

(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/129608 A1

- (51) 国際特許分類:
H01G 9/20 (2006.01) H01B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054972
- (22) 国際出願日: 2015 年 2 月 23 日(23.02.2015)
- (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 2014-036050 2014 年 2 月 26 日(26.02.2014) JP
- (71) 出願人: 住友大阪セメント株式会社(SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 八久保 鉄平(YAKUBO, Teppei); 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP). 高野 真悟(TAKANO, Shingo); 〒1028465 東京都千代田区六番町 6 番地 2 8 住友大阪セメント株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保(OHTANI, Tamotsu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, 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, KM, 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: PASTE FOR POROUS LIGHT REFLECTION INSULATING LAYER, POROUS LIGHT REFLECTION INSULATING LAYER, AND DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 多孔質光反射絶縁層用ペースト、多孔質光反射絶縁層、及び色素増感型太陽電池

(57) Abstract: A paste for a porous light reflection insulating layer contains particles (A) and particles (B) of a metallic oxide having a volume median diameter (D50) of 1-30 nm. The particles (A) are obtained by coating the surfaces of rutile-type titanium dioxide particles having a volume median diameter (D50) of 100-1000 nm with one or more coating materials selected from a silicon compound, a magnesium compound, an aluminum compound, a zirconium compound, and a calcium compound. The mass ratio of the particles (B) to the particles (A) [the particles (B)/the particles (A)] is 5/95-40/60.

(57) 要約: 体積中位径 (D50) が 100 nm 以上、1000 nm 以下であるルチル型酸化チタン粒子の表面を、ケイ素化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、及びカルシウム化合物から選ばれる 1 種以上の被覆材で被覆した粒子 (A) と、体積中位径 (D50) が 1 nm 以上、30 nm 以下である金属酸化物の粒子 (B) とを含有し、前記粒子 (A) に対する前記粒子 (B) の質量比 [粒子 (B) / 粒子 (A)] が、5 / 95 ~ 40 / 60 である多孔質光反射絶縁層用ペースト。



WO 2015/129608 A1

明 細 書

発明の名称：

多孔質光反射絶縁層用ペースト、多孔質光反射絶縁層、及び色素増感型太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、色素増感型太陽電池における多孔質光反射絶縁層の形成に用いる多孔質光反射絶縁層用ペースト、これを用いた多孔質光反射絶縁層及び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、地熱エネルギー、及び風力エネルギー等の持続可能なエネルギーを利用した発電システムに関する研究が行われており、これらの中でも色素増感型太陽電池は効率的な発電システムとして注目されている。

色素増感型太陽電池のモジュールとしては、例えば、酸化チタンや酸化亜鉛等の半導体微粒子を焼結して得られる多孔質半導体層（発電層）上に、多孔質光反射層、多孔質絶縁層、導電層（対向電極）を順次積層したものが特許文献 1 に開示されている。

前記多孔質光反射層は、多孔質半導体層を透過した入射光を多孔質半導体層に向けて反射させることにより光を有効に利用するための層であり、例えば特許文献 2 には、高屈折率材料である酸化チタン粒子を用いたものが開示されている。

前記多孔質絶縁層は多孔質半導体層（発電層）と導電層とを分離するためのスペーサーとして設けられるものであり、特許文献 2～4 には、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素等の絶縁性粒子や、ルチル型酸化チタン粒子を用いたものが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2003-142171号公報

特許文献2：特開2008-16351号公報

特許文献3：国際公開第2010/044445号

特許文献4：特開2004-127849号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献3のように多孔質光反射層及び多孔質絶縁層を個別に設けた場合、導電層（対向電極）と多孔質半導体層との層間隔が長くなるため電解質の拡散抵抗が大きくなり、光電変換効率が低下するという問題があった。

一方、前記問題を解消すべく特許文献4のように光反射性と絶縁性とを有するルチル型酸化チタン粒子を用いて、光反射性と絶縁性とを兼ね備える多孔質光反射絶縁層を形成した場合、材料の性質上、高温で焼結を行うことができないため多孔質光反射絶縁層と多孔質半導体層との密着性が低下する。そのため、多孔質光反射絶縁層が多孔質半導体層から剥がれやすくなり、結果として光電変換効率が低下するという問題があった。

[0005] 本発明は、上記問題を鑑みてなされたものであって、多孔質半導体層との密着性が高く、光電変換効率の向上に寄与する多孔質光反射絶縁層を形成することができる多孔質光反射絶縁層用ペースト、これを用いて形成した多孔質光反射絶縁層、及びこの多孔質光反射絶縁層を備えた色素増感型太陽電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、特定の粒径を有するルチル型酸化チタンに対してケイ素化合物やアルミニウム化合物等で表面処理を行った粒子と、特定の粒径を有する金属酸化物の粒子とを組み合わせると、多孔質半導体層との密着性が高く、光電変換効率の向上に寄与する多孔質光反射絶縁層を形成することができる多孔質光反射絶縁層用ペーストが得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0007] すなわち、本発明は以下を要旨とするものである。

[1] 体積中位径（D50）が100nm以上、1000nm以下であるルチル型酸化チタン粒子の表面を、ケイ素化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、及びカルシウム化合物から選ばれる1種以上の被覆材で被覆した粒子（A）と、体積中位径（D50）が1nm以上、30nm以下である金属酸化物の粒子（B）とを含有し、前記粒子（A）に対する前記粒子（B）の質量比〔粒子（B）／粒子（A）〕が、5／95～40／60である多孔質光反射絶縁層用ペースト。

