば特許文献 1 (特許第 2 6 6 4 1 9 4 号公報) には、新しいタイプの太陽電池として、金属錯体の光誘起電子移動を応用した光電変換素子が開示されている。この光電変換素子は、表面上に電極 (第 1 電極および第 2 電極) を形成した 2 枚のガラス基板の電極間に、光増感色素を吸着させて可視光領域に吸収スペクトルをもたせた光電変換層と電解液とを挟持した構造を有する。この光電変換素子において、透明な第 1 電極側に光を照射すると、光電変換層に電子が発生し、発生した電子が一方の第 1 電極から外部電気回路を通過して対向する第 2 電極に移動し、移動した電子が電解質中のイオンにより運ばれて光電変換層に戻る、という現象が起こる。このような一連の電子移動の繰り返しにより、電気エネルギーを取り出すことが可能となる。

[0005] 特許文献 2 (特開 2 0 0 2 — 3 5 2 8 7 0 公報) には、透明電極上に形成される複数の層からなる多孔質膜において、透明電極から最も近い位置に配

置される層から、最も遠い位置に配置される層にかけて、細孔径分布が増加している色素増感太陽電池が提案されている。これは、増感色素の吸着量を確保すること、および半導体電極内部の反応サイトへの反応物質の供給を迅速に行なうことを目的としている。

[0006] また、特許文献 1 に記載の光電変換素子の基本構造は、透明導電膜が形成された基板（TCO 基板）を用いた構造であるため、コストが高いという問題がある。この問題を解決するために、たとえば特許文献 3（特許第 4 4 1 5 4 4 8 号公報）には、TCO 基板を用いない光電変換素子が提案されている。特許文献 3 に記載の光電変換素子は、TCO 基板を用いる代わりに透光性基板上に多孔性半導体層を形成し、その上に目の粗さが 20～500 メッシュの有孔集電電極を形成している。

[0007] しかしながら、TCO 基板を用いない光電変換素子は、従来の構造からなる光電変換素子よりも短絡電流密度（ J_{sc} ）が低いという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1 : 特許第 2 6 6 4 1 9 4 号公報

特許文献 2 : 特開 2 0 0 2 _ 3 5 2 8 7 0 公報

特許文献 3 : 特許第 4 4 1 5 4 4 8 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上記の事情に鑑みて、本発明の目的は、高い短絡電流密度を示す光電変換素子を低コストで製造することができる光電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、透光性基板と、透光性基板上に設けられた光電変換層と、光電変換層の少なくとも一部に設けられた集電電極と、透光性基板と向かい合うようにして設けられた対極導電層と、対極導電層の透光性基板側の表面に設

けられた触媒層と、透光性基板と触媒層との間に設けられたキャリア輸送材料と、を備え、光電変換層は、透光性基板上に設けられた第1の多孔質半導体層と、第1の多孔質半導体層上に設けられた第2の多孔質半導体層と、第1の多孔質半導体層および第2の多孔質半導体層にそれぞれ吸着された光増感剤とを含み、第1の多孔質半導体層の空隙率が、第2の多孔質半導体層の空隙率よりも大きい光電変換素子である。

[001 1] ここで、本発明の光電変換素子においては、第1の多孔質半導体層が、平均粒径50 nm以下の半導体微粒子からなることが好ましい。

[001 2] また、本発明の光電変換素子においては、第1の多孔質半導体層の厚さが、光電変換層の厚さの50%以下であることが好ましい。

[001 3] また、本発明の光電変換素子においては、第1の多孔質半導体層の空隙率が、55%以上であることが好ましい。

[0014] また、本発明の光電変換素子は、第2の多孔質半導体層上に設けられた第3の多孔質半導体層をさらに含み、第3の多孔質半導体層を構成する半導体微粒子の平均粒径が、第2の多孔質半導体層を構成する半導体微粒子の平均粒径よりも大きいことが好ましい。

発明の効果

[001 5] 本発明によれば、高い短絡電流密度を有する光電変換素子を低コストで製造することができる光電変換素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[001 6] [図1]実施の形態の光電変換素子の模式的な断面図である。

[図2]実施の形態の光電変換素子の製造方法の一例の製造工程の一部を図解する模式的な断面図である。

[図3]実施の形態の光電変換素子の製造方法の一例の製造工程の一部を図解する模式的な断面図である。

[図4]実施の形態の光電変換素子の製造方法の一例の製造工程の一部を図解する模式的な断面図である。

[図5]実施の形態の光電変換素子の製造方法の一例の製造工程の一部を図解す

る模式的な断面図である。

[図6]実施の形態の光電変換素子の製造方法の一例の製造工程の一部を図解する模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[001 7] 以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、本発明の図面において、同一の参照符号は、同一部分または相当部分を表わすものとする。

[001 8] < 光電変換素子 >

図 1 に、本発明の光電変換素子の一例である本実施の形態の光電変換素子の模式的な断面図を示す。本実施の形態の光電変換素子は、透光性基板 1 と、透光性基板 1 上に設けられた光電変換層 5 と、光電変換層 5 の少なくとも一部に設けられた集電電極 6 と、透光性基板 1 と向かい合うようにして設けられた対極導電層 7 と、対極導電層 7 の透光性基板 1 側の表面に設けられた触媒層 11 と、透光性基板 1 と触媒層 11 との間に設けられたキャリア輸送材料 8 と、を備えている。

[001 9] ここで、透光性基板 1 と対極導電層 7 とは互いに向かい合うようにして所定の距離を空けて配置されており、透光性基板 1 と対極導電層 7 との間にはキャリア輸送材料 8 を取り囲むようにして透光性基板 1 と対極導電層 7 とを接合する封止材 9 が配置されている。

[0020] また、集電電極 6 は、光電変換素子の外部に電流を取り出せるように、光電変換層 5 の上面および側面ならびに透光性基板 1 の表面を通して、透光性基板 1 と封止材 9 との間の空間から外部に伸長している。

[0021] さらに、光電変換層 5 は、透光性基板 1 上に設けられた第 1 の多孔質半導体層 2 と、第 1 の多孔質半導体層 2 上に設けられた第 2 の多孔質半導体層 3 と、第 2 の多孔質半導体層 3 上に設けられた第 3 の多孔質半導体層 4 とが積層された構造を有している。ここで、第 1 の多孔質半導体層 2 、第 2 の多孔質半導体層 3 および第 3 の多孔質半導体層 4 にはそれぞれ光増感剤が吸着されている。

[0022] 本実施の形態の光電変換素子においては、第 1 の多孔質半導体層 2 の空隙

率が、第2の多孔質半導体層3の空隙率よりも大きくなっている。これにより、本実施の形態の光電変換素子においては、TCO基板を用いなくても高い短絡電流密度を示すため、従来のTCO基板を用いた光電変換素子と比べて、低コストで製造することができる。

