(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/094449 A1

(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/JP2012/081900

(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 2011-281698 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２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者；および
(75) 出願人 (米国についてのみ)：一ノ瀬 裕一 (ICHINOSE, Hirokazu). 福家 信洋 (FUKE, Nobuhiro). 福井 篤 (FUKUI, Atsushi). 古宮 良一 (KOMIYA, Ryoichi). 山中 良祐 (YAMANAKA, Ryohsuke).

(74) 代理人：特許業務法人深き特許事務所 (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.

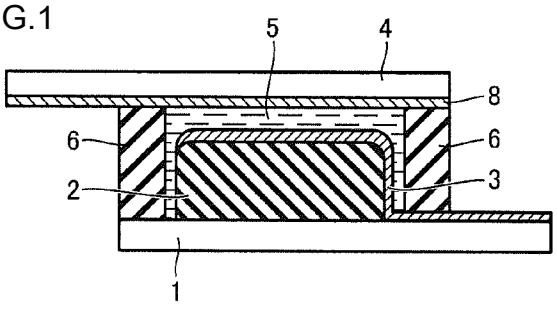
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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 AND METHOD FOR MANUFACTURING PHOTOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称：光電変換素子および光電変換素子の製造方法

FIG.1



(57) Abstract: Disclosed is a photoelectric conversion element, which is provided with: a photoelectric conversion layer (2), which is provided on a light transmitting substrate (1); a current collecting electrode (3), which is provided at least on a part of the photoelectric conversion layer (2); a counter electrode conductive layer (5), which is provided to face the light transmitting substrate (1); a catalyst layer (8), which is provided on a counter electrode conductive layer (5) surface on the light transmitting substrate (1) side; and a carrier transport material (5), which is provided between the light transmitting substrate (1) and the catalyst layer (8). The photoelectric conversion layer (2) includes a porous semiconductor layer (2a), and dye that is adsorbed on the porous semiconductor layer (2a), and a quantity of the dye adsorbed on the porous semiconductor layer (2a) is 5×10^{-5} mol/cm^3 or less. Also disclosed is a method for manufacturing the photoelectric conversion element.

(57) 要約：

[続葉有]

WO 2013/094449 A1

透光性基板（1）上に設けられた光電変換層（2）と、光電変換層（2）の少なくとも一部に設けられた集電電極（3）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（5）と、対極導電層（5）の透光性基板（1）側の表面に設けられた触媒層（8）と、透光性基板（1）と触媒層（8）との間に設けられたキャリア輸送材料（5）とを備え、光電変換層（2）は、多孔質半導体層（2ａ）と、多孔質半導体層（2ａ）に吸着された色素とを含み、多孔質半導体層（2ａ）への色素の吸着量が、５ｘ１０$^{-5}$ｍｏｌ/"ｃｍ^{3}以下である光電変換素子とその製造方法である。

明　細　書

発明の名称　：光電変換素子および光電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光電変換素子および光電変換素子の製造方法に関する。

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２６６４１９４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。また、たとえば特許文献２（特開２００８―２８７９００号公報）には、新しいタイプの太陽電池として、量子ドットを用いた光電変換素子が開示されている。

[0005] これらの光電変換素子は、２枚の基板の表面にそれぞれ電極を形成し、これらの電極が内側となるように２枚の基板を配置し、電極間に光電変換層と電解液とを挟み込むようにして作製されている。光電変換層は、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持たせた半導体層からなる。このような光電変換素子は、色素増感太陽電池とも呼ばれる。

[0006] 上記のような光電変換素子に光が入射すると、光電変換層で電子が発生し、光電変換層で発生した電子は光電変換層を通って電極に到達する。そして、電極に到達した電子は、電極間を接続する外部電気回路を通って他方の電

極に移動して電解液に供給され、電解液中のイオンによって運ばれて再度光電変換層に戻る。光電変換素子においては、このような電子の流れにより電気エネルギーが取り出される。

[0007] また、上記のような光電変換素子の基本構造は、透明導電層が形成された基板 (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つた。この問題を解決するため、たとえば特許文献３ (特許第４４１５４４８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。この光電変換素子は、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することによって作製されている。

[0008] しかしながら、特許文献３に記載の光電変換素子のように、ＴＣＯ基板を用いない場合には、従来の構造の光電変換素子よりも短絡電流密度 (J_{s}。）が低いという問題があった。

[0009] さらに、特許文献４ (特開２００７-１４１４７３号公報）には、短絡電流値を多く得るために、多孔性半導体層に吸着される色素量を、２．０Ｘ１０$^{-4}$ｍｏｌ/ ｃｍ^{3}～３．０Ｘ１０$^{-4}$ｍｏｌ/ ｃｍ^{3}とする光電変換素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[001 0] 特許文献１ :特許第２６６４１９４号公報