[2] 前記粒子（A）における被覆材の被覆量が、1質量％以上、30質量％以下である、[1]に記載の多孔質光反射絶縁層用ペースト。

[3] 前記粒子（B）がアナターゼ型酸化チタン粒子である、[1]又は[2]に記載の多孔質光反射絶縁層用ペースト。

[4] [1]～[3]のいずれかに記載の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いて形成した多孔質光反射絶縁層。

[5] [4]に記載の多孔質光反射絶縁層を備えた色素増感型太陽電池。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、多孔質半導体層との密着性が高く、光電変換効率の向上に寄与する多孔質光反射絶縁層を形成することができる多孔質光反射絶縁層用ペースト、これを用いて形成した多孔質光反射絶縁層、及びこの多孔質光反射絶縁層を備えた色素増感型太陽電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の色素増感型太陽電池の一例を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0010] [多孔質光反射絶縁層用ペースト]

本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストは、体積中位径（D50）が100nm以上、1000nm以下であるルチル型酸化チタン粒子の表面を、ケイ素化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、及びカルシウム化合物から選ばれる1種以上の被覆材で被覆した粒子（

A) と、体積中位径 (D50) が 1 nm 以上、30 nm 以下である金属酸化物の粒子 (B) とを含有し、前記粒子 (A) に対する前記粒子 (B) の質量比 [粒子 (B) / 粒子 (A)] が、5 / 95 ~ 40 / 60 であるものである。

なお、本明細書において「体積中位径 (D50)」とは、体積分率で計算した累積体積頻度が粒径の小さい方から計算して 50% になる粒径をいう。その測定方法は実施例に記載の通りである。

なお、本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストを、例えば、レーザー回折型粒径測定機 (株式会社堀場製作所製、型番「LA-750」) で測定すると、体積中位径 (D50) が 1 nm 以上、30 nm 以下をピークとする分布と、体積中位径 (D50) が 100 nm 以上、1000 nm 以下をピークとする分布の、2つの山が観測される。

[0011] <粒子 (A)>

粒子 (A) は、体積中位径 (D50) が 100 nm 以上、1000 nm 以下であるルチル型酸化チタン粒子の表面を、ケイ素化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、及びカルシウム化合物から選ばれる 1 種以上の被覆材で被覆したものである。

[0012] [ルチル型酸化チタン粒子]

ルチル型酸化チタン粒子の体積中位径 (D50) は、100 nm 以上、1000 nm 以下である。体積中位径 (D50) が 100 nm 以上であると光を十分に反射させることが可能となり、また体積中位径 (D50) が 1000 nm 以下であると絶縁性が向上するため、多孔質半導体層から導電層への漏れ電流が抑制される。

ルチル型酸化チタン粒子の体積中位径 (D50) は、光反射性及び絶縁性を向上させる観点から、110 nm 以上、950 nm 以下が好ましく、150 nm 以上、920 nm 以下がより好ましく、150 nm 以上、900 nm 以下が更に好ましく、200 nm 以上、800 nm 以下がより更に好ましく、250 nm 以上、700 nm 以下が特に好ましい。

なお、ルチル型酸化チタン粒子の体積中位径（D50）と、被覆材で被覆された粒子（A）の体積中位径（D50）とは、ほぼ同一とみなすことができる。

[0013] ルチル型酸化チタン粒子の平均一次粒子径は、光反射性及び絶縁性を向上させる観点から、100nm以上、1000nm以下が好ましく、110nm以上、950nm以下が好ましく、150nm以上、920nm以下がより好ましく、150nm以上、900nm以下が更に好ましく、200nm以上、800nm以下がより更に好ましく、250nm以上、700nm以下が特に好ましい。

なお、ルチル型酸化チタン粒子の体積中位径（D50）と、ルチル型酸化チタン粒子の平均一次粒子径とは、ほぼ同一とみなすことができる。

本明細書において、ルチル型酸化チタン粒子の平均一次粒子径は、走査型電子顕微鏡で粒子の長径を100個測定して、それを平均した値である。

[0014] [被覆材]

前記ルチル型酸化チタン粒子を被覆するための被覆材としては、ケイ素化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、及びカルシウム化合物から選ばれる1種以上が挙げられる。なお、前記被覆材によりルチル型酸化チタンの表面処理を行うことにより多孔質半導体層（発電層）の光電変換効率が向上する理由は不明であるが、ルチル型酸化チタン粒子と粒子（B）とが直接接触しないことに起因していると推測される。

[0015] 前記被覆材の具体例としては、シリカ、マグネシア、アルミナ、ジルコニア、及びカルシアから選ばれる1種以上が挙げられる。

前記被覆材の中でも、ケイ素化合物、アルミニウム化合物が好ましく、ケイ素化合物及びアルミニウム化合物の併用がより好ましい。より具体的には、シリカ、アルミナが好ましく、シリカ及びアルミナの併用がより好ましい。

[0016] ルチル型酸化チタン粒子の表面を被覆材で被覆する方法としては、例えばルチル型酸化チタン粒子、ケイ酸ナトリウム溶液、アルミン酸ナトリウム溶

液及び水を含む分散液を攪拌し、この分散液を硫酸で中和した後、50℃以上、70℃以下で1時間以上、5時間以下加熱することにより被覆する方法が挙げられる。

本発明において、ルチル型酸化チタン粒子の表面に形成される被覆材の厚さとしては、ルチル型酸化チタン粒子と粒子（B）との接触を妨げる観点から、3nm以上、25nm以下が好ましく、5nm以上、20nm以下がより好ましく、8nm以上、15nm以下が更に好ましい。

