

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5343242号
(P5343242)

(45) 発行日 平成25年11月13日(2013.11.13)

(24) 登録日 平成25年8月23日(2013.8.23)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 14/00	(2006.01)	HO 1 M 14/00	P
HO 1 L 31/04	(2006.01)	HO 1 L 31/04	Z

請求項の数 2 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2011-219840 (P2011-219840)	(73) 特許権者	504345953
(22) 出願日	平成23年10月4日 (2011.10.4)		ペクセル・テクノロジーズ株式会社
(65) 公開番号	特開2012-146631 (P2012-146631A)		神奈川県横浜市青葉区鉄町1614
(43) 公開日	平成24年8月2日 (2012.8.2)	(74) 代理人	100167645
審査請求日	平成25年4月17日 (2013.4.17)		弁理士 下田 一弘
(31) 優先権主張番号	特願2010-282639 (P2010-282639)	(72) 発明者	小島 陽広
(32) 優先日	平成22年12月20日 (2010.12.20)		神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	池上 和志
早期審査対象出願			神奈川県横浜市青葉区鉄町1614 ペクセル・テクノロジーズ株式会社内
		審査官	増山 慎也
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子の作製方法、光電変換素子及び光電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマーフィルムを用いた導電性基板、下塗り層及び色素を担持させた金属酸化物半導体微粒子層がこの順で積層された色素増感型光電変換素子用光電極の製造方法であって、

前記下塗り層は、酸化チタンからなる塗膜として、導電性基板上に形成されたものであり、前記金属酸化物半導体微粒子層は、バインダーフリーコーティング法による低温製膜によって、バインダーフリー酸化チタンペーストを前記下塗り層上に積層したものであり、かつ、前記金属酸化物半導体微粒子層を積層する前または積層と同時に、前記下塗り層に波長400nm以下の電磁波を照射することを特徴とする色素増感型光電変換素子用光電極の製造方法。

【請求項 2】

前記酸化チタンからなる塗膜は、有機チタンモノマーまたは有機チタンオリゴマーを含む酸化チタン前駆体の製膜により形成したものであることを特徴とする請求項1に記載した色素増感型光電変換素子用光電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、導電性支持体と金属酸化物半導体多孔質層との密着性に優れた色素増感型光

10

20

電変換素子の製造方法及び当該光電変換素子、並びに当該光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、太陽エネルギーを電力に変換する光電変換素子として、固体のpn接合型の太陽電池が活発に研究されている。固体接合型太陽電池は、シリコン結晶やアモルファスシリコン薄膜、非シリコン系の化合物半導体の多層薄膜を用いる。

しかし、これらの太陽電池は、高温もしくは真空中で製造するために、プラントのコストが高く、エネルギーペイバックタイムが長いという欠点がある。

【0003】

これらの従来の太陽電池を置き換える次世代太陽電池として、低温でより低コストで製造が可能な有機系太陽電池の開発が期待されている。

なかでも特に注目されるのは大気中で低コストの量産が可能な色素増感型太陽電池であり、色素増感された多孔質半導体膜を用いる高効率の光電変換方法が提案されている（特許文献1）。

【0004】

色素増感型太陽電池は、導電性基板にナノサイズ細孔が内部に網目状に形成された多孔質半導体微粒子層を設け、この多孔質半導体微粒子層の表面に色素を吸着させた光作用極基板（以下、「光電極」という。）と、導電性基板上に白金またはカーボンの対極層を形成した対極基板（以下、「対極」という。）を、互いに対向させて配置し、この基板間に色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する電荷輸送層を設け、この電荷輸送層を封止した構造からなる。

【0005】

このような色素増感型太陽電池の基本原理は、色素増感型太陽電池に光が照射されると、金属酸化物からなる多孔質半導体微粒子層表面に吸着された増感色素が光を吸収し、色素分子内の電子が励起され、電子が半導体層へ移行する。これにより、光電極側で電子が発生し、この電子が電気回路を通じて、正電極（対極）に移動する。そして、正電極に移動した電子は、電荷輸送層を通じて光電極に戻る。このような過程が繰り返されて、電気エネルギーを生じる。

【0006】

電荷輸送層としては、イオン輸送材料として酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲル中に含浸したゲル電解質、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質、固体電解質がある。電荷輸送層の電荷輸送機能を高めるためには、イオン輸送材料は固体電解質よりも液状電解質が好ましい。このため、光電極、対極は電荷輸送層の液状電解質によるウェットな環境下に長時間曝されることとなる。したがって、色素増感型太陽電池の耐久性の観点から、発電を担う光電極での多孔質半導体微粒子層と導電性基板との密着性（ウェット剥離耐久性）を長期間維持することは重要である。

【0007】

導電性基板として導電性ガラスを用いた色素増感型太陽電池の場合には、多孔質半導体微粒子層は、金属酸化物微粒子を分散した分散液（ペースト）を導電性ガラス基板上に塗布し、これを500 近い温度で焼成を行うことで形成することできる。このような高温プロセスを経ることにより、金属酸化物微粒子相互、金属酸化物多孔質半導体微粒子層と導電性基板との密着性は、ウェット剥離耐久性を長期間維持できる程度に確保されることとなる。

【0008】

ところで、実質的にバインダーを含有しない高純度の多孔質半導体微粒子の分散液を導電性プラスチック基板上に塗布し、これを200 以下の低温で焼成する（低温製膜法）ことで、軽量かつ高性能のフィルム型色素増感型太陽電池を提供することが提案されている（特許文献2，3）。しかしながら、低温製膜法では、金属酸化物微粒子相互の密着性は

10

20

30

40

50

保たれるものの、金属酸化物多孔質半導体微粒子層と導電性基板との密着性は、ウエット剥離耐久性を長期間維持できる程度とならないという問題がある。

【 0 0 0 9 】

このような問題を解決する手段として、導電性支持体と金属酸化物からなる多孔質半導体微粒子層との間に下塗り層を形成することが提案されている（特許文献４）。特許文献４では、ガリウムドープ酸化亜鉛を含有する下塗り層（特許文献４では逆電流防止層と記載）を形成することで、密着性を確保することができる。

また、透明導電膜上に金属酸化物ゾルを静電塗布し、塗膜を低温焼成して光触媒膜を形成し、焼成前後いずれかまたは両方において塗膜または光触媒膜にレーザーを照射することが提案されている（特許文献５）。特許文献５では、光触媒膜の光触媒微粒子と透明電極との結合を強化することができる。

しかしながら、金属酸化物多孔質半導体微粒子層と導電性基板との密着性をウエット剥離耐久性という観点から検討されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 1 0 】