[0023] < 透光性基板 >

透光性基板1としては、少なくとも光透過性を有する材料を用いることができる。ただし、少なくとも後述する色素に実効的な感度を有する波長の光を実質的に透過させる材料であればよく、必ずしもすべての波長領域の光に対して透過性を有する必要はない。

[0024] 透光性基板1に用いられる光透過性を有する材料としては、たとえば、ソーダ石灰フロートガラス、熔融石英ガラス、結晶石英ガラスなどのガラス基板、または可撓性フィルムなどの耐熱性樹脂板などを用いることができる。

[0025] 透光性基板1に用いられる可撓性フィルムとしては、たとえば、テトラセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリフエニレンスルファイド (PPS)、ポリカーボネート (PC)、ポリアリレート (PA)、ポリエーテルイミド (PEI)、フエノキシ樹脂、またはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などのフィルムを用いることができる。

[0026] 透光性基板1に用いられる可撓性フィルムとしては、なかでも、PTFEフィルムを用いることが好ましい。PTFEフィルムは250℃以上の耐熱性を有することから、透光性基板1の表面をたとえば250℃程度に加熱する場合に透光性基板1への熱ダメージを抑えることができる傾向にある。

[0027] また、透光性基板1の厚さは、特に限定されないが、0.2mm以上5mm以下であることが好ましい。透光性基板1の厚さが0.2mm以上である場合には、透光性基板1が支持体としての機能を発揮することができる傾向にある。透光性基板1の厚さが5mm以下である場合には透光性基板1の透過光量が増大して光電変換素子の短絡電流密度が高くなる傾向にある。

[0028] 本実施の形態の光電変換素子を他の構造体に取り付けるときに透光性基板

1を用いて取り付けることができる。たとえば、透光性基板1がガラス基板からなる場合には、透光性基板1の周縁部をねじ等により他の構造体に容易に取り付けることができる。

[0029] < 光電変換層 >

光電変換層5としては、多孔質半導体層と、多孔質半導体層に吸着する色素とを含むものを用いることができる。キャリア輸送材料8が光電変換層5の内外を自在に移動することができる。なお、光電変換層5の厚さTは、特に限定されるものではないが、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下とすることがより好ましい。

[0030] < 多孔質半導体層 >

光電変換層5に用いられる多孔質半導体層（第1の多孔質半導体層2、第2の多孔質半導体層3および第3の多孔質半導体層4）としては、多孔質半導体から構成されるものであれば特に限定されず、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化タングステン、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、硫化カドミウム、硫化鉛、硫化亜鉛、リン化インジウム、銅インジウム硫化物 (CuInS_2)、 CuAlO_2 および SrCu_2O_2 からなる群から選択された少なくとも1種を含む多孔質半導体からなる層を用いることができる。なかでも、多孔質半導体層の安定性および安全性を向上させる観点からは、酸化チタンを用いることが好ましい。

[0031] なお、本明細書において、「酸化チタン」は、たとえば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、無定形酸化チタン、メタチタン酸、およびオルソチタン酸などの各種の狭義のチタンの酸化物だけでなく、酸化チタン、水酸化チタンおよび含水酸化チタンなどの酸素を含むチタン化合物をも含む概念であり、これらを単独で、または混合して用いることができる。なお、酸化チタンは、その製法や熱履歴によって、アナターゼ型とルチル型の2種類のいずれの結晶系にもなり得るが、アナターゼ型が一般的である。酸化チタンとしては、アナターゼ型の含有率が80%以上のものを用いることが

好ましい。

[0032] 多孔質半導体層としては、たとえば単結晶または多結晶の半導体を用いることができるが、多孔質半導体層の安定性の向上、結晶成長の容易さ、および製造コストの低減などの観点から、多結晶の半導体を用いることが好ましく、多結晶の半導体微粒子の形態が特に好ましい。ここで、半導体微粒子の平均粒径は、たとえば1 nm以上1000 nm以下である。

[0033] したがって、多孔質半導体層としては、酸化チタンの微粒子（平均粒径：1 nm以上1000 nm以下）を用いることが特に好ましい。酸化チタンの微粒子は、たとえば、気相法または液相法（水熱合成法、硫酸法）など公知の方法により製造することができる。また、デグサ（Degussa）社が開発した塩化物を高温加水分解することにより製造することもできる。

[0034] また、半導体微粒子としては、同一または異なる半導体からなる2種類以上の異なる粒径を有する半導体微粒子を混合したものを用いてもよい。粒径の大きな半導体微粒子は入射光を散乱させ光捕捉率の向上に寄与し、粒径の小さな半導体微粒子は吸着点をより多くして色素の吸着量の向上に寄与するものと考えられる。ここで、異なる粒径を有する半導体微粒子の平均粒径の比率は10倍以上であることが好ましく、粒径の大きな半導体微粒子の平均粒径は100 nm以上500 nm以下であって、粒径の小さな半導体微粒子の平均粒径は5 nm以上50 nm以下であることがより好ましい。異なる半導体の2種以上の半導体微粒子からなる混合粒子を用いる場合には、色素の吸着作用のより強い半導体微粒子を粒径の小さな半導体微粒子とすることが効果的である。

[0035] < 第1の多孔質半導体層 >

第1の多孔質半導体層2は、透光性基板1上に形成される多孔質半導体層のうち、透光性基板1に接して形成される多孔性半導体層である。上述したように、第1の多孔質半導体層2の空隙率は、第1の多孔質半導体層2上に形成される第2の多孔質半導体層3の空隙率よりも大きくされる。これにより、光電変換層5の受光面と反対側に集電電極6が形成されているTCO基

板を有しない光電変換素子において、色素が光を吸収して生成する電子の分布を集電電極 6 側に偏らせることが可能となるため、集電効果が高くなり、高い短絡電流密度を示すものと考えられる。

[0036] 第 1 の多孔質半導体層 2 の空隙率は、55%以上であることが好ましい。第 1 の多孔質半導体層 2 の空隙率が 55%以上である場合には、光電変換素子の短絡電流密度がより高くなる傾向にある。

[0037] 第 1 の多孔質半導体層 2 の空隙率は、75%以下であることが好ましい。第 1 の多孔質半導体層 2 の空隙率が 75%以下である場合には、第 1 の多孔質半導体層 2 が十分な強度を保持し、透光性基板 1 からの第 1 の多孔質半導体層 2 の剥離を効果的に抑制することができる。