なお、前記被覆材はルチル型酸化チタン粒子の表面全体に被覆されていることが好ましいが、部分的に被覆されていてもよい。

[0017] 〔被覆量〕

前記粒子（A）における被覆材の被覆量は、1質量%以上、30質量%以下が好ましく、1.5質量%以上、20質量%以下がより好ましく、5質量%以上、15質量%以下が更に好ましい。被覆材の被覆量が前記範囲内であると、光反射性と絶縁性とが高い水準で両立できるため多孔質半導体層（発電層）の光電変換効率が向上する。なお、被覆量は、粒子（A）の全量中に含まれる被覆材の割合を示す。被覆量は、粒子（A）の全量中に含まれる被覆材の質量を、粒子（A）の全質量で除することにより求めることができる。

なお、粒子と被覆材の質量は、ICP発光分析により測定された値を換算して求めることができる。

[0018] 〔粒子（A）の含有量〕

多孔質光反射絶縁層用ペースト中における前記粒子（A）の含有量は、光電変換効率を向上させる観点から、10質量%以上、40質量%以下が好ましく、15質量%以上、35質量%以下がより好ましく、20質量%以上、30質量%以下が更に好ましく、23質量%以上、30質量%以下がより更に好ましい。

[0019] <粒子（B）>

粒子（B）は、体積中位径（D50）が1nm以上、30nm以下である

金属酸化物の粒子である。

粒子（B）の体積中位径（D50）が、1 nm以上であると粒子同士が凝集しにくくなるため取り扱い性が向上する。また、体積中位径（D50）が30 nm以下であると粒子同士の間隔が狭くなるため、十分な絶縁性を確保することができる。

粒子（B）の体積中位径（D50）は、取り扱い性及び密着性の観点から、5 nm以上、28 nm以下が好ましく、10 nm以上、26 nm以下がより好ましく、12 nm以上、24 nm以下が更に好ましく、15 nm以上、22 nm以下がより更に好ましい。

なお、粒子（B）の平均一次粒子径は、1 nm以上、30 nm以下が好ましく、5 nm以上、28 nm以下がより好ましく、10 nm以上、26 nm以下が更に好ましく、12 nm以上、24 nm以下がより更に好ましく、15 nm以上、22 nm以下が特に好ましい。

なお、粒子（B）の体積中位径（D50）と、粒子（B）の平均一次粒子径とは、ほぼ同一とみなすことができる。

[0020] 粒子（B）としては、電子伝導性が低い金属酸化物粒子であれば特に制限はなく、例えばチタン、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、カルシウム、及びマグネシウムから選ばれる1種以上の酸化物、又はこれらの複合酸化物が挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、及びシリカから選ばれる1種以上がより好ましく、アナターゼ型の酸化チタンが更に好ましい。

なお、粒子（B）の表面を粒子（A）のように被覆材で被覆したものをを用いると多孔質半導体層との密着性が低下するため好ましくない。

[0021] <粒子（A）に対する粒子（B）の質量比>

多孔質光反射絶縁層用ペースト中の粒子（A）に対する粒子（B）の質量比〔粒子（B）／粒子（A）〕は、5／95～40／60である。質量比が前記範囲内であると、光反射性及び絶縁性が向上すると共に、多孔質半導体層との密着性が向上するため多孔質半導体層（発電層）の光電変換効率が向上する。

前記質量比〔粒子（Ｂ）／粒子（Ａ）〕は、光反射性、絶縁性及び多孔質半導体層の光電変換効率を向上させる観点から、 $7/93 \sim 38/62$ が好ましく、 $9/91 \sim 32/68$ がより好ましく、 $9/91 \sim 29/71$ が更に好ましく、 $9/91 \sim 25/75$ がより更に好ましい。

[0022] ＜任意成分＞

本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストは、粘度調整等の観点から、分散媒を用いることが好ましい。

分散媒に特に制限はないが、ヘキシレングリコール、プロピレングリコール等のジオール類、及びターピネオール等の高沸点有機分散媒を用いることが好ましい。

粒子（Ａ）及び粒子（Ｂ）の合計１００質量部に対する分散媒の量は、多孔質光反射絶縁層用ペーストの粘度の低下、及び印刷性の性能の低下を防ぐ観点から、１質量部以上、５００質量部以下が好ましく、５０質量部以上、２５０質量部以下がより好ましく、１５０質量部以上、２２０質量部以下が更に好ましい。

[0023] 本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストは、粘度や膜厚を調整する観点から、エチルセルロース等のセルロース系樹脂、アクリル系樹脂等を含有していてもよい。

更に、レベリング剤、キレート化剤、界面活性剤、チタンカップリング剤、及び増粘剤等の一般的に用いられる添加剤を適宜添加してもよい。

レベリング剤としては、水、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、及びグリセリン等が挙げられる。

キレート化剤としては、アセチルアセトン、ベンジルアセトン、及び酢酸等が挙げられる。

界面活性剤としては、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

増粘剤としては、メチルセルロース、エチルセルロース等が挙げられる。

[0024] 〔多孔質光反射絶縁層用ペーストの粘度〕

動的粘弾性試験装置を用い、温度２５℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で測定

した多孔質光反射絶縁層用ペーストの粘度は、 $10 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上、 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましい。