特許文献２ :特開２００８_２８７９００号公報

特許文献３ :特許第４４１５４４８号公報

特許文献４ :特開２００７_１４１４７３号公報

発明の概要

発明が解決しょうとする課題

[001 1] しかしながら、特許文献４に記載の光電変換素子でも、製造コストの低減が十分ではなく、さらなる製造コストの低減が求められていた。

[00 12] 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および光電変換素子の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[00 13] 本発明は、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、多孔質半導体層と、多孔質半導体層に吸着された色素とを含み、多孔質半導体層への色素の吸着量が、5×10^{-5} mol/ cm^3以下である光電変換素子である。

[00 14] ここで、本発明の光電変換素子は、光電変換層に、多孔質半導体層に吸着可能な吸着基を少なくとも1つ有する有機化合物を有することが好ましい。

[00 15] また、本発明の光電変換素子において、吸着基は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホ基、またはリン酸基のいずれかであることが好ましい。

[00 16] また、本発明の光電変換素子は、光電変換層に、多孔質半導体層よりも色素の吸着量が少ない無機化合物を有することが好ましい。

[00 17] また、本発明の光電変換素子において、無機化合物は、酸化ケィ素、酸化アルミ二ウムおよび酸化マグネシゥムからなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。

[00 18] また、本発明は、上記の光電変換素子を製造する方法であって、多孔質半導体層に色素を吸着させることによって光電変換層を形成する工程を含み、光電変換層を形成する工程は、多孔質半導体層を有機化合物と色素とを含む溶液中に浸漬させる工程を含む光電変換素子の製造方法である。

[00 19] さらに、本発明は、上記の光電変換素子を製造する方法であって、多孔質半導体層に色素を吸着させることによって光電変換層を形成する工程を含み、光電変換層を形成する工程は、多孔質半導体層を有機化合物を含む溶液中に浸漬させる工程と、有機化合物を含む溶液中に浸漬させる工程の後に、多

孔質半導体層を色素を含む溶液中に浸漬させる工程とを含む光電変換素子の製造方法である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、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および光電変換素子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [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他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他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他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

[0022] 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。

[0023] <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2と、光電変換層2の少なくとも一部に設けられた集電電極3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4と、対極導電層4の透光性基板1側の表面に設けられた触媒層8と、透光性基板1と触媒層8との間に設けられたキャリア輸送材料5と、を備えている。

[0024] ここで、透光性基板1と対極導電層4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４との間にはキヤリア輸送材料５を取り囲むようにして透光性基板１と対極導電層４とを接合する封止材６が配置されている。

[0025] また、集電電極３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２の上面および側面ならびに透光性基板１の表面を通って、透光性基板１と封止材６との間の空間から外部に伸長している。

[0026] <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。

[0027] 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、溶融石英ガラス、結晶石英ガラスなどのガラス基板、または可撓性フイルムなどの耐熱性樹脂板などを用いることができる。

[0028] 透光性基板１に用いられる可撓性フイルムとしては、たとえば、テトラアセチルセルロース（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）などのフイルムを用いることができる。

[0029] 透光性基板１に用いられる可撓性フイルムとしては、なかでも、ＰＴＦＥフイルムを用いることが好ましい。ＰＴＦＥフイルムは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。

[0030] 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。

[0031] 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。

[0032] <光電変換層>

光電変換層2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。キヤリア輸送材料5が光電変換層2の内外を自在に移動することができる。

[0033] <多孔質半導体層>

光電変換層2に用いられる多孔質半導体層としては、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、酸化二オブ、酸化セリウム、酸化タングステン、酸化二ッケル、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。

[0034] 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。

[0035] 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１ｎｍ以上１ＯＯＯμｍ以下である。なお、本明細書において、　半導体微粒子の粒径」とは、半導体微粒子の最大径を意味し、　半導体微粒子の平均粒径」とは、半導体微粒子の粒径の平均値を意味する。

[0036] 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：１ｎｍ以上１ＯＯＯμｍ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。

[0037] 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１００ｎｍ以上５００ｎｍ以下であって、粒径の小さな半導体微粒子の平均粒径は５ｎｍ以上５０ｎｍ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。