[0038] なお、本明細書において、「空隙率」は、以下の式 (a) により求めることができる。

空隙率 (%) = $100 \times (\text{多孔質半導体層の質量}) / ((\text{多孔質半導体層の体積}) \times (\text{多孔質半導体層を構成する半導体材料の密度})) \cdots (a)$

第 1 の多孔質半導体層 2 が半導体微粒子から構成される場合には、第 1 の多孔質半導体層 2 を構成する半導体微粒子の平均粒径は、50 nm 以下であることが好ましく、30 nm 以下であることがより好ましい。第 1 の多孔質半導体層 2 を構成する半導体微粒子の平均粒径を 50 nm 以下とした場合、特に 30 nm 以下とした場合には、透光性基板 1 側から入射してきたより多くの光が第 1 の多孔質半導体層 2 で散乱せずに集電電極 6 側に透過するため、光電変換素子がより大きな短絡電流密度を示す傾向にある。

[0039] 第 1 の多孔質半導体層 2 の厚さ T_1 は、光電変換層 5 の厚さ T の 50% 以下であることが好ましい。第 1 の多孔質半導体層 2 の厚さ T_1 が光電変換層 5 の厚さ T の 50% 以下である場合には、光電変換層 5 においてより多くの光を吸収することができるため、光電変換素子がより大きな短絡電流密度を示す傾向にある。

[0040] < 第 2 の多孔質半導体層 >

第 2 の多孔質半導体層 3 は、第 1 の多孔質半導体層 2 上に形成される多孔

質半導体層であり、第2の多孔質半導体層3の空隙率は、第1の多孔質半導体層2の空隙率よりも小さくされる。なお、第1の多孔質半導体層2よりも第2の多孔質半導体層3の空隙率が小さいことは、光電変換層5の断面のSEM (Scanning Electron Microscope) 観察により確認することができる。

[0041] < 第3の多孔質半導体層 >

第3の多孔質半導体層4は、第2の多孔質半導体層3上に形成される多孔質半導体層である。第2の多孔質半導体層3および第3の多孔質半導体層4がそれぞれ半導体微粒子から構成される場合には、第3の多孔質半導体層4を構成する半導体微粒子の平均粒径が、第2の多孔質半導体層3を構成する半導体微粒子の平均粒径よりも大きいことが好ましい。第3の多孔質半導体層4を構成する半導体微粒子の平均粒径が第2の多孔質半導体層3を構成する半導体微粒子の平均粒径よりも大きい場合には、光の散乱効果がより高まるため、光の利用効率が向上し、短絡電流密度が向上する傾向にある。

[0042] なお、第3の多孔質半導体層4は、異なる平均粒径を有する半導体微粒子からなる多孔質半導体層を複数積層した構造であつてもよく、この場合には、光散乱の効果を向上させるために、受光面より遠い部分に平均粒径の大きな微粒子からなる多孔質半導体層を形成することが好ましい。また、第3の多孔質半導体層4が、異なる平均粒径を有する半導体微粒子からなる多孔質半導体層を複数積層した構造からなる場合には、第3の多孔質半導体層4を構成する複数の多孔質半導体層の少なくとも1層は、平均粒径が300nm以上の半導体微粒子からなることが好ましい。また、第1の多孔質半導体層2および第2の多孔質半導体層3の2層構造のみで光電変換層5に十分な光の吸収がある場合には、第3の多孔質半導体層4を形成しなくてもよい。

[0043] < 光増感剤 >

多孔性半導体層に吸着される光増感剤としては、たとえば、可視光領域および/または赤外光領域の波長の光を吸収することができる有機色素および/または金属錯体色素などの色素の1種または2種以上を選択的に用いるこ

とができる。

[0044] 有機色素としては、たとえば、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントゲン系色素、ポルフィリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、およびナフトロシアニン系色素からなる群から選択された少なくとも1種を用いることができる。なお、有機色素の吸光係数は、一般的に、遷移金属に分子が配位結合した形態を有する金属錯体色素の吸光係数に比べて大きい。

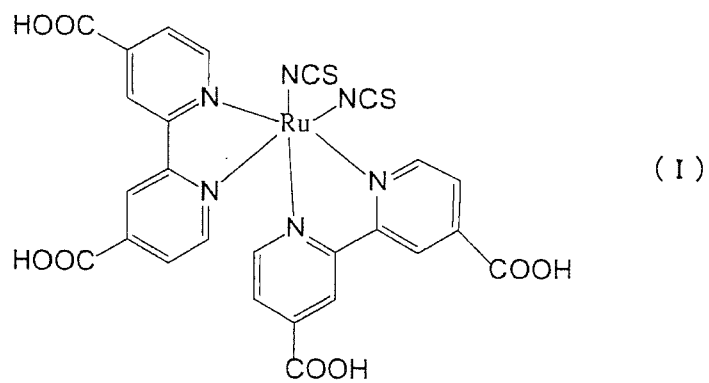
[0045] 金属錯体色素としては、分子に金属が配位結合したものをを用いることができる。ここで、分子としては、たとえば、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素、ルテニウム系色素などが挙げられる。金属としては、たとえば、Cu、Ni、Fe、Co、V、Sn、Si、Ti、Ge、Cr、Zn、Ru、Mg、Al、Pb、Mn、In、Mo、Y、Zr、Nb、Sb、La、W、Pt、Ta、Ir、Pd、Os、Ga、Tb、Eu、Rb、Bi、Se、As、Sc、Ag、Cd、Hf、Re、Au、Ac、Tc、Te、Rhなどが挙げられる。なかでも、金属錯体色素としては、フタロシアニン系色素またはルテニウム系色素に金属が配位したものが好ましく、ルテニウム系金属錯体色素に金属が配位したものが特に好ましい。

[0046] 光増感剤としては、特に、以下の式 (I) ~ (III) で表されるルテニウム系金属錯体色素を用いることが好ましい。光増感剤として、以下の式 (I) ~ (III) で表されるルテニウム系金属錯体色素を用いた場合には、近赤外線領域の波長の光をも吸収することができるため、光電変換素子の短絡電流密度を高めることができる。

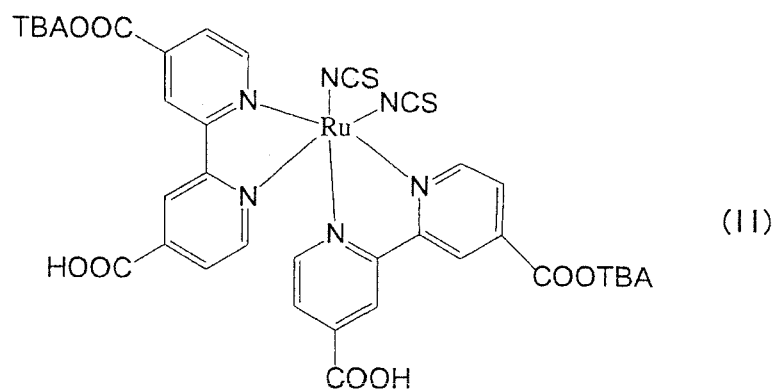
[0047] 市販のルテニウム系金属錯体色素としては、たとえば、Solaronix社製の商品名Ruthenium535色素、Ruthenium535-bisTBA色素、Ruthenium620-1H3TBA色素などが挙げられる。なお、以下の式 (I) および (III) において、TBA