[0025] <多孔質光反射絶縁層用ペーストの製造方法>

多孔質光反射絶縁層用ペーストは、粒子（A）、粒子（B）、及び必要に応じて分散媒等の任意成分を適宜混合することにより製造することができる。

より具体的には、粒子（A）、粒子（B）、ヘキシレングリコール、ターピネオール等の高沸点有機分散媒、及びエチルセルロース等の増粘剤等を混合することにより得ることができる。

[0026] [多孔質光反射絶縁層]

本発明の多孔質光反射絶縁層は、本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いて形成したものである。

多孔質光反射絶縁層の厚さに特に制限はないが、絶縁効率の観点から、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $40 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $30 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下がより更に好ましく、 $5 \mu\text{m}$ 以上、 $10 \mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0027] 本発明において、多孔質光反射絶縁層の波長 550 nm の光の反射率は、光を効率的に多孔質半導体層に反射する観点から、 60% 以上が好ましく、 70% 以上がより好ましく、 75% 以上が更に好ましい。

多孔質光反射絶縁層の抵抗値は、絶縁層として使用する観点から、 $1 \text{ k}\Omega$ 以上が好ましく、 $100 \text{ k}\Omega$ 以上がより好ましく、 $10 \text{ M}\Omega$ 以上が更に好ましい。

[0028] 多孔質光反射絶縁層を走査型電子顕微鏡で観察すると、粒子（A）と粒子（B）とが混在している様子が観察される。すなわち、多孔質光反射絶縁層を観察すると平均一次粒子径が 100 nm 以上、 1000 nm 以下の大きい粒子（A）と、平均一次粒子径が 1 nm 以上、 70 nm 以下の小さい粒子（B）が観察される。なお、粒子（B）は焼成により粒成長して、ペーストで

使用した粒子径より大きくなる場合が多い。

[0029] <多孔質光反射絶縁層の製造方法>

本発明の多孔質光反射絶縁層の製造方法に特に制限はないが、例えば本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストを公知の方法で基板（例えば、多孔質半導体層（発電層）を形成した基板）上に塗布した後、焼成することにより製造することができる。

本発明の多孔質光反射絶縁層用ペーストを基板上に塗布する方法としては、スクリーン印刷法、インクジェット法等の方法が挙げられる。これらの中でも、厚膜化の容易性や製造コストを抑える観点から、スクリーン印刷法が好ましい。

焼成は、大気下又は不活性ガス雰囲気下、50℃以上、800℃以下、10秒以上、4時間以下で行うことが好ましい。焼成は、一定の温度で1回のみ行ってもよく、温度を変化させて2回以上行ってもよい。なお、多孔質光反射絶縁層用ペーストを塗布した後、乾燥させてから焼成することが好ましい。

[0030] [色素増感型太陽電池]

本発明の色素増感型太陽電池は、本発明の多孔質光反射絶縁層を備えるものであり、多孔質光反射絶縁層は多孔質半導体層と導電層（対向電極）との間に設けられるものである。

本発明の多孔質光反射絶縁層は、多孔質光反射層と多孔質絶縁層との両方の機能を兼ね備えるものであることから、多孔質光反射層と多孔質絶縁層とを個別に設けた場合と比較して多孔質半導体層と導電層（対向電極）との間隔を短くすることができるため、光電変換効率を向上させることができる。

[0031] 本発明の色素増感型太陽電池（直列モジュール型）の一例を図1に示す。本実施形態の色素増感型太陽電池10は、透明導電膜2を有する透明基板1と、この透明導電膜2と対向するように設けられた導電層（対向電極）5と、この透明導電膜2と導電層5との間に、透明導電膜2側から順に、多孔質半導体層7と、多孔質光反射絶縁層6とが設けられ、封止材3により電解質

4 がモジュール内に封止されている。導電層 5 は、隣接する透明導電膜 2 へ直接接触されている。なお、多孔質光反射絶縁層 6 と導電層 5 との間に、触媒層（図示せず）を設けてもよい。

[0032] 前記色素増感型太陽電池 10 を構成する多孔質半導体層 7 及び導電層 5 に制限はないが、具体的に以下の構成を採用することができる。

<多孔質半導体層>

多孔質半導体層 7 は半導体で構成され、その形態は粒子状、膜状等の形態を採用することができるが、膜状の形態であることが好ましい。多孔質半導体層 7 を構成する材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛等の公知の半導体粒子の 1 種以上を用いることができる。これらの中では、光電変換効率の点から酸化チタンが好ましく、アナターゼ型酸化チタンがより好ましい。

半導体粒子の粒径としては、平均一次粒子径が 1 nm 以上、500 nm 以下が好ましく 1 nm 以上、30 nm 以下がより好ましい。

[0033] 多孔質半導体層 7 を作製する方法に特に制限はないが、多孔質半導体層用のペーストを作製して基板上に塗布し、それを焼成することにより得ることができる。

多孔質半導体層用ペーストを得る方法は、多孔質光反射絶縁層ペーストを得る方法と同様に、半導体粒子と溶媒や増粘剤等とを適宜混合することにより得ることができる。

多孔質半導体層 7 を基板上に形成する方法としては、多孔質光反射絶縁層の製造方法と同様に、公知の方法を採用することができる。具体的には、スクリーン印刷法、インクジェット法等により基板上に半導体粒子を含有するペーストを塗布し、その後焼成する方法が挙げられる。

[0034] 多孔質半導体層 7 に対しては、光電変換効率を向上させるために、後述する色素をより多く吸着させることが必要である。このため、膜状の多孔質半導体層 7 は比表面積が大きいものが好ましく、例えば $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましい。なお、本明細書において示す比表面積は BET 吸着法により測定した値である。