[0038] 多孔質半導体層の厚さは、特に限定されるものではないが、１μｍ以上５０μｍ以下とすることが好ましく、５μｍ以上３０从m以下とすることがより好ましい。

[0039] ＜色素＞

多孔性半導体層に吸着される色素としては、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。

[0040] 有機色素としては、たとえば、ァゾ系色素、キノン系色素、キノンィミン系色素、キナクリドン系色素、スクァリリウム系色素、シァニン系色素、メロシアニン系色素、トリフエニルメタン系色素、キサンテン系色素、ボルフイリン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、およびナフタ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。

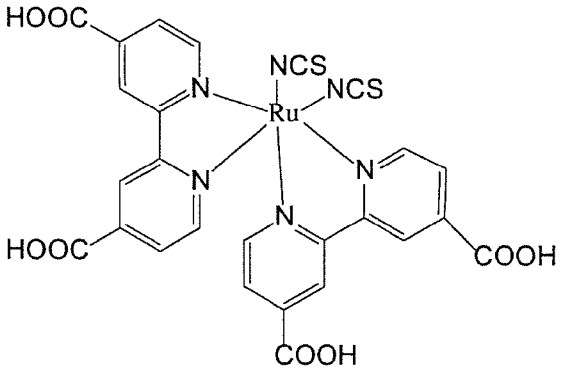
[0041] 金属錯体色素としては、分子に金属が配位結合したものを用いることができる。ここで、分子としては、たとえば、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、ルテニウム系色素などが挙げられる。金属としては、たとえば、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｖ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｇｅ、Ｃｒ、Ｚｎ、Ｒｕ、Ｍｇ、Ａし Ｐｂ、Ｍｎ、Ｉｎ、Ｍｏ、丫、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｓｂ、Ｌａ、Ｗ、Ｐｔ、Ｔａ、Ｉｒ、Ｐｄ、Ｏｓ、Ｇａ、Ｔｂ、Ｅｕ、Ｒｂ、Ｂｉ、Ｓｅ、Ａｓ、Ｓｃ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｈｆ、Ｒｅ、Ａｕ、Ａｃ、Ｔｃ、Ｔｅ、Ｒｈなどが挙げられる。なかでも、金属錯体色素としては、フタロシアニン系色素またはルテニゥム系色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。

[0042] 色素としては、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。色素として、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。

[0043] 市販のルテニウム系金属錯体色素としては、たとえば、Ｓｏｌａｒｏｎｉχ社製の商品名Ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ５３５色素、Ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ５３５

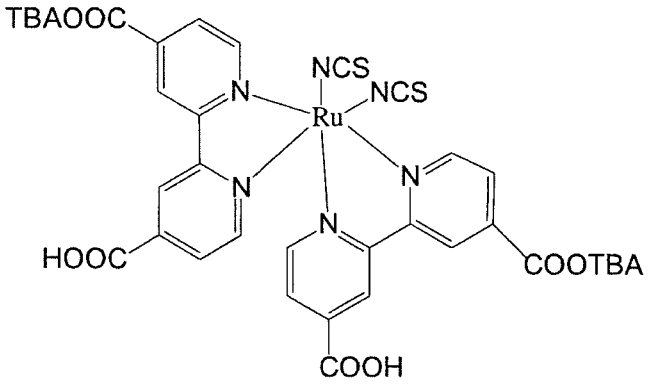
－ｂｉｓＴＢＡ色素、Ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ６２０－１Ｈ３ＴＢＡ色素などが挙げられる。なお、以下の式（ＩＩ）および（ＩＩＩ）において、「ＴＢＡ」はテトラブチルアンモニウムを示している。

[0044] [化1]



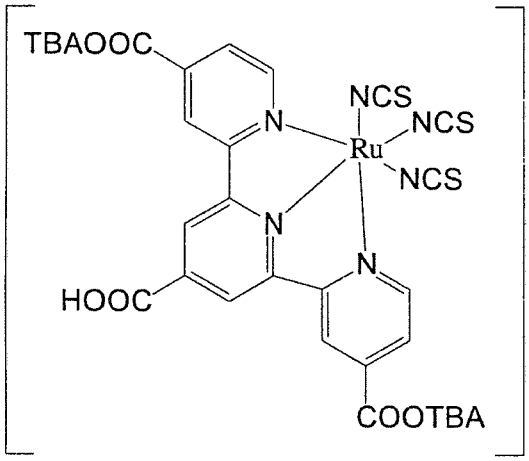
(I)

[0045] [化2]



(II)

[0046] [化3]



(III)

[0047] 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ル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、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気的結合を提供するものである。

[0048] さらに、光電変換層2は、多孔質半導体層と、多孔質半導体層に吸着された色素とを含んでおり、色素の吸着量は、5X10^{-5}mol/cm^{3}以下となっている。