【特許文献１】米国特許 4 9 2 7 7 2 1 号明細書

【特許文献２】国際公開第 0 0 / 7 2 3 7 3 号

【特許文献３】特開 2 0 0 6 - 7 6 8 5 5 号公報

【特許文献４】特開 2 0 0 7 - 3 1 1 1 6 2 号公報

【特許文献５】特開 2 0 1 0 - 1 7 2 8 8 1 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

本願発明は、このような事情のもとに、電荷輸送層の液状電解質によるウエットな環境下においても、発電を担う光電極での多孔質半導体微粒子層と導電性基板との密着性（ウエット剥離耐久性）を長期間維持することができる色素増感型光電変換素子の経済性に優れた製造方法及び当該光電変換素子、並びに当該光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池を提供することを目的としてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本願発明の課題は、本願発明を特定する下記の事項およびその好ましい態様により達成できる。

【 0 0 1 3 】

（態様１） ポリマーフィルムを用いた導電性基板、下塗り層及び色素を担持させた金属酸化物半導体微粒子層がこの順で積層された色素増感型光電変換素子用光電極の製造方法であって、

前記下塗り層は、酸化チタンからなる塗膜として、導電性基板上に形成されたものであり、前記金属酸化物半導体微粒子層は、バインダーフリーコーティング法による低温製膜よって、バインダーフリー酸化チタンペーストを前記下塗り層上に積層したものであり、かつ、前記金属酸化物半導体微粒子層を積層する前または積層と同時に、前記下塗り層に波長 4 0 0 n m 以下の電磁波を照射することを特徴とする色素増感型光電変換素子用光電極の製造方法である。

【 0 0 1 4 】

（態様２） 前記酸化チタンからなる塗膜は、有機チタンモノマーまたは有機チタンオリゴマーを含む酸化チタン前駆体の製膜により形成したものであることを特徴とする前記（態様１）に記載した色素増感型光電変換素子用光電極の製造方法である。

【発明の効果】

【 0 0 2 0 】

本願発明によって、電荷輸送層の液状電解質によるウェットな環境下においても、発電を担う光電極での多孔質半導体微粒子層と導電性基板との密着性（ウェット剥離耐久性）を長期間維持することができる色素増感型光電変換素子の経済性に優れた製造方法及び当該光電変換素子、並びに当該光電変換素子を用いた色素増感型太陽電池を提供できる。さらには、大面積でフレキシブルな構造の色素増感型太陽電池モジュールを逐次または連続的に製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本願発明の光電極を用いた色素増感型太陽電池の一例の構造を示す断面図である。

10

【図2】本願発明の光電極を用いた色素増感型太陽電池の高温高湿下における光電変換効率の経時変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本願発明の色素増感型光電変換素子用光電極及びその製造方法、並びに当該光電極を用いた色素増感型太陽電池について説明する。

【0023】

1. 色素増感型光電変換素子用光電極

図1に示すように、本発明に用いられる色素増感型光電変換素子用光電極1は、透明基材11と透明導電層12からなる導電性基板、下塗り層13、色素15を担持した金属酸化物半導体多孔質層14から構成されている。

20

【0024】

[1] 導電性基板

本願発明の導電性基板を構成する透明基材は、ガラス板やポリマーフィルムが好ましく、ガラス板よりも屈曲性があるポリマーフィルムである方がより好ましい。

ポリマーフィルム材料としては、無着色で透明性が高く、耐熱性が高く、耐薬品性ならびにガス遮断性に優れ、かつ低コストの材料が好ましく選ばれる。

この観点から、好ましい材料としては、例えば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）、シンジオタクチックポリスチレン（SPS）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリカーボネート（PC）、ポリアリレート（PAr）、ポリスルホン（PSF）、ポリエステルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド（PEI）、透明ポリイミド（PI）、シクロオレフィンポリマー（COP）などが用いられる。

30

これらのなかでも化学的安定性とコストの点で特に好ましいものは、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）であり、もっとも好ましいものはポリエチレンナフタレート（PEN）である。

【0025】

本願発明の導電性基板を構成する透明導電層は、金属（例、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン）、炭素、導電性金属酸化物（例、酸化スズ、酸化亜鉛）または複合金属酸化物（例、インジウムスズ酸化物、インジウム-亜鉛酸化物）から形成できる。

40

この中で高い光学的透明性をもつ点で導電性金属酸化物が好ましく、インジウム・スズ複合酸化物（ITO）、酸化亜鉛、インジウム・亜鉛酸化物（IZO）が特に好ましい。

最も好ましいものは、耐熱性と化学安定性に優れるインジウム・亜鉛酸化物（IZO）である。

【0026】

透明導電層は、低い表面抵抗値を有する必要がある。具体的な表面抵抗値は15 / 以下が好ましく、10 / 以下がより好ましく、3 / 以下がさらに好ましく、1 / 以下がさらにまた好ましく、0.5 / 以下が最も好ましい。

低い表面抵抗値を達成するためには、金属を用いることが好ましい。金属は、透明でない

50

という問題は、金属メッシュ構造からなる透明導電性層を形成することにより解決でき、金属がヨウ素により腐食されるという問題は、電解液中のヨウ素をなくすか、あるいはその含有量を削減することにより解決できる。

透明基板上に透明電極層を設けた光電極基板の光透過率（測定波長：500nm）は、60%以上が好ましく、75%以上であることがさらに好ましく、80%以上が最も好ましい。

【0027】

この導電層には集電のための補助リードをパターニングなどにより配置させることができる。

このような補助リードは、低抵抗の金属材料（例、銅、銀、アルミニウム、白金、金、チタン、ニッケル）によって形成される。

補助リードがパターニングされた透明導電層において、補助リードを含めた表面の抵抗値は好ましくは1/以下に制御することが好ましい。このような補助リードのパターンは透明基板に蒸着、スパッタリングなどにより形成し、さらにその上に酸化スズ、ITO膜、IZO膜などからなる透明導電層を設けるのが好ましい。

【0028】

[2] 下塗り層

本願発明の下塗り層は、金属酸化物または金属酸化物前駆体により形成される。塗膜形成性の観点から、有機チタンモノマーまたは有機チタンオリゴマー及びその加水分解生成物により形成されることが好ましい。

【0029】

本願発明に使用する金属酸化物は、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タンゲステン、ジルコニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、カドミウム、鉛、アンチモン、ビスマス、カドミウムなど酸化物が挙げられる。また、金属酸化物前駆体としては、下記に説明する有機チタンモノマーまたは有機チタンオリゴマーの他に金属アルコキシドモノマーがある。