多孔質半導体層 7 の乾燥及び焼成は、使用する基板や含有する半導体粒子の種類により、温度、時間、雰囲気等の条件を適宜調整して行うことができる。具体的な方法としては、大気下又は不活性ガス雰囲気下、50℃以上、800℃以下で10秒以上、4時間以下、焼成する方法が挙げられる。

[0035] (色素)

多孔質半導体層 7 に吸着させる光増感剤としての色素としては、多孔質半導体層 7 に色素を強固に吸着させる観点から、色素分子中にカルボン酸基、カルボン酸無水基、スルホン酸基等のインターロック基を有する色素が好ましい。なお、インターロック基とは、励起状態の色素と多孔質半導体層の伝導帯との間の電子移動を容易にする電氣的結合を提供する基をいう。

これらのインターロック基を含有する色素としては、例えば、ルテニウムビピリジン系色素、アゾ系色素、キノン系色素、キノンイミン系色素、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、ポリフィリン系色素、フタロシアニン系色素、インジゴ系色素、及びナフタロシアニン系色素から選ばれる1種以上が好ましい。

[0036] 色素を多孔質半導体層 7 に吸着させる方法としては、導電性基板（透明導電膜 2）上に多孔質半導体層 7 等が形成された積層体を、色素を溶解した溶液（色素吸着用溶液）に浸漬する方法が挙げられる。

色素を溶解させる溶媒としては、エタノール等のアルコール類、アセトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトニトリル等の窒素化合物類、クロロホルム等のハロゲン化脂肪族炭化水素、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン等の芳香族炭化水素、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、水等が挙げられる。これらの溶媒は2種類以上を混合して用いることもできる。

溶液中の色素濃度は、使用する色素及び溶媒の種類により適宜調整することができるが、吸着機能を向上させるために高濃度である方が好ましく、例えば、 $1 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 以上が好ましい。

[0037] <導電層>

導電層 5 は、電解質の酸化体を還元する能力と導電性とを有していれば、特に制限はないが、例えば Pt、C、Ni、Cr、ステンレス、フッ素ドーパ酸化スズ、及び ITO から選ばれる 1 種以上を含むものであることが好ましい。これらの中でも、導電層 5 として Pt を用いた場合には、触媒の機能も兼ねた触媒導電層となるためより好ましい。

[0038] <電解質（電解液）>

電解質 4 としては、例えばヨウ素系電解質、臭素系電解質、セレン系電解質、及び硫黄系電解質から選ばれる 1 種以上が挙げられる。

前記電解質 4 と、 I_2 、LiI、ジメチルプロピルイミダゾリウムヨージド等とを、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の有機溶媒に溶かした電解液を用いることが好ましい。

[0039] <色素増感型太陽電池の製造方法>

本発明の色素増感型太陽電池の製造方法に特に制限はなく、導電性基板、多孔質半導体層、多孔質反射絶縁層、及び導電層（対向電極）等の構成材料を適宜用いて、公知の方法で製造することができる。

なお、本発明の色素増感型太陽電池においては、本発明の多孔質光反射絶縁層を用いること以外は特に制限はなく、一般的な色素増感型太陽電池に使用される構成材料を適宜使用することができる。

実施例

[0040] 以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

なお、各粒子の体積中位径（D50）は、測定装置としてレーザー回折型粒径測定機（株式会社堀場製作所製、型番「LA-750」）を使用し、蒸留水中に分散させた各粒子を測定した。

[0041] [実施例 1]

（粒子（A-1）の作製：シリカ及びアルミナによる表面被覆を行った酸化チタン粒子の作製）

体積中位径（D50）が280nm（平均一次粒子径が280nm）であるルチル型酸化チタン粒子（住友大阪セメント株式会社製）、水、ケイ酸ナトリウム溶液、及びアルミン酸ナトリウム溶液を、ルチル型酸化チタン、シリカ、アルミナの質量比（ルチル型酸化チタン／シリカ／アルミナ）が90／2／8になるように混合し、100gの分散液を得た。次いで、この分散液を硫酸で中和して60℃で3時間加熱することにより、ルチル型酸化チタン粒子の表面をシリカ及びアルミナで被覆処理した。加熱後の溶液をろ過することにより粒子（A-1）を得た。

この粒子（A-1）を透過型電子顕微鏡（TEM：株式会社日立製作所製、型番「H-800」）で観察したところ、粒子の表面に厚さが10nmの被覆膜が形成されていた。

[0042] （多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製）

前記粒子（A-1）27質量部、体積中位径（D50）が20nm（平均一次粒子径が20nm）のアナターゼ型酸化チタン粒子〔粒子（B-1）：住友大阪セメント株式会社製〕3質量部、エチルセルロース10質量部、及びターピネオール60質量部を混合することにより、実施例1の多孔質光反射絶縁層用のペーストを100g作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度1s⁻¹の条件で粘度を測定したところ300mPa・sであった。

[0043] ＜色素増感型太陽電池の作製＞

（多孔質半導体層の作製）

平均一次粒子径が20nmのアナターゼ型酸化チタン粒子26質量部、エチルセルロース8質量部、及びターピネオール66質量部を混合し、多孔質半導体層形成用のペーストを100g作製した。