」はテトラピリルアンモニウムを示している。

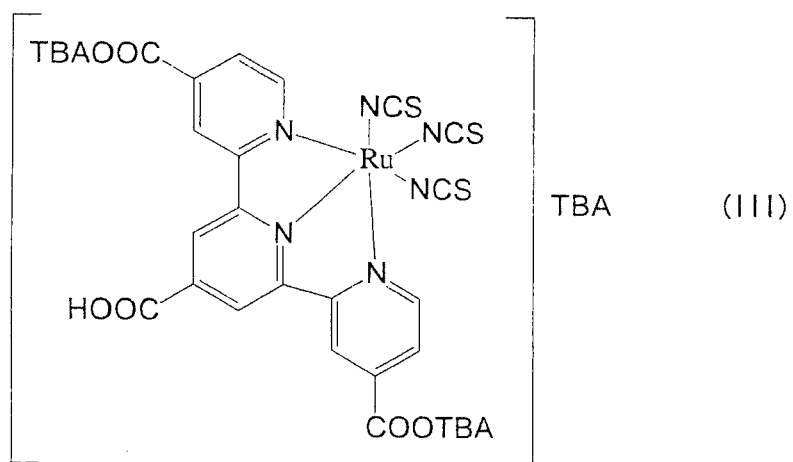
[0048] [化1]



[0049] [化2]



[0050] [化3]



[0051] また、多孔性半導体層に色素を強固に吸着させるためには、色素分子中に

カルボキシ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、スルホ基、エステル基、メルカプト基、およびホスホニル基からなる群から選択された少なくとも1種のインターロック基を有するものが好ましい。なお、インターロック基とは、一般に、多孔性半導体層に色素が固定される際に介在し、励起状態の色素と半導体の伝導帯との間の電子の移動を容易にする電氣的結合を提供するものである。

[0052] < 集電電極 >

集電電極6としては、インジウム錫複合酸化物 (ITO)、酸化錫 (SnO_2)、酸化錫にフッ素をドーピングしたもの (FTO)、酸化亜鉛 (ZnO)、チタン、ニッケル、またはタンタルなどを用いることができる。

[0053] 集電電極6の厚さは、 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、集電電極6の電気抵抗は低いほど好ましく、特に $40\text{ }\Omega/\square$ であることがより好ましい。

[0054] 集電電極6には、小孔が設けられていることが好ましい。集電電極6に小孔が設けられている場合には、集電電極6の形成後に、色素を含む溶液に浸漬させたり、電解液を浸透させたりする場合に、色素を含む溶液や電解液の染み込みを良好なものとすることができるため、光電変換素子の短絡電流密度を高くすることができる傾向にある。

[0055] なお、集電電極6の小孔は、たとえば機械的手法やレーザー加工などにより形成することができる。ここで、集電電極6の小孔は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下の径の開口であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の開口であることがより好ましい。隣り合う小孔の間隔は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0056] < キャリア輸送材料 >

キャリア輸送材料8としては、イオンを輸送できる導電性材料を用いることができ、たとえば、液体電解質、固体電解質、ゲル電解質、または熔融塩ゲル電解質などを用いることができる。キャリア輸送材料8は、透光性基板

1 と対極導電層 7 との間に形成される構造体の空隙を充填する形で存在する。

[0057] 液体電解質は、酸化還元種を含む液状物であればよく、一般に電池や太陽電池などにおいて使用することができるものであれば特に限定されない。液体電解質としては、たとえば、酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤からなるもの、酸化還元種とこれを溶解可能な熔融塩からなるもの、または酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤と熔融塩からなるものなどを用いることができる。

[0058] 酸化還元種としては、たとえば、 I^-/I_2 系、 B^{2-}/B^{1-} 系、 Fe^{2+}/Fe^{3+} 系、キノン/ヒドロキノン系などが挙げられる。酸化還元種としては、なかでも、ヨウ化リチウム (LiI)、ヨウ化ナトリウム (NaI)、ヨウ化カリウム (KI)、ヨウ化カルシウム (CaI_2) などの金属ヨウ化物とヨウ素 (I_2) の組み合わせ、テトラエチルアンモニウムアイオダイド ($TEAI$)、テトラプロピルアンモニウムアイオダイド ($TPAI$)、テトラブチルアンモニウムアイオダイド ($TBAI$)、テトラヘキシルアンモニウムアイオダイド ($THAI$) などのテトラアルキルアンモニウム塩とヨウ素の組み合わせ、および臭化リチウム ($LiBr$)、臭化ナトリウム ($NaBr$)、臭化カリウム (KBr)、臭化カルシウム ($CaBr_2$) などの金属臭化物と臭素の組み合わせが好ましく、これらの中でも、 LiI と I_2 の組み合わせが特に好ましい。

[0059] また、酸化還元種の溶剤としては、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、アセトニトリルなどのニトリル化合物、エタノールなどのアルコール類、水、非プロトン極性物質などが挙げられる。これらの中でも、カーボネート化合物やニトリル化合物が特に好ましい。これらの溶剤は2種類以上を混合して用いることもできる。

[0060] 固体電解質は、電子、ホール、イオンを輸送できる導電性材料で、太陽電池の電解質として用いることができ、流動性がないものであればよい。固体電解質としては、たとえば、ポリカルバゾールなどのホール輸送材、テトラ

ニトロフロオルレノンなどの電子輸送材、ポリロールなどの導電性ポリマー、液体電解質を高分子化合物により固体化した高分子電解質、ヨウ化銅、チオシアン酸銅などのP型半導体、または熔融塩を含む液体電解質を微粒子により固体化した電解質などを用いることができる。

[0061] ゲル電解質は、通常、電解質とゲル化剤からなる。ゲル化剤としては、たとえば、架橋ポリアクリル樹脂誘導体や架橋ポリアクリロニトリル誘導体、ポリアルキレンオキシド誘導体、シリコーン樹脂類、側鎖に含窒素複素環式四級化合物塩構造を有するポリマーなどの高分子ゲル化剤などを用いることができる。