【0030】

本願発明に使用する有機チタンモノマーは、金属チタンと、有機リガントの有機配位錯体である。有機基は一般に脂肪族部分または芳香族部分にカップリングされた反応性基、例えば、アミン基（NH₂）、カルボキシル基（COOH）、シアネート基（CN）、ホスフェート基（PO₃H）、スルフェート基（SO₃H）、チオール基（SH）、ヒドロキシシル基（OH）、ビニル基（C=C）、ニトレート基（NO₂）、アルデヒド基、エポキシド基、スクシニアミド基または酸無水物基である。

有機モノマーの具体例としては、例えば、チタン-テトラ-イソプロポキソト、アミノ-ヘキシル-チタン-トリ-イソプロポキソド、アミノ-プロピル-チタン-トリ-イソプロポキソド及びカルボキシル-ヘキシル-チタン-トリ-イソプロポキソドがある

【0031】

本願発明に使用する有機チタンオリゴマーは、チタンアルコキシド（Ti-OR）化合物やチタンキレート化合物を縮合させ、多量体構造（-Ti-O-Ti-）を分子内に有する化合物である。チタンをオリゴマー化することで、多量体構造（-Ti-O-Ti-）を分子内に有する面構造を持たせることで、隙間なく透明導電性基板表面を密に被膜化できる。

なお、本願発明は有機チタンオリゴマーに限定されるものではなく、多量体構造（-M-O-M-）を分子内に有する有機金属オリゴマー（Mは金属）であれば、同様の効果を得られる。

【0032】

下塗り層を導電性基板に形成した場合に、チタンモノマーによる製膜では亀裂が生じる条件下においても、良好な下塗り層を形成することができる。

また、従来下塗り層形成に用いられている金属アルコキシドは、反応性が高く容易に加水分解され塗膜表面の性状を制御することが難しい。しかし、本発明に使用した有機チタン

10

20

30

40

50

オリゴマーは、加水分解速度が遅く、塗膜表面の性状が安定しており、金属酸化物からなる半導体多孔質層を重層する場合に下塗り層の塗膜表面性状が長時間に亘って安定であるという長所がある。

【0033】

本願発明に使用する有機チタンオリゴマーは、テトラアルコキシチタンを実質的に溶媒で希釈することなく、水又は水と水溶性溶媒との混合液を添加して加水分解処理する方法で製造される（特開2008-156280）。

また、本願発明に使用する有機チタンオリゴマーは、塗膜形成性、塗膜密着性（接着性）を改良するために、チタン化合物オリゴマーに対し、分子中に1個以上のアルコキシ基を有するシリコン化合物を反応させた構造又は混合させた組成を有する複合化合物（特開2008-143990）であってもよい。

【0034】

導電性基板上に下塗り層を形成するためには、有機チタンオリゴマー溶液を導電性基板上に塗布し、加熱を行うことにより乾燥焼成して膜を形成するゾル-ゲル法を用いることが好ましい。溶媒としては、ブタノール等のアルコール類、ヘキサン、トルエン等の炭化水素類及びその混合物であって、乾燥速度の観点から沸点が100前後のものが好ましい。

【0035】

また、塗布方法としては、グラビア塗布法、バー塗布法、印刷法、スプレー法、スピンコーティング法、ディップ法、ダイコート法等が挙げられる。

【0036】

本願発明では、下塗り層が形成された導電性基板上に、金属酸化物半導体微粒子層を積層する前または積層と同時に、前記下塗り層に電磁波を照射する。これは酸化チタンに特定の波長を有する電磁波が照射された場合に生じる光誘起親水化反応を起こすために行う。光誘起親水化反応によって、下塗り層表面の水酸基の数は増加する。この表面水酸基は、酸化チタン半導体微粒子との間で起こる脱水縮合反応に関与する。したがって、酸化チタン下塗り層を有する導電性基板上に、金属酸化物半導体微粒子層を積層する前または積層と同時に下塗り層に電磁波を照射することによって、下塗り層と金属酸化物半導体微粒子層界面で脱水縮合反応がおこる箇所が増加し、結果として導電性基板と金属酸化物半導体微粒子層間の密着性が向上すると考えている。

【0037】

本願発明において、下塗り層に照射する電磁波の波長は、400nm以下が好ましい。400nm以下の波長を有する電磁波は、下塗り層を形成する酸化チタンを光学的に励起できるエネルギーをもち、また、酸化チタンが光学的に励起されることが光誘起親水化反応を起こすために必要だからである。

【0038】

[3] 半導体多孔質層

(1) 半導体微粒子

本願発明の多孔質半導体微粒子層は、ナノサイズの細孔が内部に網目状に形成されたいわゆるメソポーラスな半導体膜からなっている。

多孔質半導体微粒子層を形成する半導体微粒子としては、金属の酸化物及び金属カルコゲニドを使用することができる。

金属酸化物及び金属カルコゲニドを構成する金属元素としては、例えば、チタン、スズ、亜鉛、鉄、タングステン、ジルコニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、カドミウム、鉛、アンチモン、ビスマス、カドミウムなどが挙げられる。

【0039】

半導体材料は、n型の無機半導体が好ましい。例えば、 TiO_2 、 $TiSrO_3$ 、 ZnO 、 Nb_2O_3 、 SnO_2 、 WO_3 、 Si 、 CdS 、 $CdSe$ 、 V_2O_5 、 ZnS 、 $ZnSe$ 、 $SnSe$ 、 $KTaO_3$ 、 FeS_2 、 PbS を含む。

TiO_2 、 ZnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 Nb_2O_3 が好ましく、チタン酸化物、亜鉛酸化物、スズ酸化物およびこれらの複合体がさらに好ましく、二酸化チタンが最も好ましい。これらの半導体粒子の一次粒子は、平均粒径が $2\text{ nm} \sim 80\text{ nm}$ であることが好ましく、 $10\text{ nm} \sim 60\text{ nm}$ がさらに好ましく、 $2\text{ nm} \sim 30\text{ nm}$ が最も好ましい。

【0040】

(2) 酸化物半導体微粒子層

本願発明の光電変換素子において、上記の半導体粒子によって作られる多孔質半導体粒子層は、色素によって増感されているので色素を多孔質膜の表面に吸着分子として持っている。

【0041】

本願発明における色素増感多孔質半導体粒子層において、層内を空孔が占める体積分率で示される空孔率は、 $50\% \sim 85\%$ であることが好ましく、 $65\% \sim 85\%$ であることがより好ましい。

多孔質半導体粒子層は、2種類以上の微粒子群を含むことができる。2種類以上の微粒子群は、例えば、粒径分布が異なるものであることができる。粒径分布が異なる2種類以上の微粒子群を含む場合、最も小さい粒子群の平均サイズは 20 nm 以下が好ましい。

この超微粒子に対して、光散乱により光吸収を高める目的で、平均粒径が 200 nm を越える大きな粒子を、質量割合として $5\% \sim 30\text{ 質量}\%$ の割合で添加することが好ましい。