[0049] これは、本発明者らが鋭意検討した結果、光電変換層2の多孔質半導体層に吸着される色素の吸着量を5X10^{-5}mol/cm^{3}以下とすることによって、TCO基板を用いなくても高い短絡電流密度を示す光電変換素子を作製することができるとともに、従来よりも色素の吸着量を低減することができるため、当該光電変換素子を低コストで製造できることを見出したためである。

[0050] 光電変換層2の多孔質半導体層に吸着される色素の吸着量は、3X10^{-5}mol/cm^{3}以下であることが好ましく、2.2X10^{-5}mol/cm^{3}以下であることがより好ましい。色素の吸着量が3X10^{-5}mol/cm^{3}以下である場合、特に2.2X10^{-5}mol/cm^{3}以下である場合には、光電変換素子の短絡電流密度をさらに高くすることができるとともに、光電変換素子をさらに低コストで製造することができる。

[0051] 光電変換層2の多孔質半導体層に吸着される色素の吸着量は、1X10^{-5}mol/cm^{3}以上であることが好ましく、1.8X10^{-5}mol/cm^{3}以上であることがより好ましく、2.1X10^{-5}mol/cms以上であることがさらに好ましい。色素の吸着量が、1X10^{-5}mol/cm^{3}以上である場合、さらに1.8X10^{-5}mol/cm^{3}以上である場合、特に2.1X10^{-5}mol/cm^{3}以上である場合には、多孔質半導体層に吸着される色素の吸着量が少なくなりすぎず、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。

[0052] < 無機化合物>

光電変換層２に、多孔質半導体層よりも色素の吸着量が少ない無機化合物を含むことが好ましい。この場合には、高い短絡電流密度を保持したまま、色素の吸着量を低減することができる傾向がある。

[0053] ここで、無機化合物は、酸化ケィ素、酸化アルミニウム、および酸化マグネシゥムからなる群から選択された少なくとも１種であることが好ましい。この場合には、高い短絡電流密度を保持したまま、色素の吸着量を低減することができる傾向がさらに大きくなる。

[0054] 上記の無機化合物は、たとえば、上記の無機化合物を含む溶液を多孔質半導体層に塗布した後に、乾燥および焼成の少なくとも一方の方法を行なうことによって、多孔質半導体層に設けることができる。

[0055] < 有機化合物>

光電変換層２に、多孔質半導体層に吸着可能な吸着基を少なくとも１つ有する有機化合物を含むことが好ましい。有機化合物は、多孔質半導体層への色素の吸着量を減少させるために、色素吸着と同時あるいは色素吸着前に多孔性半導体層に吸着させることが好ましい。

[0056] 有機化合物としては、多孔性半導体層へ吸着するための吸着基の少なくとも１つと、色素の吸着を阻害するための阻害基の少なくとも１つとを含むものを用いることが好ましい。吸着基としては、多孔性半導体層に吸着できるものであれば良く、なかでも、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホ基、またはリン酸基のいずれかであることが好ましい。

[0057] また、色素の吸着を阻害するための阻害基としては、色素の吸着を阻害する効果を有するものであればよく、なかでも、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、その他環状化合物、または環状構造を含む有機構造体などが挙げられる。

[0058] < 集電電極>

集電電極３としては、インジウム錫複合酸化物 (ＩＴＯ)、酸化錫 (Ｓｎ0_2)、酸化錫にフッ素をドープしたもの (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。

[0059] 集電電極３の厚さは、０．０２μｍ以上５μｍ以下であることが好ましく、集電電極３の電気抵抗は低いほど好ましく、特に４０Ω/ 口であることがより好ましい。

[0060] 集電電極３には、小孔が設けられていることが好ましい。集電電極３に小孔が設けられている場合には、集電電極３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。

[0061] なお、集電電極３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３の小孔は、０．１从ｍ以上１００μｍ以下の径の開口であることが好ましく、１μｍ以上５０μｍ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、１μｍ以上２００μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上３００μｍ以下であることがより好ましい。

[0062] ＜キャリア輸送材料＞

キヤリア輸送材料５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、または溶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５は、透光性基板１と対極導電層４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。

[0063] 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溶融塩からなるもの、または酸化還元種とこれを溶解可能な溶剤と溶融塩からなるものなどを用いることができる。

[0064] 酸化還元種としては、たとえば、Ｉ-/ I_3^-系、Ｂパ-/ Br_s^-系、Fe^{2+}/ Ｆ

e^{3+}系、キノン/ ハイ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。

[0065] 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。

[0066] 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、または溶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。

[0067] 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。

[0068] 溶融塩ゲル電解質は、通常、上記のようなゲル電解質と常温型溶融塩からなる。常温型溶融塩としては、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。