[0062] 熔融塩ゲル電解質は、通常、上記のようなゲル電解質と常温型熔融塩からなる。常温型熔融塩としては、たとえば、ピリジニウム塩類、イミダゾリウム塩類などの含窒素複素環式四級アンモニウム塩化合物類などを用いることができる。

[0063] 上記の電解質には、必要に応じて添加剤を加えてもよい。添加剤としては、*t*-ブチルピリジン (T B P) などの含窒素芳香族化合物、またはジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド (D M P I I)、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド (M P I I)、エチルメチルイミダゾールアイオダイド (E M I I)、エチルイミダゾールアイオダイド (E I I)、若しくはヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド (H M I I) などのイミダゾール塩などを用いることができる。

[0064] 上記の電解質中の電解質濃度は、0.001mol/L以上1.5mol/L以下であることが好ましく、0.01mol/L以上0.7mol/L以下であることがより好ましい。

[0065] < 対極導電層 >

対極導電層7としては、導電性材料を用いることができ、光透過性を有していても有していなくてもよい。ただし、対極導電層7側を受光側とする場合には、上記の透光性基板1と同様の光透過性を有している必要がある。

[0066] 対極導電層7を構成する材料としては、たとえば、インジウム錫複合酸化

物 (ITO)、酸化錫 (SnO_2)、酸化錫にフッ素をドーピングしたもの (FTO)、または酸化亜鉛 (ZnO) などが挙げられる。また、チタン、ニッケル、またはタンタルなどのキャリア輸送材料 5 に対して腐食性を示さない金属を用いてもよい。

[0067] 対極導電層 7 の厚さは、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、対極導電層 7 の電気抵抗は、特に $40\ \Omega/\square$ 以下であることがより好ましい。また、キャリア輸送材料 8 の注入を容易にするために、対極導電層 7 にはキャリア輸送材料 8 の注入用の複数の小孔を形成することが好ましい。

[0068] 対極導電層 7 の小孔は、たとえば機械的手法またはレーザー加工により形成することができる。ここで、対極導電層 7 の小孔は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の径の開口であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下の開口であることがより好ましい。隣り合う小孔の間隔は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。また、対極導電層 7 に、ストライプ状の開口を形成することによっても同様の効果を得ることができる。対極導電層 7 に形成されるストライプ状の開口の間隔は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0069] < 触媒層 >

触媒層 11 としては、触媒層 11 の表面で電子の受け渡しができる材料であればよく、たとえば、白金、パラジウムなどの貴金属材料、またはカーボンブラック、ケッチエンブラック、カーボンナノチューブ若しくはフラーレンなどのカーボン系材料などを用いることができる。

[0070] < 封止材 >

封止材 9 としては、たとえば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリイソプレン系樹脂、ホットメルト樹脂およびガラスフリットからなる群から選択された少なくとも 1 種を含む単層、または当該単層を 2 層以上に重ねた複数層などを用いることができ、具体的には、スリーポイント社製の型番 :31X_101、スリーポイント社製の型番 :31X—088、または一般に市販

されているエポキシ樹脂などを用いることができる。

[0071] 封止材 9 として、シリコン樹脂、エポキシ樹脂またはガラスフリットを用いる場合には、ディスペンサーを用いて形成することができる。また、封止材 9 として、ホットメルト樹脂を用いる場合には、シート状のホットメルト樹脂にパターンニングした孔を開けることにより形成することができる。また、対極導電層 7 に形成されたキャリア輸送材料 8 の注入用の孔を封止するための材料も、上記の材料等を用いて形成することができる。

[0072] < 製造方法 >

以下、図 2 ～図 5 の模式的断面図を参照して、本実施の形態の光電変換素子の製造方法の一例について説明する。

[0073] まず、図 2 に示すように、透光性基板 1 を準備する工程を行なう。透光性基板 1 を準備する工程は、たとえば、市販されているものを準備することにより行なうことができる。

[0074] 次に、図 3 に示すように、透光性基板 1 の表面上に、第 1 の多孔質半導体層 2、第 2 の多孔質半導体層 3 および第 3 の多孔質半導体層 4 をこの順に形成する工程を行なう。ここで、第 1 の多孔質半導体層 2、第 2 の多孔質半導体層 3 および第 3 の多孔質半導体層 4 を形成する工程は、特に限定されないが、たとえば上述の半導体微粒子を含有する懸濁液を透光性基板 1 の表面上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行う方法により行なうことができる。

[0075] 具体的には、まず、半導体微粒子を適当な溶剤に懸濁して懸濁液を得る。このような溶剤としては、たとえば、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのグライム系溶剤、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、イソプロピルアルコールとトルエンとの混合溶剤などのアルコール系混合溶剤、または水などを用いることができる。また、多孔質半導体層の空隙率を調整するためには、懸濁液に高分子材料を添加すればよい。このような高分子材料としては、エチルセルロースなどを用いることができる。また、懸濁液に添加される高分子材料の分子量や添加量を制御することにより、多孔質半

導体層の空隙率を制御することが可能である。また、懸濁液に添加される高分子材料としては、異なる分子量分布を有する複数の高分子材料を用いてもよい。

[0076] また、このような懸濁液の代わりに市販の酸化チタンペースト（たとえば、Solaronix社製、Titanoxide、J、D、TZSP、D/SP、R/SP）を用いてもよい。

[0077] 次に、上記のようにして得た懸濁液を透光性基板1の表面上に塗布し、乾燥および焼成の少なくとも一方を行なうことによって、透光性基板1の表面上に、第1の多孔質半導体層2、第2の多孔質半導体層3および第3の多孔質半導体層4をこの順に形成していく。ここで、第1の多孔質半導体層2の空隙率が、第2の多孔質半導体層3の空隙率よりも大きくなるように懸濁液等を調節して形成する。

[0078] 懸濁液を塗布する方法としては、たとえば、ドクタープレート法、スキージ法、スピコート法、またはスクリーン印刷法など公知の方法を用いることができる。

[0079] 乾燥および焼成に必要な温度、時間、および雰囲気などは、半導体微粒子の種類に応じて適宜設定すればよく、たとえば、大気雰囲気下または不活性ガス雰囲気下で、50℃以上800℃以下の温度で10秒以上12時間以下行なうことができる。この乾燥および焼成は、単一の温度で1回または温度を変化させて2回以上行なってもよい。

[0080] また、第1の多孔質半導体層2、第2の多孔質半導体層3および第3の多孔質半導体層4を形成した後、半導体微粒子同士の電氣的接続の向上、多孔質半導体層の表面積の増加、半導体微粒子の欠陥準位の低減など、性能向上を目的として、後処理を行なってもよい。たとえば、多孔質半導体層が酸化チタン膜である場合には、四塩化チタン水溶液で処理することによって、多孔質半導体層の性能を向上させることができる。