【0042】

光電極層は、透明導電性基板（透明電極および透明導電層）および色素増感多孔質半導体粒子層からなり、透明導電層は実質的に無機酸化物または金属のみから構成され、色素増感多孔質半導体粒子層は、実質的に半導体と色素のみから構成されていることが好ましい。具体的には、透明電極層および色素増感多孔質半導体層から、無機酸化物、半導体および色素を除いた固形分の質量が、透明導電層および色素増感多孔質半導体粒子層の全質量に占める割合は、 3% 未満が好ましく、 1% 未満がさらに好ましい。

【0043】

光電極の基板にポリマーフィルムを用いる場合、光電極の半導体膜は、基板ポリマーの耐熱性の範囲内である低温条件下（例、 200 以下、より好ましくは 180 以下、さらに好ましくは 150 以下）で半導体膜を形成する低温製膜技術により作製できる。

このような低温製膜は、バインダーフリーコーティング法により行うことができる。バインダーフリーコーティング法は、粒子を分散し粘度を上げるための添加剤や樹脂バインダーなどの絶縁材料を一切含まず、金属酸化物半導体ナノ微粒子のみからなる粒子分散液をコーティングして多孔質半導体微粒子層を作製する方法である。簡単な製造工程を実現できるメリットがある。

【0044】

本発明の多孔質酸化物半導体微粒子層の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{ m}$ 未満が好ましく、 $8\text{ }\mu\text{ m}$ 未満がより好ましい。多孔質酸化物半導体微粒子層の厚みが、かかる範囲より小さいと均一な厚みの層を形成できず、かかる範囲より大きいと半導体微粒子層の抵抗が高くなるからである。

【0045】

(3) 増感色素

多孔質半導体粒子層の増感に用いる色素分子としては、電気化学の分野で色素分子を用いる半導体電極の分光増感にこれまで用いられてきた各種の有機系、金属錯体系の増感材料が用いられる。

また、光電変換の波長領域をできるだけ広くし、かつ、変換効率を上げるために、二種類以上の色素を混合して用いてもよく、光源の波長域と強度分布に合わせて、混合する色素とその混合割合を選択してもよい。

【0046】

増感色素は、有機色素（例、シアニン色素、メロシアニン色素、オキソノール色素、キサントン色素、スクワリリウム色素、ポリメチン色素、クマリン色素、リボフラビン色素、

10

20

30

40

50

ペリレン色素)および金属錯体色素(例、フタロシアニン錯体、ポルフィリン錯体)を含む。金属錯体色素を構成する金属の例は、ルテニウムおよびマグネシウムを含む。

そのほか「機能材料」、2003年6月号、第5~18ページに記載されている合成色素と天然色素や、「ジャーナル・オブ・フィジカル・ケミストリー(J. Phys. Chem.)」、B.第107巻、第597ページ(2003年)に記載されるクマリンを中心とする有機色素を用いることもできる。

【0047】

(4)半導体微粒子への色素の吸着

半導体微粒子に色素を吸着させるためには、色素の溶液中によく乾燥した半導体微粒子層を有する導電性支持体を浸漬する方法、あるいは色素の溶液を半導体微粒子層に塗布する方法を用いることができる。

浸漬法の場合は、色素の吸着は室温で行ってもよいし、特開平7-249790号公報に記載されているように加熱還流して行ってもよい。

塗布法としては、ワイヤーバー法、スライドホッパー法、エクストルージョン法、カーテン法、スピン法、スプレー法等の塗布方法や、凸版、オフセット、グラビア、スクリーン印刷等の印刷方法が利用できる。

【0048】

色素溶液に用いる溶媒は色素の溶解性に応じて適宜選択できる。例えばアルコール類(メタノール、エタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール等)、ニトリル類(アセトニトリル、プロピオニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等)、ニトロメタン、ハロゲン化炭化水素(ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等)、エーテル類(ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等)、ジメチルスルホキシド、アミド類(N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセタミド等)、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、3-メチルオキサゾリジノン、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル等)、炭酸エステル類(炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等)、ケトン類(アセトン、2-ブタノン、シクロヘキサノン等)、炭化水素(ヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエン等)、これらの混合溶媒等が使用できる。

【0049】

色素の吸着方法は色素溶液の粘度、塗布量、導電性支持体の材質、塗布速度等に応じて適宜選択すればよい。量産化の観点からは、塗布後の色素吸着に要する時間をなるべく短くすることが好ましい。

色素の全使用量は、導電性支持体の単位表面積(1m²)当たり0.01~100mmolとすることが好ましい。

色素の吸着量が少なすぎると増感効果が不十分となり、また色素の吸着量が多すぎると半導体微粒子に付着していない色素が浮遊し、増感効果を低減させる。

色素の吸着量を増大させるために吸着前に半導体微粒子を加熱処理するのが好ましい。また、加熱処理の後に半導体微粒子表面に水が吸着するのを避けるため、加熱処理後には常温に戻さず半導体微粒子層の温度が40~80℃で素早く色素を吸着させるのが好ましい。

未吸着の色素は、吸着後速やかに洗浄により除去することが好ましい。洗浄は、アセトニトリルやアルコール系溶剤等の有機溶媒を用いて行うのが好ましい。

【0050】

会合のような色素同士の相互作用を低減する目的で、界面活性剤としての性質を持つ無色の化合物を色素溶液に添加し、半導体微粒子に共吸着させてもよい。

共吸着させる化合物としてはカルボキシル基を有するステロイド化合物(例 コール酸、ケノデオキシコール酸)が挙げられる。また、紫外線吸収剤を併用してもよい。

【0051】

余分な色素の除去を促進する目的で、色素を吸着した後にアミン類を用いて半導体微粒子の表面を処理してもよい。アミン類としてはピリジン、4-t-ブチルピリジン、ポリビ

10

20

30

40

50

ニルピリジン等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いてもよく、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【 0 0 5 2 】

2. 色素増感型太陽電池

図 1 に示すように、本願発明の光電極、電荷輸送層、対極（正電極）をこの順に積層し、電解液を封止剤で封止することにより、色素増感型太陽電池を製造することができる。このような色素増感太陽電池も本発明に含まれる。

【 0 0 5 3 】

[1] 電荷輸送層

電荷輸送層は、色素の酸化体に電子を補充する機能を有する電荷輸送材料を含有する。本発明で用いる電荷輸送材料としては、イオンが関わる電荷輸送材料であっても、固体中のキャリア移動が関わる電荷輸送材料であってもよい。