得られた多孔質半導体層形成用のペーストを、横19mm、縦15mmである透明導電膜付き基板であって左端から12.5mmの位置にある導電膜を縦方向に除去してスクライブラインを設けた基板の中心部分を中心として、焼成後に縦5mm、横5mm、膜厚7μmとなるようにスクリーン印刷し

、500℃で60分焼成した。

[0044] (多孔質光反射絶縁層の作製)

次いで、前記多孔質半導体層上に実施例1の多孔質光反射絶縁層用ペーストを、基板の中心部分を中心として、焼成後に縦7mm、横7mm、膜厚7μmとなるようにスクリーン印刷し、500℃で60分焼成して、多孔質光反射絶縁層を形成した。

[0045] (触媒導電層の作製)

多孔質光反射絶縁層を形成した基板の左端から7mm～14mm、下端から5mm～10mmの範囲に、縦5mm、横7mm、厚さ1μmとなるように白金を蒸着して触媒導電層(対向電極)を形成した。

次いで、この基板を0.3mMのRu金属色素(Black Dye色素、ダイソル社製)溶液中に24時間浸漬させることで、多孔質半導体層に色素を吸着させ、電極を得た。

[0046] (電解液の作製)

アセトニトリルに対して、支持電解質として1,2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムのヨウ素塩を0.6M、ヨウ化リチウムを0.1M、ヨウ素を0.05M、t-ブチルピリジンを0.5Mとなるように混合して電解液を作製した。

[0047] (色素増感型太陽電池の作製)

得られた電極を用いて、前記電解液を10mg注入し、かつ封止材で密封することにより図1に示した直列モジュール型の色素増感型太陽電池を作製した。

この色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

[0048] (光電変換効率の評価)

ソーラーシミュレーター(山下電装株式会社製)を用いて、実施例1の色素増感型太陽電池セルに擬似太陽光を照射し、電流電圧測定装置(山下電装株式会社製)にてI-V特性を測定することによって光電変換効率を求めた。

。その結果、光電変換効率は7.3%（短絡電流密度15.1（ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ））、開放電圧0.70（V）、フィルファクター0.69）であった。結果を表1に示す。

[0049] [実施例2]

（多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製）

粒子（A-1）を21質量部、粒子（B-1）を9質量部用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例2の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ350 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0050] 多孔質光反射絶縁層用ペーストとして実施例2の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は同様にして、実施例2の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、6.7%（短絡電流密度13.8（ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$ ））、開放電圧0.71（V）、フィルファクター0.68）であった。結果を表1に示す。

[0051] [実施例3]

（粒子（A-2）の作製：シリカ及びアルミナによる表面被覆を行った酸化チタン粒子の作製）

ルチル型酸化チタン、シリカ、アルミナの質量比（ルチル型酸化チタン／シリカ／アルミナ）を75／5／20としたこと以外は粒子（A-1）と同様にして粒子（A-2）を得た。

[0052] （多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製）

粒子（A）として粒子（A-2）を21質量部、粒子（B-1）を9質量部用いたこと以外は実施例1と同様にして実施例3の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度1 s^{-1} の条件で粘度を測定し

たところ $350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0053] (色素増感型太陽電池の作製)

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして実施例3の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、 6.2% (短絡電流密度 $12.7 (\text{A} \cdot \text{cm}^{-1})$ 、開放電圧 $0.71 (\text{V})$ 、フィルファクター 0.69) であった。結果を表1に示す。

[0054] [実施例4]

(粒子(A-3)の作製：シリカ及びアルミナによる表面被覆を行った酸化チタン粒子の作製)

ルチル型酸化チタン、シリカ、アルミナの質量比 (ルチル型酸化チタン／シリカ／アルミナ) を $98.5/0.3/1.2$ としたこと以外は粒子(A-1)と同様にして、粒子(A-3)を得た。

[0055] (多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製)

粒子(A)として粒子(A-3)を21質量部、粒子(B-1)を9質量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度 25°C 、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $350 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0056] (色素増感型太陽電池の作製)

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして実施例4の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例4の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、 7.0% (短絡電流密度 $15.4 (\text{A} \cdot \text{cm}^{-1})$ 、開放電圧 $0.66 (\text{V})$ 、フィルファクター $0.$

69)であった。結果を表1に示す。

[0057] [実施例5]

(粒子(A-4)の作製：シリカ及びアルミナによる表面被覆を行った酸化チタン粒子の作製)

ルチル型酸化チタンとして体積中位径(D50)が900nmのルチル型酸化チタン粒子(住友大阪セメント株式会社製)を用いたこと以外は粒子(A-1)と同様にして、粒子(A-4)を得た。

[0058] (多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製)

粒子(A)として粒子(A-4)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $250\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0059] (色素増感型太陽電池の作製)

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして実施例5の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例5の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、7.5%(短絡電流密度 $16.2\text{ (A}\cdot\text{cm}^{-1})$ 、開放電圧0.70(V)、フィルファクター0.66)であった。結果を表1に示す。

[0060] [実施例6]

(粒子(A-5)の作製：シリカ及びアルミナによる表面被覆を行った酸化チタン粒子の作製)

ルチル型酸化チタン粒子として体積中位径(D50)が110nmのルチル型酸化チタン粒子(住友大阪セメント株式会社製)を用いたこと以外は粒子(A-1)と同様にして、粒子(A-5)を得た。

[0061] (多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製)

粒子(A)として粒子(A-5)を用いたこと以外は実施例1と同様にし

て、実施例6の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0062] (色素増感型太陽電池の作製)