[0081] その後、図4に示すように、第3の多孔質半導体層4の少なくとも一部に集電電極6を形成する工程を行なう。ここで、集電電極6を形成する工程は

、たとえば、スパッタ法、スプレー法、蒸着法、またはスクリーン印刷などの公知の方法により行なうことができる。

[0082] 次に、図5に示すように、第1の多孔質半導体層2、第2の多孔質半導体層3および第3の多孔質半導体層4に光増感剤を吸着させることによって光電変換層5を形成する工程を行なう。ここで、光増感剤を吸着させる方法としては、たとえば、色素を溶解した溶液（色素吸着用溶液）に、第1の多孔質半導体層2、第2の多孔質半導体層3および第3の多孔質半導体層4の形成後の透光性基板1を浸漬する方法などが挙げられる。この際、色素吸着用溶液を多孔質半導体層内の微細孔奥部まで浸透させるために、色素吸着用溶液を加熱してもよい。

[0083] 色素を溶解させる溶剤としては、色素を溶解するものであればよく、たとえば、アルコール、トルエン、アセトニトリル、テトラヒドロフラン（THF）、クロロホルム、またはジメチルホルムアミドなどが挙げられる。これらの溶剤は、精製されたものが好ましく、2種類以上を混合して用いてもよい。色素吸着用溶液中の色素濃度は、使用する色素、溶剤の種類、色素吸着工程などの条件に応じて適宜設定することができるが、たとえば $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 以上であることが好ましい。また、色素の吸着状態や多孔質半導体層の表面状態を変えるために、色素吸着用溶液に共吸着剤としてデオキシコール酸などの有機化合物を添加してもよい。

[0084] 多孔質半導体層への色素吸着時における色素吸着用溶液の温度、浸漬時間、および雰囲気などの条件は、多孔質半導体層を構成する材料や状態、色素吸着用溶液の構成材料などにより適宜設定すればよい。色素吸着用溶液への多孔質半導体層の浸漬は、たとえば、大気雰囲気下、室温程度で行うことができるが、加熱下（30℃以上60℃以下の温度）で浸漬することにより、多孔質半導体層に色素を効率よく吸着させることができる。

[0085] 多孔質半導体層への色素の吸着は、集電電極6を形成する前、または形成した後のいずれの段階で行なってもよいが、集電電極6を形成した後に行なうことが好ましい。

[0086] 次に、図 6 に示すように、対極導電層 7 上に触媒層 11 を形成した後に、対極導電層 7 の表面と、透光性基板 1 の表面とを向かい合わせて、光電変換層 5 の外周を取り囲むように封止材 9 で封止し、対極導電層 7 と透光性基板 1 とを封止材 9 で接合する。

[0087] その後、図 1 に示すように、透光性基板 1 と、対極導電層 7 との間の領域にキャリア輸送材料 8 を設置する工程を行なう。キャリア輸送材料 8 を設置する工程は、たとえば、対極導電層 7 に設けられた孔からキャリア輸送材料 8 を封止材 9 で取り囲まれた領域内に注入した後、孔を塞ぐことにより、図 1 に示す実施の形態の光電変換素子を作製することができる。

[0088] < 作用・効果 >

上述したように、本実施の形態の光電変換素子においては、第 1 の多孔質半導体層 2 の空隙率が、第 2 の多孔質半導体層 3 の空隙率よりも大きくされているため、TCO 基板を用いなくても高い短絡電流密度を示し、低コストで製造することが可能となる。

実施例

[0089] 本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例により本発明が限定されるものではない。なお、各実施例において、各層の膜厚は、特に断りのない限り、株式会社東京精密製の商品名 :サーフコム 1400 A を用いて測定した。

[0090] < 実施例 1 >

まず、ガラスからなる透光性基板 (幅 20 mm × 長さ 20 mm × 厚さ 1 mm、松浪硝子工業株式会社製) の表面上に多孔性半導体層を以下の方法で形成した。

[0091] 次に、125 mL のチタンイソプロポキシド (キシダ化学株式会社製) と、pH 調製剤である 750 mL の 0.1 M 硝酸水溶液 (キシダ化学株式会社製) とを混合し、80℃で 8 時間加熱することによって、チタンイソプロポキシドの加水分解反応を進行させ、ゾル液を調製した。

[0092] 次に、チタン製オートクレーブにて 240℃で 10 時間、酸化チタン粒子

を成長させた。続いて、酸化チタン粒子の超音波分散を30分間行ない、平均粒径15nmの酸化チタン粒子を含むコロイド溶液Iの作製を行ない、その後、5000rpmの回転速度で遠心分離を行なうことにより酸化チタン粒子を沈殿させた。

[0093] 次に、酸化チタン粒子と、1000mLのエタノールとを混合し、酸化チタン粒子を遠心分離により沈殿させる操作を3回繰り返して、酸化チタン粒子を作製した。なお、コロイド溶液に含まれる酸化チタン粒子の平均粒径は、光散乱光度計（大塚電子社製）を用いて、レーザー光の動的光散乱を解析することにより求めた。

[0094] 次に、上述の工程により作製した酸化チタン粒子を洗浄した後、エチルセルロース（キシダ化学株式会社製）とテルビネオール（キシダ化学株式会社製）とを無水エタノールに溶解させたものを加え、攪拌することにより、酸化チタン粒子を分散させた。その後、圧力40mbarの雰囲気下で、エタノールを50℃に加熱して蒸発させ、コロイド溶液から酸化チタンペースト（懸濁液I）の作製を行なった。

[0095] なお、懸濁液Iの最終組成が、酸化チタン固体濃度20質量%、エチルセルロース16質量%、テルビネオール64質量%となるように濃度調整を行なった。

[0096] 懸濁液I中の酸化チタン粒子の平均粒径は、X線回折装置で $2\theta/2\theta$ 測定における回折角が 25.28° （アナターゼ型酸化チタンの（101）面に対応）におけるピークの半値幅を求め、その半値幅とシエラーの式とから求めた。その結果を表1に示す。

[0097] [表1]

懸濁液	I
平均粒径 (nm)	11.8

[0098] 次に、幅10mm×長さ10mmのパターンを有するスクリーン版と、スクリーン印刷機（ニューロンク精密工業株式会社製、型番：LS-150）とを用いて、透光性基板上に市販の懸濁液Iを塗布し、80℃で30分間予

備乾燥した後、500℃で30分間空气中で焼成することによって、厚さ5 μm の酸化チタン膜からなる第1の多孔質半導体層を作製した。第1の多孔質半導体層の空隙率は、55%であった。また、第1の多孔質半導体層の空隙率は、予め別のガラス基板上に塗布形成した第1の多孔質半導体層に対して測定した結果から、上記の(a)式を用いて算出した。