イオンが関わる電荷輸送材料としては、酸化還元対イオンを含有する熔融塩電解質組成物、酸化還元対のイオンが溶解した溶液（電解液）、酸化還元対の溶液をポリマーマトリックスのゲル含浸したいわゆるゲル電解質組成物、固体電解質組成物がある。

固体中のキャリア移動が関わる電解質材料としては、電子輸送材料や正孔（ホール）輸送材料などがある。

本発明の光電極は、電荷輸送層としてイオンが関わる電荷輸送材料を用いる場合に、特に有効である。

【 0 0 5 4 】

（ 1 ）熔融塩電解質組成物

熔融塩電解質組成物は、常温で液体であることが好ましい。主成分である熔融塩は室温において液状であるか、または低融点の電解質である。一般的な例としては、WO 95 / 1 8 4 5 6 号、特開平 8 - 2 5 9 5 4 3 号に記載のピリジニウム塩、イミダゾリウム塩、トリアゾリウム塩等がある。具体例は、特開 2 0 0 1 - 3 2 0 0 6 8 号の段落番号 0 0 6 6 ~ 0 0 8 2 に詳しく記載されている。また、熔融塩は単独で使用しても 2 種以上混合して使用してもよい。

【 0 0 5 5 】

熔融塩電解質組成物に含まれるアニオンは、ヨウ化物イオンであることが好ましい。ヨウ素含有量は、0 . 0 1 ~ 3 . 0 m o l / L が好ましく、0 . 0 5 ~ 2 . 0 m o l / L がさらに好ましい。

【 0 0 5 6 】

（ 2 ）電解液

電解液は、電解質、溶媒及び添加物から構成されることが好ましい。電解液に用いる電解質の例としては、ヨウ素とヨウ化物（例 金属ヨウ化物、4 級アンモニウム化合物ヨウ素塩）の組み合わせ、臭素と臭化物（例 金属臭化物、4 級アンモニウム化合物臭素塩）の組み合わせ等がある。電解質は混合してもよい。

【 0 0 5 7 】

（ 3 ）溶媒

電解液に使用する溶媒は、低粘度でイオン移動度が高いか、高誘電率で有効キャリア濃度を高めることができるか、あるいはその両方であるために優れたイオン伝導性を発現できるものが好ましい。多孔質半導体微粒子層に色素を吸着して得られる色素増感半導体薄膜層を光電極とするため、多孔質半導体微粒子層への浸透性が光電変換効率を向上するために必要だからである。また、電解液量を保持するために高沸点であること、特に沸点が 2 0 0 以上であることが好ましい。さらに、溶質として用いる無機塩の溶解性の観点から、非プロトン性極性溶媒であることも好ましい。

【 0 0 5 8 】

このような溶媒の例としては、カーボネート化合物（例、エチレンカーボネート、ポリピレンカーボネート）、複素環化合物（例、3 - メチル - 2 - オキサゾリジノン）、エーテル化合物（例 ジオキサン、ジエチルエーテル）、鎖状エーテル類（例、エチレングリコ

10

20

30

40

50

ール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールなど）、鎖状モノアルキルグリコールエーテル類（例、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノペンチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノオクチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノプロピルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノペンチルエーテルなど）、鎖状ジアルキルグリコールエーテル類（例、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジブチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジエチルエーテルなど）、ニトリル化合物（例、アセトニトリル、グルタロニトリル、メトキシアセトニトリル、ベンゾニトリルなど）、非プロトン極性物質（例、ジメチルスルホキシド、スルホランなど）がある。これらの溶媒は、２種以上併用してもよい。

10

【 0 0 5 9 】

（ 4 ）ゲル電解質組成物

本発明では、ポリマー添加、オイルゲル化剤添加、多官能モノマー類を含む重合、ポリマーの架橋反応等の手段により、前述の熔融塩電解質組成物や電解液をゲル化（固体化）させて使用することができる。熔融電解質をゲル化した例は特開 2 0 0 0 - 5 8 1 4 0 号に記載され、電解液をゲル化した例は、特開平 1 1 - 1 8 5 8 6 3 号に記載されている。

20

【 0 0 6 0 】

ポリマーの架橋反応によりゲル化させる場合、架橋可能な反応性基を含有するポリマー及び架橋剤を併用することが望ましい。好ましい架橋可能な反応性基としては、アミノ基、含窒素複素環（例、ピリジン環、イミダゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、トリアゾール環、モルホリン環、ピペリジン環、ピペラジン環など）であり、好ましい架橋剤は、窒素原子に対して求電子反応可能な２官能以上の試薬（例、ハロゲン化アルキル類、ハロゲン化アラキル類、スルホン酸エステル類、酸無水物、酸クロライド類、イソシアネート化合物、 α,β -不飽和カルボニル化合物、 α,β -不飽和ニトリル化合物など）である。特開 2 0 0 0 - 1 7 0 7 6 号及び特開 2 0 0 0 - 8 6 7 2 4 号に記載されている架橋技術も適用できる。

30

【 0 0 6 1 】

（ 5 ）正孔輸送材料

本発明では、熔融塩等のイオン伝導性電解質の代わりに、有機固体正孔輸送材料、無機固体正孔輸送材料、あるいはこの両者を組み合わせた材料を使用することができる。

【 0 0 6 2 】

< 有機正孔輸送材料 >

本発明において好ましく使用できる有機正孔輸送材料の例としては、芳香族アミン類（特開平 1 1 - 1 7 6 4 8 9 号などに記載）、トリフェニレン誘導体類（特開平 1 1 - 1 7 6 4 8 9 号などに記載）、オリゴチオフエン（JACS, Vol. 120, No. 4, p 664 - 672 (1998) などに記載）、ポリピロール、ポリアセチレン及びその誘導体などがある。

40

【 0 0 6 3 】

< 無機正孔輸送材料 >

無機正孔輸送材料としては、p型無機化合物半導体を用いることができ、そのバンドギャップは 2 eV 以上が好ましく、2.5 eV 以上がより好ましい。また、p型無機化合物半導体のイオン化ポテンシャルは、色素の正孔を還元するためには色素吸着電極のイオン化ポテンシャルより小さいことが必要である。好ましい p 型無機化

50

合物半導体は1価の銅を含む化合物半導体(例、CuI、CuSCNなど)である。

【0064】

(6) 電荷輸送層の形成

電荷輸送層は、2通りの方法のいずれかにより形成できる。1つは、光電極と対極を貼り合せた後に、その間隙に液状の電荷輸送層(電解質溶液)を挟み込む(吸い込ませる)方法である。電荷輸送層を挟み込むには、浸漬等による毛管現象を利用する常圧プロセスまたは間隙を減圧にして間隙の気相を液相に置換する真空プロセスを利用できる。