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして実施例6の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は同様にして、実施例6の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、6.4% (短絡電流密度 $13.1\text{ (A}\cdot\text{cm}^{-1})$ 、開放電圧0.70 (V)、フィルファクター0.70) であった。結果を表1に示す。

[0063] [実施例7]

(粒子(A-6)の作製：シリカによる表面被覆を行った酸化チタン粒子の作製)

ルチル型酸化チタン、シリカの質量比 (ルチル型酸化チタン／シリカ) が90／10となるように混合したこと以外は粒子(A-1)と同様にして、粒子(A-6)を得た。

[0064] (多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製)

粒子(A)として粒子(A-6)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例7の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0065] (色素増感型太陽電池の作製)

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして実施例7の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例7の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、7.2% (短絡電流密度

15.0 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$)、開放電圧0.70 (V)、フィルファクター0.69)であった。結果を表1に示す。

[0066] [比較例1]

(多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製)

粒子(A)、粒子(B)として粒子(A-1)を29.1質量部、粒子(B-1)を0.9質量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0067] 多孔質光反射絶縁層用ペーストとして比較例1の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は同様にして、色素増感型太陽電池を作製しようとしたが、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層との密着性が悪く、多孔質光反射絶縁層が剥落し、色素増感型太陽電池を作製することができなかった。結果を表1に示す。

[0068] [比較例2]

(多孔質光反射絶縁層用ペーストの作製)

粒子(A)、粒子(B)として粒子(A-1)を6質量部、粒子(B-1)を24質量部用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。

[0069] (色素増感型太陽電池の作製)

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして比較例2の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例2の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、4.5% (短絡電流密度12.0 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-1}$)、開放電圧0.60 (V)、フィルファクター0.

62)であった。結果を表1に示す。

[0070] [比較例3]

粒子(A)として体積中位径(D50)が280nmのルチル型酸化チタン粒子(住友大阪セメント株式会社製)を用いたこと、すなわちシリカ及びアルミナで表面被覆されていないルチル型酸化チタン粒子を用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例3の多孔質光反射絶縁層用ペーストを作製した。この多孔質光反射絶縁層用ペーストについて、動的粘弾性試験装置を用い、温度25℃、せん断速度 1 s^{-1} の条件で粘度を測定したところ $300\text{ mPa}\cdot\text{s}$ であった。

[0071] 多孔質光反射絶縁層用ペーストとして比較例3の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例3の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、4.7%(短絡電流密度 $15.5\text{ (A}\cdot\text{cm}^{-1})$ 、開放電圧0.58(V)、フィルファクター0.52)であった。結果を表1に示す。

[0072] [比較例4]

多孔質光反射絶縁層用ペーストとして比較例3の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用い、かつ、多孔質光反射絶縁層と触媒導電層との間に、平均一次粒子径が50nmのジルコニア粒子を含有するペーストを、基板の中心部分を中心として、縦7mm、横7mm、厚さ7 μm となるようにスクリーン印刷機で塗布し、多孔質絶縁層を余分に形成したこと以外は実施例1と同様にして、比較例4の色素増感型太陽電池を作製した。色素増感型太陽電池を作製している間、多孔質半導体層と多孔質光反射絶縁層の膜剥がれは起こらず、密着性は良好であった。

実施例1と同様に光電変換効率を測定した結果、5.5%(短絡電流密度 $15.4\text{ (A}\cdot\text{cm}^{-1})$ 、開放電圧0.63(V)、フィルファクター0.57)であった。結果を表1に示す。

[0073] [表1]

表 1	多孔質光反射絶縁層用ペーストの組成	粒子 (A)	粒子 (B)	実施例							比較例			
				1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
	ルチル型酸化チタン粒子の体積中位径 (D50) (nm)			280	280	280	280	900	110	280	280	280	280	280
	被覆材			シリカ及びアルミナ							シリカ及びアルミナ			
	被覆量(質量%)			10	10	25	1.5	10	10	10	10	10	0	0
	粒子 (A) の配合量(質量部)			27	21	21	21	27	27	27	29.1	6	27	27
	金属酸化物粒子の体積中位径 (D50) (nm)			20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	粒子 (B) の配合量(質量部)			3	9	9	9	3	3	3	0.9	24	3	3
	質量比[粒子 (B) / 粒子 (A)]			10/90	30/70	30/70	30/70	10/90	10/90	10/90	3/97	80/20	10/90	10/90
	任意成分	エチルセルロース(質量部)		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		ターピネオール(質量部)		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	光電変換効率(%)			7.3	6.7	6.2	7.0	7.5	6.4	7.2	—	4.5	4.7	5.5
	膜剥れの有無			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	有り	なし	なし	なし

[0074] [多孔質反射絶縁層の反射性評価]

実施例 1 ～ 7、及び比較例 2 ～ 4 の多孔質反射絶縁層用ペーストを、それぞれスクリーン印刷法により焼成膜厚が 10 μ m となるように透明導電性基

板（日本板硝子株式会社製）上に形成し、500℃で60分焼成することにより、多孔質光反射絶縁層付き基板を得た。

得られた基板の波長550nmにおける光の反射率を測定したところ、実施例1～7と比較例3、4のペーストを用いた場合の光の反射率は80%であった。これに対して、比較例2の粒子（B）の含有量が多いペーストを用いた場合の光の反射率は60%と低く、十分な光反射性が得られないことが確認できた。

[0075] 本発明によれば、多孔質半導体層との密着性が高く、光電変換効率の向上に寄与する多孔質光反射絶縁層、及びこれを形成することができる多孔質光反射絶縁層用ペーストが得られる。