[0099] 次に、第1の多孔質半導体層上に、上記と同じ方法で市販の酸化チタンペースト (Solaronix 社製、商品名 :Ti-Nanoxide T/SP) を塗布し、乾燥および焼成を行なうことによって、厚さ8 μm の酸化チタン膜からなる第2の多孔質半導体層を作製した。第2の多孔質半導体層の空隙率は、51%であった。

[0100] 次に、第2の多孔質半導体層上に、上記と同じ方法で市販の酸化チタンペースト (Solaronix 社製、商品名 :Ti-Nanoxide R/SP) を塗布し、乾燥および焼成を行なうことによって、厚さ3 μm の酸化チタン膜からなる第3の多孔質半導体層を作製した。第3の多孔質半導体層の空隙率は、54%であった。

[0101] 以上により、ガラスからなる透光性基板上に、総厚16 μm の3層構造の多孔質半導体層を形成した。

[0102] 次に、多孔質半導体層の表面および多孔質半導体層の周囲の透光性基板の表面にTi膜を蒸着することによって、集電電極を形成した。

[0103] その後、予め調製しておいた色素吸着用溶液に上記の多孔質半導体層を室温で100時間浸漬した後、多孔質半導体層をエタノールで洗浄し、その後、約60℃で約5分間乾燥させることによって、多孔質半導体層に色素を吸着させて、光電変換層を作製した。

[0104] 色素吸着用溶液は、上記の式(11)で表わされる色素 (Solaronix 社製、商品名 :Ruthenium620 1H3TBA) を濃度4 $\times 10^{-4}\text{mol/L}$ になるように、体積比1:1のアセトニトリルとt-ブタノールとの混合溶剤に溶解させて調製した。

[0105] 次に、光電変換層および集電電極が形成された透光性基板と、対極導電層

としてのITO導電性膜上に触媒層としての白金膜（膜厚 $1\mu\text{m}$ ）を具備した対極基板とを、熱融着フィルム（デュポン社製、ハイミラン1702）を用いて貼り合せ、約 100°C に設定したオープンで10分間加熱して、透光性基板と対極基板とを圧着し、所定の領域が取り囲まれた封止材を形成した。

[01 06] 次に、対極基板に予め設けられていた電解液注入用孔から、封止材で取り囲まれた領域に予め調製しておいた電解液を注入して、紫外線硬化樹脂（スリーボント社製、型番：31X-101）を用いて、上記の電解液注入用孔を封止した。これにより、実施例1の光電変換素子を作製した。

[01 07] なお、上記の電解液は、溶剤としてのアセトニトリルに、酸化還元種としてのLiI（アルドリッチ社製）が濃度 0.1mol/L 、 I_2 （キシダ化学社製）が濃度 0.01mol/L となるように、さらに添加剤としてt-ブチルピリジン（アルドリッチ社製）が濃度 0.5mol/L 、ジメチルプロピルイミダゾールアイオダイド（四国化成工業株式会社製）が濃度 0.6mol/L となるように添加し、溶解して得た。

[01 08] その後、実施例1の光電変換素子に端子電極部としてAgペースト（藤倉化成株式会社製、商品名：ドータイト）を塗布した。そして、実施例1の光電変換素子の受光面に、開口部の面積が 1cm^2 である黒色のマスクを設置し、 1kW/m^2 の強度の光（AM1.5ソーラーシミュレータ）を照射して、短絡電流密度 J_{sc} (mA/cm^2)、開放電圧 V_{oc} (V)、FF、および変換効率 E_{ff} (%) を測定した。その結果を表2に示す。

[01 09] < 実施例2 >

第1の多孔質半導体層の厚さを $7\mu\text{m}$ とし、第2の多孔質半導体層の厚さを $4\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の光電変換素子を作製し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、FF、および変換効率 E_{ff} を測定した。その結果を表2に示す。

[01 10] < 実施例3 >

懸濁液Iを調整することによって、第1の多孔質半導体層を構成する酸化

チタン粒子の平均粒径を50 nmとし、第1の多孔質半導体層の空隙率を55%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の光電変換素子を作製し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、FF、および変換効率 E_{ff} を測定した。その結果を表2に示す。

[01 11] < 実施例 4 >

懸濁液1を調整することによって、第1の多孔質半導体層の空隙率を60%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の光電変換素子を作製し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、FF、および変換効率 E_{ff} を測定した。その結果を表2に示す。

[01 12] < 実施例 5 >

懸濁液1のエチルセルロースの分子量および添加量を変更することによって、第1の多孔質半導体層の空隙率を65%としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の光電変換素子を作製し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、FF、および変換効率 E_{ff} を測定した。その結果を表2に示す。

[01 13] < 比較例 1 >

第1の多孔質半導体層と第2の多孔質半導体層とを同一の材料で形成することによって第1の多孔質半導体層と第2の多孔質半導体層とを同一の空隙率としたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の光電変換素子を作製し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、FF、および変換効率 E_{ff} を測定した。その結果を表2に示す。

[01 14] < 比較例 2 >

市販の酸化チタンペースト (Solaronix社製、商品名:Ti-Nanoxide T/SP) を用いて第1の多孔質半導体層を作製し、懸濁液1を用いて第2の多孔質半導体層を作製したこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の光電変換素子を作製し、短絡電流密度 J_{sc} 、開放電圧 V_{oc} 、FF、および変換効率 E_{ff} を測定した。その結果を表2に示す。すなわち、比較例2の光電変換素子においては、第2の多孔質半導体層の空隙率が、第1の多孔質半導体層の空隙率よりも大きかった。

[0115] [表2]

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	E_{ff} (%)
実施例1	15.66	0.674	0.682	7.20
実施例2	15.03	0.673	0.684	6.92
実施例3	15.34	0.671	0.681	7.01
実施例4	15.38	0.675	0.680	7.06
実施例5	15.28	0.670	0.678	6.94
比較例1	14.56	0.672	0.681	6.66
比較例2	14.22	0.669	0.672	6.39

[0116] 表2に示すように、第1の多孔質半導体層の空隙率が第2の多孔質半導体層の空隙率よりも大きくなっている実施例1～5の光電変換素子においては、第1の多孔質半導体層と第2の多孔質半導体層とが同一の空隙率である比較例1および第2の多孔質半導体層の空隙率が第1の多孔質半導体層の空隙率よりも大きくなっている比較例2の光電変換素子と比べて、高い短絡電流密度 J_{sc} を示すことが確認された。

[0117] 今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0118] 本発明の光電変換素子は、太陽電池を含む光電変換素子に広く利用することができ、特に色素増感型太陽電池に好適に利用することができる。