【0065】

もう1つは、光電極上に直接電荷輸送層を形成した後に、対極を貼り合わせる方法である。湿式の電荷輸送層を採用する場合は、電荷輸送層が未乾燥の状態に対極の貼り合せを行う。周縁部から電荷輸送層が漏洩しないように、予め周縁部に形成した封止部(光電極と対極とを接合する機能も担う)を硬化補強する。

ゲル電解質組成物を用いる場合には、ゲル電解質組成物を湿式で塗布した後に重合等の方法により固体化することができる。固体化は、対極貼り合せの前後いずれで行ってもよい。

【0066】

有機正孔輸送材料は、真空蒸着法、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解重合法、光電解重合法等により光電極内部に導入することができる。

無機正孔輸送材料は、キャスト法、塗布法、スピンコート法、浸漬法、電解析出法、無電解メッキ法等により光電極内部に導入することができる。

【0067】

[2] 対向電極(対極)

対向電極は光電変換素子を光化学電池としたときに正極として作用するものである。対向電極は、前述の導電性基板と同様に、導電性材料からなる対極導電層の単層構造でもよいし、対極導電層と支持体基板から構成されてもよい。対極導電層に用いる導電剤としては、金属(例、白金、金、銀、銅、アルミニウム、マグネシウム、インジウムなど)、炭素、導電性金属酸化物(例、インジウム-スズ複合酸化物、フッ素ドープ酸化スズなど)がある。この中でも、白金、金、銀、銅、アルミニウム及びマグネシウムが好ましい。

対極に用いる基板は、ガラス基板又はプラスチック基板であり、これに上記の導電性材料を塗布又は蒸着して用いることができる。

対極導電層の厚さは特に制限されないが、3nm~10μmが好ましい。対極導電層の表面抵抗は低いほどよい。50Ω以下が好ましく、20Ω以下がより好ましい。

なお、基板と導電層の間に、本発明の下塗り層を設けることもできる。

【0068】

[3] その他の層

電極として作用する光電極層及び対向電極層の一方又は両方に、保護層、反射防止層等の機能性層を設けてもよい。これらの機能性層は、その材質に応じて塗布法、蒸着法、貼り付け法などによって形成することができる。

このような機能性層を多層に形成する場合、同時多層塗布法や逐次塗布法が利用できる。生産性の観点からは同時多層塗布法が好ましい。同時多層塗布法では、生産性及び塗膜の均一性の観点からスライドホッパー法やエクストルージョン法が好ましい。

機能性層の形成には、光電極層及び対向電極層の材質に応じて蒸着法や貼り付け法等を用いることができる。

【0069】

[4] 素子シール部

(1) 封止材

本発明の素子シール部は、電解液を封止することができるものであれば特に限定されるものではないが、電解液に対する耐性(耐薬品性)や、高温高湿耐久性(耐湿熱性)に優れていることが好ましい。電解液の漏洩を効果的かつ持続的に抑制するためには、耐薬品性と耐湿熱性に優れる必要があるからである。

【0070】

耐薬品性と耐湿熱性に優れた素子シール部を形成するために用いられる素子シール部形成用封止材としては、例えば、アクリル系樹脂封止材、フッ素系樹脂封止材、シリコン系樹脂封止材、エポキシ系樹脂封止材、オレフィン系樹脂封止材、シラン変性樹脂含有封止材、ホットメルト系封止材等を挙げることができる。

取扱い性に優れるという観点から、アクリル系樹脂封止材、フッ素系樹脂封止材、シリコン系樹脂封止材が好ましい。

【0071】

本発明に用いられる素子シール部は、透明基材、透明電極層、対向基材、対向電極層等の色素増感型太陽電池素子の部材と接着するものである。

前記素子シール部と前記透明基材等の被接着部材との密着強度としては、特に限定されるものではないが、例えば、上記素子シール部が、上述したアクリル系樹脂封止材、フッ素系樹脂封止材またはシリコン系樹脂封止材等を用いて形成される場合は、 $0.5\text{ N} / 15\text{ mm幅} \sim 15\text{ N} / 15\text{ mm幅}$ の範囲内であることが好ましい。

【0072】

密着強度の測定は、通常、色素増感型光電変換素子を適当な形状に切断し、その切断された色素増感型光電変換素子から実際に密着強度を測定することにより行う。

実際の色素増感型光電変換素子から直接的に密着強度を求めることが困難である場合は、対象となる色素増感型光電変換素子に用いられている素子シール部と同一成分の素子シール部形成用封止材と、用いられている被接着部材（例えば、透明電極層および対向電極層）とを用意し、この外部シール部形成用封止材を、スペーサーを介して2つの被接着部材で挟み込み、ゲージ圧（大気圧との差圧） 20 kPa の加圧下、 120°C で1時間熱圧着することにより、実際の色素増感型光電変換素子を模した積層体を形成し、この積層体に対して、前記剥離試験を行うことにより、密着強度を求めることができる。

密着強度は、例えば、引張試験機（機種名：テンシロン、エー・アンド・ディー（A & D）株式会社製）を用いて測定することができる。

【0073】

（2）スペーサー

本発明の封止材中には、電極間距離を規制するためにスペーサーを混在させる。このような目的で用いられるスペーサーとしては、真円球樹脂粒子、無機粒子、ガラスビーズなどを適宜選択することができる。

【0074】

本発明の素子シール部の厚みは、酸化物半導体層の厚みと実質的に同一である必要である。酸化物半導体層の厚みは $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましいことから、素子シール部の厚みは、かかる範囲にする必要がある。

また、前記素子シール部の幅としては、特に限定されるものではないが、例えば $0.5\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ の範囲内、中でも $0.8\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ の範囲内であることが好ましい。素子シール部の幅が小さすぎると、電解質に対して十分な耐久性を発揮できない可能性があり、素子シール部の幅が大きすぎると、色素増感型太陽電池素子において発電に寄与する素子面積が減少するため、モジュール面積に対して有効な面積が低下し、有効発電効率が減少してしまう可能性があるからである。

【0075】

本願発明のフィルム型光電池の全体の厚さは、機械的フレキシブル性と性能安定性を保証する目的から、 $150\text{ }\mu\text{m} \sim 500\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $250\text{ }\mu\text{m} \sim 450\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0076】

本願発明の多層構成のフィルム型光電池には所望に応じ、短絡防止のためのセパレータ層を含ませることもできる。

このセパレータ層は、色素増感多孔質半導体フィルム電極と対向電極との間に挿入し、フレキシブルな電極である両極が物理的に接触することを防止することを目的とする。

【 0 0 7 7 】

セパレータ層を形成する材料は電氣的に絶縁性の材料であり、その形体はフィルム of 形体、粒子の形体、電解質層と一体化した形体のいずれであってもよいが、フィルム型のセパレータを用いることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