[0069] 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 (TBP) 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 (DMPII)、メチルプロピルイミダゾールアイオダイド (MPII)、エチルメチルイミダゾールアイオダイド (EMII)、エチルイミダゾールアイオダイド (EII)、若しくはヘキシルメチルイミダゾールアイオダイド (HMII) などのイミダゾール塩などを用いることができる。

[0070] 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。

[0071] <対極導電層>

対極導電層4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4側を受光側とする場合には、上記の透光性基板と同様の光透過性を有している必要がある。

[0072] 対極導電層4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プしたもの (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。

[0073] 対極導電層4の厚さは、0.02μm以上5μm以下であることが好ましく、対極導電層4の電気抵抗は、特に40Ω/口以下であることがより好ましい。また、キャリア輸送材料5の注入を容易にするために、対極導電層4にはキャリア輸送材料5の注入用の複数の小孔を形成することが好ましい。

[0074] 対極導電層4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４の小孔は、０．１μｍ以上１００μｍ以下の径の開口であることが好ましく、１μｍ以上５０μｍ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、１μｍ以上３００从ｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上２００μｍ以下であることがさらに好ましい。また、対極導電層４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４に形成されるストライプ状の開口の間隔は、１μｍ以上３００μｍ以下であることが好ましく、１０μｍ以上２００μｍ以下であることがさらに好ましい。

[0075] ＜触媒層＞

触媒層８としては、触媒層８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、ケツチエンブラック、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。

[0076] ＜封止材＞

封止材６としては、たとえば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ポリィソプチレン系樹脂、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、スリーボンド社製の型番：３１Ｘ＿１０１、スリーボンド社製の型番：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。

[0077] 封止材６として、シリコーン樹脂、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６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４に形成されたキヤリア輸送材料５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。

[0078] ＜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。

[0079] 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。

[0080] 次に、図３に示すように、透光性基板１の表面上に多孔質半導体層２ａを形成する工程を行なう。ここで、多孔質半導体層２ａ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。

[0081] 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、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、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、Ｔｉ-ｎａｎｏｘｉｄｅ、丁、Ｄ、Ｔ/ ＳＰ、Ｄ/ ＳＰ、Ｒ/ ＳＰ) を用いてもよい。

[0082] 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って多孔性半導体層２ａを透光性基板１の表面上に形成する。

[0083] 懸濁液を塗布する方法としては、たとえば、ドクタープレード法、スキージ法、スピンコート法、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。

[0084] 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。

[0085] また、複数層の多孔性半導体層２ａを形成する場合には、異なる半導体微

粒子の懸濁液を調製し、塗布、乾燥および焼成の少なくとも一方を行う工程を2回以上繰り返せばよい。

[0086] また、多孔性半導体層２ａを形成した後、半導体微粒子同士の電気的接続の向上、多孔性半導体層２ａ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、多孔性半導体層２ａ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、多孔性半導体層２ａの性能を向上させることができる。

[0087] その後、図3に示すように、多孔質半導体層２ａの少なくとも一部に集電電極3を形成する工程を行なう。ここで、集電電極3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。

[0088] 次に、図4に示すように、多孔質半導体層２ａに色素を吸着させることによって光電変換層2を形成する工程を行なう。ここで、多孔質半導体層２ａに色素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）に多孔質半導体層２ａ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２ａ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。

[0089] 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１Ｘ１０-5ｍｏｌ/Ｌ以上であることが好ましい。

[0090] 多孔質半導体層２ａ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２ａ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２ａ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2aに色素を効率よく吸着させることができる。

[0091] 多孔質半導体層2aへの色素の吸着は、集電電極3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3を形成した後に行なうことが好ましい。

[0092] また、多孔質半導体層2aに、多孔性半導体層2aに吸着するための吸着基の少なくとも1つと、色素の吸着を阻害するための阻害基の少なくとも1つとを含む有機化合物を吸着させる場合には、多孔質半導体層2aへの色素の吸着量を抑制する観点から、以下の (i) または (ii) のいずれかの方法により行なうことが好ましい。

[0093] (i) 多孔質半導体層2aが形成された透光性基板1を上記の有機化合物と色素とを含む溶液中に浸漬させる。

[0094] (ii) 多孔質半導体層2aが形成された透光性基板1を上記の有機化合物を含む溶液中に浸漬させた後に、多孔質半導体層2aが形成された透光性基板1を色素を含む溶液 (色素吸着用溶液)中に浸漬させる。