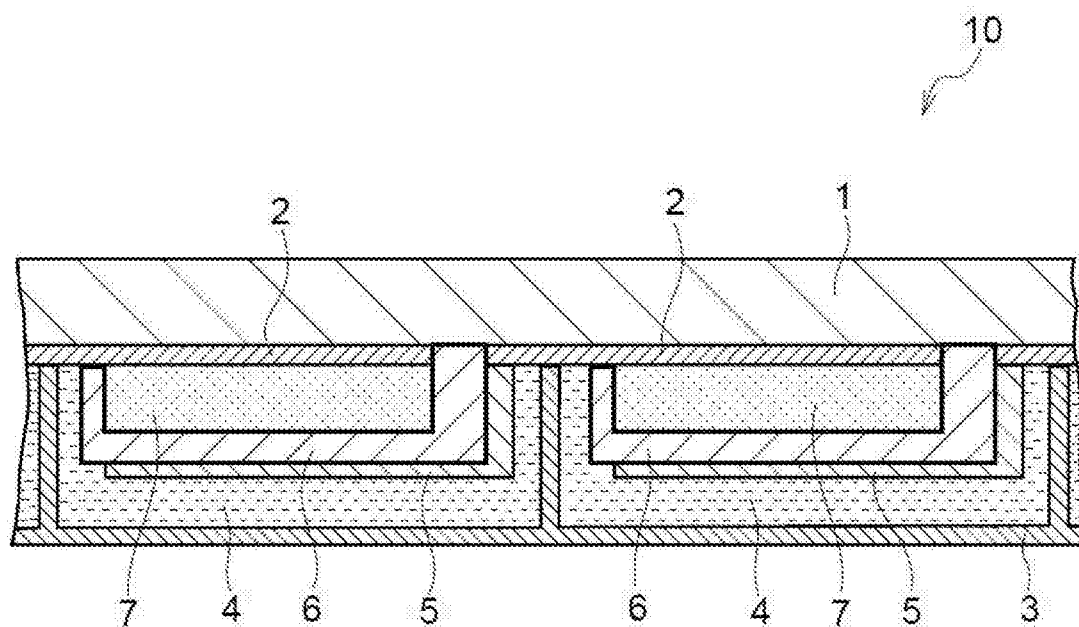
符号の説明

- [0076]
- | | |
|----|-----------|
| 1 | 透明基板 |
| 2 | 透明導電膜 |
| 3 | 封止材 |
| 4 | 電解質 |
| 5 | 導電層（対向電極） |
| 6 | 多孔質光反射絶縁層 |
| 7 | 多孔質半導体層 |
| 10 | 色素増感型太陽電池 |

請求の範囲

- [請求項1] 体積中位径（ D_{50} ）が100nm以上、1000nm以下であるルチル型酸化チタン粒子の表面を、ケイ素化合物、マグネシウム化合物、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、及びカルシウム化合物から選ばれる1種以上の被覆材で被覆した粒子（A）と、体積中位径（ D_{50} ）が1nm以上、30nm以下である金属酸化物の粒子（B）とを含有し、前記粒子（A）に対する前記粒子（B）の質量比〔粒子（B）／粒子（A）〕が、5／95～40／60である多孔質光反射絶縁層用ペースト。
- [請求項2] 前記粒子（A）における被覆材の被覆量が、1質量％以上、30質量％以下である、請求項1に記載の多孔質光反射絶縁層用ペースト。
- [請求項3] 前記粒子（B）がアナターゼ型酸化チタン粒子である、請求項1又は2に記載の多孔質光反射絶縁層用ペースト。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれかに記載の多孔質光反射絶縁層用ペーストを用いて形成した多孔質光反射絶縁層。
- [請求項5] 請求項4に記載の多孔質光反射絶縁層を備えた色素増感型太陽電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01G9/20(2006.01)i, H01B3/00(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)

H01G9/20, H01B3/00

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	WO 2012/070531 A1 (Sharp Corp.), 31 May 2012 (31.05.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2007-35594 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2008-192603 A (Sony Deutschland GmbH), 21 August 2008 (21.08.2008), entire text; all drawings & US 2008/0245410 A1 & EP 1936644 A2 & CN 101241940 A & AU 2007254620 A	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

"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

"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
19 May 2015 (19.05.15)

Date of mailing of the international search report
26 May 2015 (26.05.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/054972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X P, A	WO 2014/030686 A1 (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 27 February 2014 (27.02.2014), claims; examples 1, 2, 3; table 1 & AU 2013306745 A	1, 4, 5 2, 3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01G9/20(2006.01)i, H01B3/00(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. H01G9/20, H01B3/00

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 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	WO 2012/070531 A1（シャープ株式会社）2012.05.31, 全文、全図（ファミリーなし）	1-5
A	JP 2007-35594 A（触媒化成工業株式会社）2007.02.08, 全文、全図（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

1 9 . 0 5 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 5 . 2 0 1 5

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）

井原 純

4 X

9 3 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2008-192603 A (ソニー ドイチュラント ゲゼルシャフト ミ ット ベシユレンクテル ハフツング) 2008. 08. 21, 全文, 全図 & US 2008/0245410 A1 & EP 1936644 A2 & CN 101241940 A & AU 2007254620 A	1-5
P, X P, A	WO 2014/030686 A1 (住友大阪セメント株式会社) 2014. 02. 27, 請求の範囲, 実施例 1, 2, 3, 表 1 & AU 2013306745 A	1, 4, 5 2, 3