フィルムの形体で用いる場合、フィルムは電解液を透過する多孔質の膜、例えば樹脂フィルム、不織布、紙などの有機材料が用いられる。また、このような多孔質フィルムは表面を親水化処理してできる親水性のフィルムを用いることもできる。

【 0 0 7 9 】

このフィルムの厚みは $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、好ましくは $5\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。このフィルムとしては空孔率が $50\sim 85\%$ のものを用いることが必要である。

10

【 0 0 8 0 】

粒子形体で用いる場合は、粒子としては各種の無機材料、有機材料を用いることができる。無機材料としては、シリカ、アルミナ、フッ素系樹脂など、有機材料としてはナイロン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリイミドなどのビーズが好ましい。これらの粒子の平均粒径は、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $15\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【 0 0 8 1 】

セパレータが電解質と一体化する場合は、例えば、ポリマーなどによってゲル化した電解液、電解液中の化合物の架橋反応によって電解液を架橋して粘度を高めた電解液などが用いられる。これらのいわゆる擬固体化された電解液も広義のセパレータに含まれる。

20

【実施例】

【 0 0 8 2 】

次に本願発明を実施するための態様を実施例として以下に示す。また、評価結果一覧を表 1、表 2 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	下塗り層	電磁波照射時間 (400 W 高圧水銀ランプ)	硝酸中剥離試験 (3サンプル平均時間)	総合評価
実施例1	有り	1分	46秒	△
実施例2	有り	5分	119秒	○
実施例3	有り	10分	292秒	◎
比較例1	有り	無し	38秒	×
比較例2	無し	無し	21秒	×
比較例3	無し	10分	36秒	×

30

【 0 0 8 4 】

【表 2】

	J_{sc} (mA / cm ²)	V_{oc} (V)	FF	Efficiency (%)
実施例3	9.49	0.75	0.70	4.96
比較例2	10.27	0.70	0.61	4.39

40

【 0 0 8 5 】

< 実施例 1 >

(1) 下塗り層の作製

透明導電膜として、インジウム - スズ酸化物 (ITO) をコートしたポリエチレンナフタレートフィルム (ITO - PENフィルム、フィルム厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ 、シート抵抗 $15/\text{sq}$) を $6\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ にカットし、真空ポンプを使って塗布台に固定した。下塗り層は、オルガチックス PC - 600 溶液 (マツモトファインケミカル製) を使用した。自動

50

塗布コーターにワイヤーバーをセットし、1.6%のオルガチックスPC-600溶液を10mm/secの掃引速度でITO表面に製膜し、室温乾燥後、150で10分間加熱をして下塗り層を形成した。

その後、高圧水銀ランプ（定格ランプ電力 400W）光源から10cmに下塗り層付きITO-PENフィルムを置き、電磁波を1分間照射した。

【0086】

（2）色素溶液の調製

ルテニウム錯体色素（N719，ソラロニクス社製）0.0713gを200mLのメスフラスコに入れた。これをエタノール50mL，tert-ブタノール50mL及びアセトニトリル100mLからなる混合溶媒に溶かし、全量を200mLとすることで、0.3mMの色素溶液を調製した。

【0087】

（3）光電極層（光電極）の作製

電磁波を照射した下塗り層付ITO-PENフィルムを平滑なガラス台の上に真空ポンプを使って固定し、ポリマー成分を含まないバインダーフリー酸化チタンペースト（PEC-C01-06、ペクセル・テクノロジーズ（株）製）をペーカー式アプリケータを用いて、塗布厚み25μmで塗布した。ペーストを常温で乾燥させた後、150のオープン内で10分間加熱して、酸化チタンナノ多孔膜フィルムを作製した。

酸化チタン膜フィルムを放冷後、1.5×2.0cmのサイズにカットした。さらに、カットしたフィルムの短辺（1.5cmの辺）の一方から、2mm内側より、酸化チタン膜を直径6mmの円となるように成形した。表面粗さ測定装置（SURFCOM 130A、東京精密社製）にて測定した酸化チタン多孔質半導体層の厚みは、5μmであった。

この酸化チタン電極を、上記のように調製した0.3mMのN719色素液に浸けた。このとき、十分な色素吸着を行うため、色素溶液は、電極一枚当たり、2mL以上を目安とした。

色素溶液を40に保ちながら、色素を吸着させた。3時間後、シャーレから色素吸着済み酸化チタン膜を取り出し、アセトニトリル溶液にて洗浄して乾燥させた。

【0088】

（4）電解液の調製

ヨウ素（0.04M）、ヨウ化リチウム（0.4M）、ヨウ化テトラブチルアンモニウム（0.4M）、n-メチルベンゾイミダゾール（0.3M）を含むアセトニトリル溶液を調製し、これを電解液とした。

【0089】

（5）色素増感型光電変換素子の作製

25μm厚の熱融着フィルム（SOLARONIX社製）を1.2cm×1.9cmに切り出し、フィルムの内側直径9mmを円形状にくりぬき、電解液を保持させるためのスペースを設けた。

対極上に電解液を滴下し、上から光電極を重ね合わせた。みの虫クリップで両側を挟むことで色素増感型光電変換素子を作製した。このとき、光電変換部の有効面積を規定するため、直径5.5mmの円形状のくり抜き部分を有する黒色遮光マスクを使用した。作製した光電変換素子の光電極フィルムの上に遮光マスクを置くことにより、有効面積を0.2376cm²とした。

【0090】

（6）光電変換素子の色素増感型太陽電池としての評価（エネルギー変換効率）

光源として、150Wキセノンランプ光源にAM1.5Gフィルタを装着した擬似太陽光照射装置（PEC-L11型、ペクセル・テクノロジーズ（株）製）光源を用いた。光量は、1sun（AM1.5G、100mW/cm²（JIS-C-8912のクラスA））に調整した。作製した色素増感型太陽電池をソースメータ（2400型ソースメータ、Keithley社製）に接続した。

電流電圧特性は、1Sunの光照射下、バイアス電圧を、0Vから0.8Vまで、0.0

10

20

30

40

50

1 V単位で変化させながら出力電流を測定することで、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)、及びエネルギー変換効率 ($Eff.$) を評価した。出力電流の測定は、各電圧ステップにおいて、電圧を変化後、0.05秒後から0.15秒後の値を積算することで行った。バイアス電圧を、逆方向に0.8 V ~ 0 Vまでステップさせる測定も行い、順方向と逆方向の測定の平均値によりエネルギー変換効率 () を評価した。