[0095] 多孔質半導体層2aへの色素の吸着量は、上述のように、5X10^{-5}mol/cm^{3}以下とされ、好ましくは3X10^{-5}mol/cm^{3}以下、より好ましくは2.2X10^{-5}mol/cm^{3}以下とされる。

[0096] また、多孔質半導体層2aへの色素の吸着量は、上述のように、好ましくは1.8X10^{-5}mol/cms以上とされ、より好ましくは2.1X10^{-5}mol/cms以上とされ、さらに好ましくは2.1X10^{-5}mol/c$_{m3}$以上とされる。

[0097] 次に、図5に示すように、対極導電層4上に触媒層8を形成した後に、対極導電層4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2の外周を取り囲むように封止材6で封止し、対極導電層4と透光性基板1とを封止材6で接合する。

[0098] その後、図1に示すように、透光性基板1と、対極導電層4との間の領域

にキヤリア輸送材料５を設置する工程を行なう。キヤリア輸送材料５を設置する工程は、たとえば、対極導電層４に設けられた孔からキャリア輸送材料５を封止材６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。

[0099] <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、多孔質半導体層２ａへの色素の吸着量が５Ｘ１０$^{-5}$ｍｏｌ/ｃｍ^{3}以下とされているため、ＴＣＯ基板を用いず、かつ色素の吸着量を抑えて低コストで製造することができるとともに、高い短絡電流密度を示す光電変換素子とすることができる。

実施例

[0100] 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１４００Ａを用いて測定した。

[0101] <実施例１>

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

[0102] 幅１ＯｍｍＸ長さ１Ｏｍｍのパターンを有するスクリーン版と、スクリーン印刷機（ニューロング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酸化チタンペースト（Ｓｏｌａｒｏηｉχ社製、商品名：Ｔｉ—Ｎａｎｏｘｉｄｅ Ｔ/ＳＰ）を塗布し、８０℃で３０分間予備乾燥した後、５００℃で３０分間空気中で焼成した。さらに同じ工程を繰り返すことによって、厚さ１１μｍの酸化チタン膜からなる多孔質膜を形成した。さらに、上記と同様の方法で市販の酸化チタンベースト（Ｓｏｌａｒｏｎｉｘ社製、商品名：Ｔｉ—Ｎａｎｏｘｉｄｅ Ｒ/ＳＰ）により、厚さ３μｍの酸化チタン膜からなる多孔質膜を形成し、合計１４μｍの厚さの２層の酸化チタン膜からなる多孔質半導体層を作製した。

[01 03] 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。

[01 04] 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、約６０℃で約５分間乾燥させることによつて多孔質半導体層に色素を吸着させることによつて光電変換層を形成した。このときの多孔質半導体層への色素の吸着量は、２．１Ｘ１０$^{-5}$ｍｏｌ／ｃｍ^{3}であった。なお、色素の吸着量は、色素を吸着させた多孔質半導体層を色素が溶解可能な溶液に浸漬することにより多孔質半導体層から色素を溶液中に脱着し、色素が溶出した溶液の吸光度と予め用意した検量線および溶液の体積から、溶液中に溶出した色素の物質量を計算することによって測定した。

[01 05] 色素吸着用溶液は、上記の式（ＩＩ）で表わされる色素（Ｓｏｌａｒｏｎｉｘ社製、商品名：Ｒｕｔｈｅｎｉｕｍ６２０　１Ｈ３ＴＢＡ）を濃度３Ｘ１０$^{-4}$ｍｏｌ／し　デオキシコール酸（東京化成社製）を濃度６Ｘ１０$^{-2}$ｍｏｌ／Ｌとなるように、体積比１：１のアセトニトリルとｔ—ブタノールの混合溶剤に溶解させて調製した。

[01 06] 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１μｍ）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℃に設定したオーブンで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 07] 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（スリーボンド社製、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 08] 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／し　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。

[0109] 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_{se} (mA/cm^2)、開放電圧V_{oe} (V)、FF、および変換効率E_{ff} (%) を測定した。その結果を表1に示す。

[0110] <実施例2>

以下の点以外は実施例1と同様にして、実施例2の光電変換素子 (色素吸着量:1.8X10^{-5}mol/cm^2) 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1に示す。

[0111] すなわち、多孔質半導体層が形成された透光性基板を120℃に加熱されたホットプレート上に設置し、3分経過後にテトラエトキシシラン (キシダ化学株式会社製) の4質量%エタノール溶液5μl (多孔質半導体層1cm^{3}あたり1ml相当) を多孔質半導体層上から塗布し、乾燥後、400℃で30分焼成して、多孔質半導体層に多孔質半導体層よりも色素の吸着量が少ないSiO_2からなる無機化合物を形成し、その後、色素吸着用溶液に浸漬させた。