符号の説明

[0119] 1 透光性基板、2 第1の多孔質半導体層、3 第2の多孔質半導体層、4 第3の多孔質半導体層、5 光電変換層、6 集電電極、7 対極導電層、8 キャリア輸送材料、9 封止材、11 触媒層。

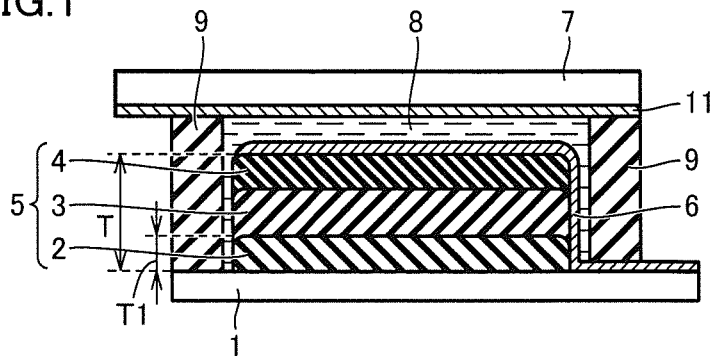
請求の範囲

- [請求項1] 透光性基板（１）と、
前記透光性基板（１）上に設けられた光電変換層（５）と、
前記光電変換層（５）の少なくとも一部に設けられた集電電極（６）と、
前記透光性基板（１）と向かい合うようにして設けられた対極導電層（７）と、
前記対極導電層（７）の前記透光性基板（１）側の表面に設けられた触媒層（１１）と、
前記透光性基板（１）と前記触媒層（１１）との間に設けられたキャリア輸送材料（８）と、を備え、
前記光電変換層（５）は、前記透光性基板（１）上に設けられた第１の多孔質半導体層（２）と、前記第１の多孔質半導体層（２）上に設けられた第２の多孔質半導体層（３）と、前記第１の多孔質半導体層（２）および前記第２の多孔質半導体層（３）にそれぞれ吸着された光増感剤とを含み、
前記第１の多孔質半導体層（２）の空隙率が、前記第２の多孔質半導体層（３）の空隙率よりも大きい、光電変換素子。
- [請求項2] 前記第１の多孔質半導体層（２）が、平均粒径５０ｎｍ以下の半導体微粒子からなる、請求項１に記載の光電変換素子。
- [請求項3] 前記第１の多孔質半導体層（２）の厚さが、前記光電変換層（５）の厚さの５０％以下である、請求項１に記載の光電変換素子。
- [請求項4] 前記第１の多孔質半導体層（２）の空隙率が、５５％以上である、請求項１に記載の光電変換素子。
- [請求項5] 前記第２の多孔質半導体層（３）上に設けられた第３の多孔質半導体層（４）をさらに含み、
前記第３の多孔質半導体層（４）を構成する半導体微粒子の平均粒径が、前記第２の多孔質半導体層（３）を構成する半導体微粒子の平均粒径の

均粒径よりも大きい、請求項 1 に記載の光電変換素子。

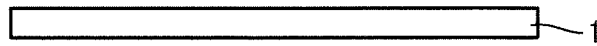
[図1]

FIG.1



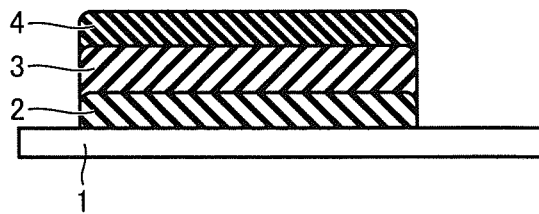
[図2]

FIG.2



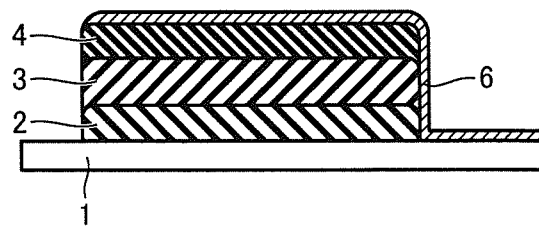
[図3]

FIG.3



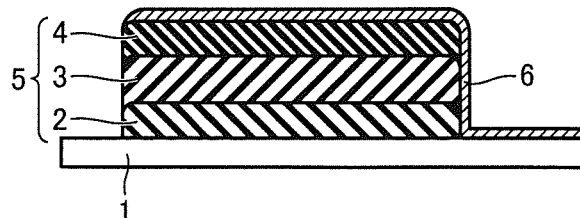
[図4]

FIG.4



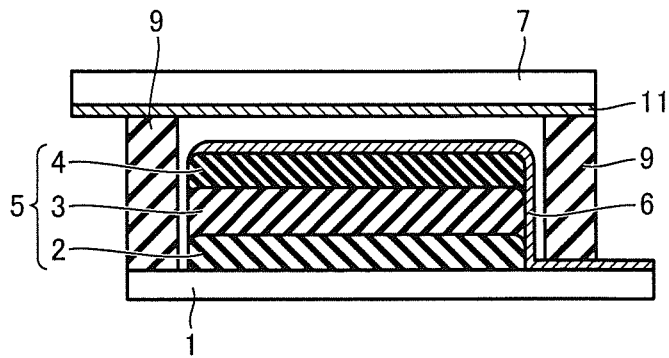
[図5]

FIG.5



[図6]

FIG.6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 012 / 081897

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M1 4/00 (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)

H01M1 4/00, H01L31/04

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

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1 996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2013
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2013	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2013

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 2002-352869 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 06 December 2002 (06.12.2002), claims; paragraphs [0087] to [0090], [0116] to [0118] (Family: none)	1-5
A	JP 2001-257012 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 21 September 2001 (21.09.2001), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2008-53166 A (Toyo Seikan Kai sha, Ltd.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims (Family: none)	1-5



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

"I" 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
30 January, 2013 (30.01.13)Date of mailing of the international search report
12 February, 2013 (12.02.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0

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)
8 年

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 2002-352869 A (株式会社豊田中央研究所) 2002. 12. 06, 【特許請求の範囲】、 【0 0 8 7】 - 【0 0 9 0】、【0 1 1 6】 - 【0 1 1 8】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2001-257012 A (富士写真フイルム株式会社) 2001. 09. 21, 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1 - 5
A	JP 2008-53 166 A (東洋製罐株式会社) 2008. 03. 06, 【特許請求の範囲】 (フ ァミリーなし)	1 - 5

Γ 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

IA 「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」
 IE 「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」
 I 「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)」
 IΘ 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」
 IP 「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」
 IY 「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」
 I& 「同一パテントファミリー文献」

国際調査を完了した日

3 0 . 0 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 3

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