【0091】

(7) 光電極層 (光電極) のウェット剥離評価

直径6 mmに成形された酸化チタン膜を硝酸 (質量分率69%, 和光純薬工業株式会社) に浸漬させ、塗膜が完全に剥離するまでの時間を計測した。

10

【0092】

(8) 高温高湿雰囲気下における耐久性試験

作製した色素増感型光電変換素子の外周を液状の光硬化型封止剤 (株式会社スリーボンド製) にて封止し、60%、80% RHの条件の環境試験機 (エスベック株式会社製) に入れて、光電変換効率の経時変化を測定した。これにより、高温高湿雰囲気下における光電変換素子の色素増感型太陽電池としての耐久性を評価した。結果を図2に示す。

【0093】

<実施例2>

バインダーフリー酸化チタンペーストを塗布する前に、下塗り層に高圧水銀ランプ (定格ランプ電力 400 W) による電磁波を5分間照射したこと以外は、実施例1と同様とした。

20

【0094】

<実施例3>

バインダーフリー酸化チタンペーストを塗布する前に、下塗り層に高圧水銀ランプによる電磁波を10分間照射したこと以外は、実施例1と同様とした。

【0095】

<比較例1>

バインダーフリー酸化チタンペーストを塗布する前に、下塗り層に高圧水銀ランプによる電磁波照射を行わなかったこと以外は、実施例1と同様とした。

【0096】

<比較例2>

下塗り層をITO膜上に形成せず、かつ電磁波照射を行わなかったこと以外は、実施例1と同様とした。

30

【0097】

<比較例3>

下塗り層をITO膜上に形成せずに、ITO表面に高圧水銀ランプによる電磁波を10分間照射したこと以外は、実施例1と同様とした。

【0098】

<比較例4>

下塗り層をITO膜上にスパッタリング法により形成し、下塗り層表面に高圧水銀ランプによる電磁波を照射しなかったこと以外は、実施例1と同様とした。

40

【0099】

表1、表2、図2に示すグラフの結果から、以下のことが明らかである。

【0100】

(1) 表1の結果より、下塗り層を形成していない光電極では、ITO表面への電磁波照射によるウェット密着性の改善はほぼ認められなかった (比較例2、比較例3)。一方、下塗り層を有する場合には、電磁波照射時間を長くとるに従って、ウェット環境下での剥離耐久性に大幅な改善が認められた (実施例1~3及び比較例1)。

【0101】

(2) 表2の結果より、下塗り層に電磁波を10分間照射して作製した光電極を用いた色

50

色素増感太陽電池の光電変換特性（実施例 3）は、下塗り層を形成していない色素増感太陽電池（比較例 2）と比較して開放電圧及び形状因子が改善され、エネルギー変換効率も 4.39% から 4.96% に向上した。これにより、下塗り層への電磁波照射は金属酸化物半導体微粒子層と導電性基板との密着性の改善に寄与し、ウェット環境下での剥離耐久性と電池特性の向上に大きく貢献する結果が得られた。

【 0 1 0 2 】

（ 3 ）図 2 に示すグラフの結果より、下塗り層に電磁波を照射して作製した光電極を用いた色素増感太陽電池（実施例 3）は、電磁波を照射していない場合（比較例 1）と比較して高温高湿度雰囲気下における耐久性の改善が認められ、かつ、スパッタリング法で作製した下塗り層を有する色素増感太陽電池（比較例 4）に近い特性を示した。

10

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 3 】

本願発明に従う下塗り層を形成した色素増感型光電変換素子では、優れた光電変換効率を示し、かつ、密着性に優れた色素増感型太陽電池を提供できる。さらには、大面積でフレキシブルな構造の色素増感型太陽電池モジュールを逐次または連続的に製造できる。

【符号の説明】

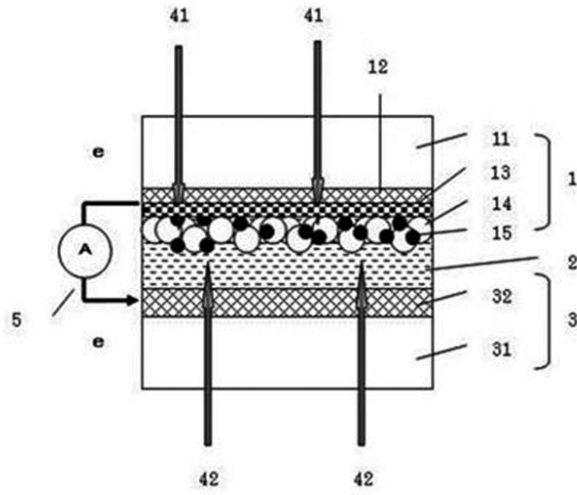
【 0 1 0 4 】

- 1 光電極層
- 1 1 透明基板
- 1 2 透明電極層
- 1 3 下塗り層
- 1 4 半導体粒子（層）
- 1 5 増感色素
- 2 電解液層
- 3 対向電極層
- 3 1 透明基板
- 3 2 透明導電層
- 4 1 光電極層側の入射光
- 4 2 対向電極側の入射光
- 5 電流

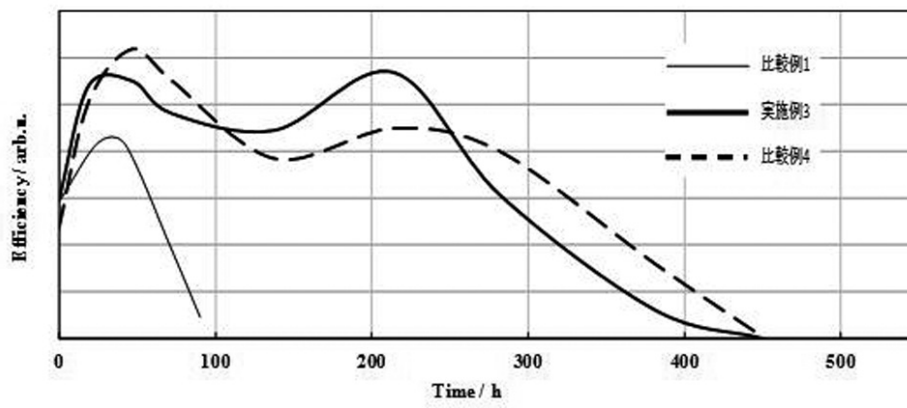
20

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-142446(JP,A)
特開2007-311243(JP,A)
特開2010-177109(JP,A)
特開平08-081222(JP,A)
特開2008-143990(JP,A)
特開2002-134435(JP,A)
特開2008-156280(JP,A)
特開2004-247104(JP,A)
特開2001-085713(JP,A)
特開2008-152949(JP,A)
特開2010-205753(JP,A)
特開2004-363069(JP,A)
特開2005-056627(JP,A)
特開2011-198631(JP,A)
国際公開第2009/133806(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 14/00

H01L 31/04