[0112] <実施例3>

色素吸着用溶液のデオキシコール酸濃度を4.5X10^{-2}mol/L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 (色素吸着量:5X10^{-5}mol/cm^2) 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1に示す。

[0113] <実施例4>

色素吸着用溶液のデオキシコール酸濃度を5.5X10^{-2}mol/L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 (色素吸着量:

3 X 1 0 -5m o l / c ms) 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 1 に示す。

[0114] < 実施例 5 >

市販の酸化チタンペースト (Solaronix社製、商品名 :Ti_Nanoxide T/SP) により形成される膜の膜厚を 15μm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 (色素吸着量 :2.2X10-5mol/cms) 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 1 に示す。

[0115] < 実施例 6 >

以下の点以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 の光電変換素子 (色素吸着量 :1.9X10-5mol/cms) 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 1 に示す。

[01 16] すなわち、多孔質半導体層が形成された透光性基板をデオキシコール酸の濃度が 4 x 10-2mol/L となるように体積比 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した処理溶液に、室温で 2 時間浸漬した後、デオキシコール酸濃度が 3 x 10-2mol/L とした色素吸着用溶液に浸漬させた。

[0117] < 比較例 1 >

色素吸着用溶液のデオキシコール酸濃度を 4.5X10-2mol/L 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 (色素吸着量 :7.1X10-5mol/cms) 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 1 に示す。

[0118] < 比較例 2 >

色素吸着用溶液にデオキシコール酸を添加しなかっ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 (色素吸着量 :1X10-4mol/cm3) 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 1 に示す。

[0119]

[表 1]

	J_{sc} (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	E_{ff} (%)	色素吸着量 (mol/cm^3)
実施例1	15.78	0.689	0.684	7.44	2.1×10^{-5}
実施例2	15.62	0.672	0.679	7.13	1.8×10^{-5}
実施例3	15.17	0.683	0.681	7.06	5×10^{-5}
実施例4	15.38	0.686	0.680	7.17	3×10^{-5}
実施例5	16.28	0.670	0.675	7.36	2.2×10^{-5}
実施例6	15.43	0.690	0.681	7.25	1.9×10^{-5}
比較例1	14.47	0.673	0.680	6.62	7.1×10^{-5}
比較例2	13.29	0.652	0.669	5.80	1×10^{-4}

[01 20] 表１に示すように、多孔質半導体層への色素の吸着量が５Ｘ１０-5ｍｏｌ/ｃｍ3以下である実施例１～６の光電変換素子においては、比較例１～２の光電変換素子と比べて、色素の吸着量が少ないにも関わらず、高い短絡電流密度Ｊｓｃを示すことが確認された。

[01 21] 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

[01 22] 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

[01 23] １ 透光性基板、２ 光電変換層、２ａ 多孔質半導体層、３ 集電電極、４ 対極導電層、５ キャリア輸送材料、６ 封止材、８ 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（2）と、

前記光電変換層（2）の少なくとも一部に設けられた集電電極（3）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（5）と、

前記対極導電層（5）の前記透光性基板（1）側の表面に設けられた触媒層（8）と、

前記透光性基板（1）と前記触媒層（8）との間に設けられたキャリア輸送材料（5）と、を備え、

前記光電変換層（2）は、多孔質半導体層（2ａ）と、前記多孔質半導体層（2ａ）に吸着された色素とを含み、

前記多孔質半導体層（2ａ）への前記色素の吸着量が、５Ｘ１０$^{-5}$ｍｏｌ/ ｃｍ^{3}以下である、光電変換素子。

[請求項2] 前記光電変換層（2）に、前記多孔質半導体層（2ａ）に吸着可能な吸着基を少なくとも１つ有する有機化合物を含む、請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項3] 前記吸着基は、カルボキシル基、ヒドロキシル基、スルホ基、またはリン酸基のいずれかである、請求項２に記載の光電変換素子。

[請求項4] 前記光電変換層（2）に、前記多孔質半導体層（2ａ）よりも前記色素の吸着量が少ない無機化合物を含む、請求項１に記載の光電変換素子。

[請求項5] 前記無機化合物は、酸化ケィ素、酸化アルミニウム、および酸化マグネシゥムからなる群から選択された少なくとも１種である、請求項４に記載の光電変換素子。

[請求項6] 請求項２に記載の光電変換素子を製造する方法であって、

前記多孔質半導体層（2ａ）に前記色素を吸着させることによって

前記光電変換層（2）を形成する工程を含み、

前記光電変換層（2）を形成する工程は、前記多孔質半導体層（2ａ）を前記有機化合物と前記色素とを含む溶液中に浸漬させる工程を含む、光電変換素子の製造方法。

[請求項7] 請求項2に記載の光電変換素子を製造する方法であって、

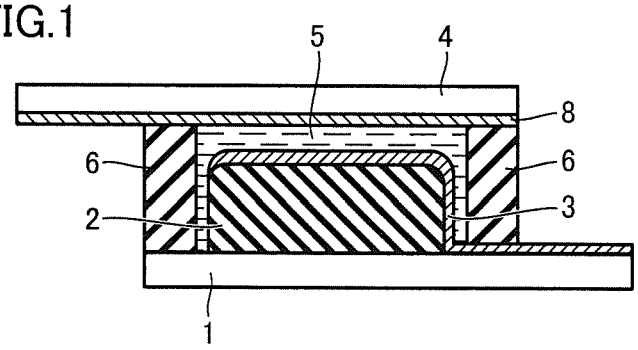
前記多孔質半導体層（2ａ）に前記色素を吸着させることによって前記光電変換層（2）を形成する工程を含み、

前記光電変換層（2）を形成する工程は、前記多孔質半導体層（2ａ）を前記有機化合物を含む溶液中に浸漬させる工程と、

前記有機化合物を含む溶液中に浸漬させる工程の後に、前記多孔質半導体層（2ａ）を前記色素を含む溶液中に浸漬させる工程と、を含む、光電変換素子の製造方法。

[図1]

FIG.1



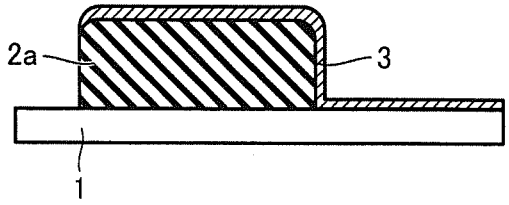
[図2]

FIG.2



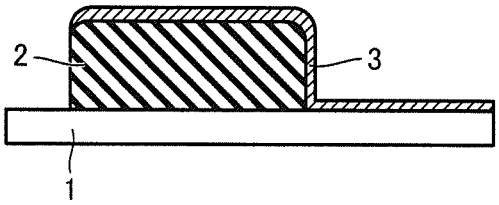
[図3]

FIG.3



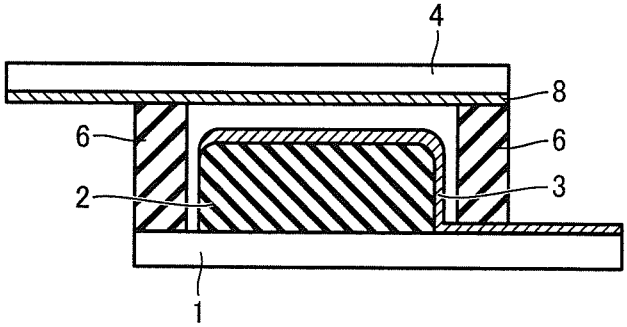
[図4]

FIG.4



[図5]

FIG.5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012 / 081900

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 1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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.
Y	JP 2011-060669 A (TDK Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), mode for carrying out the invention; examples (Family: none)	1-7
Y	JP 2011-108463 A (Nisshin Steel Co., Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), paragraph [0038]; fig. 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 2010-108855 A (JGC Catalysts and Chemicals Ltd.), 13 May 2010 (13.05.2010), paragraphs [0083] to [0085] (Family: none)	4, 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, exhibnion 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 tiie 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
25 December, 2012 (25.12.12)	15 January, 2013 (15.01.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT / JP2 012/ 081900

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-135184 A (Ube Industries, Ltd.), 17 June 2010 (17.06.2010), paragraphs [0173], [0174] (Family: none)	7

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2012/081900

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—2012年
日本国実用新案登録公報	1996—2012年
日本国登録実用新案公報	1994—2012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
Y	JP 2011-060669 A (TDK株式会社) 2011.03.24, 発明を実施するための形態の記載、及び、実施例の記載 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2011-108463 A (日新製鋼株式会社) 2011.06.02, 段落【0038】、図2 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2010-108855 A (日揮触媒化成株式会社) 2010.05.13, 段落【0083】－【0085】 (ファミリーなし)	4, 5

☑ 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	国際調査報告の発送日
25.12.2012	15.01.2013

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
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) 4X 3841
太田 一平
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
Y	JP 2010-135184 A (宇部興産株式会社) 2010. 06. 17, 段落 【0173】, 【0174】 (ファミリーなし)	7