



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0091883
(43) 공개일자 2010년08월19일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) Int. Cl.
<i>H01L 31/042</i> (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2009-7016713</p> <p>(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년12월09일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2009년08월11일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2008/072340</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2009/075267
국제공개일자 2009년06월18일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2007-320261 2007년12월12일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
소니 주식회사
일본국 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1</p> <p>(72) 발명자
모로오카 마사히로
일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
가부시끼 가이샤 내
오리하시 마사끼
일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
가부시끼 가이샤 내
다카다 하루미
일본 1080075 도쿄도 미나토쿠 코난 1-7-1 소니
가부시끼 가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
장수길, 이중희, 박충범</p> |
|---|---|

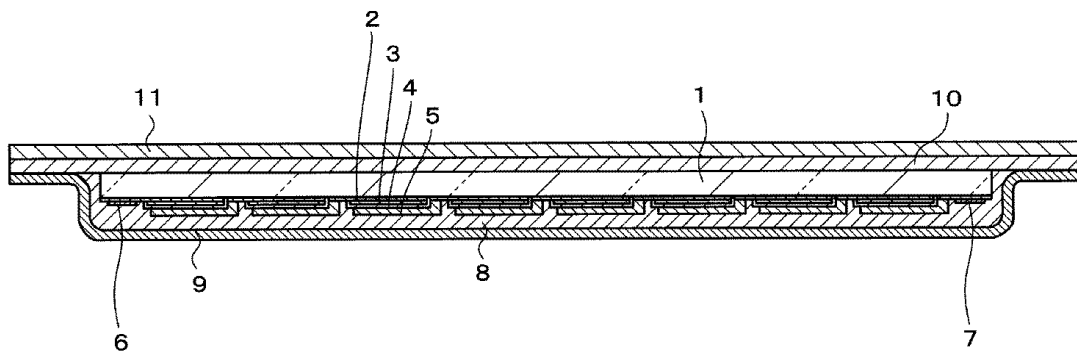
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법 및 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법 및 전자 기기

(57) 요약

본 발명은 경량 또한 박형이고 플렉시블하게 구성할 수 있으며, 게다가 높은 발전 효율을 얻을 수 있는 색소 증감 태양 전지 모듈 등의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법을 제공하기 위한 것으로, 지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서, 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판(1)을 사용하며, 또한, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 박막 글래스 기판(1)의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름(9, 11)을 접착한다. 박막 글래스 기판(1) 상에 형성한 투명 도전층(2) 상에 색소 증감 반도체층(3), 다공질 절연층(4) 및 대극(5)을 순차적으로 적층해서 색소 증감 광전 변환 소자를 구성한다. 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)에 전해질을 함침시킨다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈로서,
 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 보호 필름에 의해 상기 박막 글래스 기판의 끝면의 적어도 일부가 덮여져 있는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 3

제2항에 있어서,
 상기 보호 필름에 의해 상기 박막 글래스 기판의 적어도 1면 이상의 끝면이 덮여져 있는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 4

제3항에 있어서,
 상기 박막 글래스 기판 상의 복수의 영역에 각각 투명 도전층을 갖고, 상기 투명 도전층 상에 색소 증감 반도체층, 다공질 절연층 및 대극이 순차적으로 적층되어 상기 색소 증감 광전 변환 소자가 구성되고, 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 상기 색소 증감 광전 변환 소자측의 면에 상기 보호 필름이 접착되어 상기 색소 증감 광전 변환 소자가 상기 보호 필름에 의해 덮여져 있는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 5

제4항에 있어서,
 서로 인접하는 2개의 상기 색소 증감 광전 변환 소자 사이의 부분에서, 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 상기 투명 도전층과 다른 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 상기 대극이 서로 전기적으로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 6

제5항에 있어서,
 적어도 상기 색소 증감 반도체층 및 상기 다공질 절연층에 전해질이 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 전해질이, 이소시아네이트기를 적어도 1개 이상 갖는 화합물을 포함하는 전해질 조성물로 이루어지는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 8

제4항에 있어서,
 상기 대극은 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 상기 다공질 절연층측의 한쪽 면에 촉매층을 갖는 것 또는, 촉매층을 갖는 재료로 이루어지는 박으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈.

청구항 9

지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법으로서,
 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판을 사용하고, 이 박막 글래스 기판 상에 상기 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 형성해서 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 형성하는 공정과,
 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름을 접착하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법.

청구항 10

색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 사용한 전자 기기로서,
 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈이,
 지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈이고,
 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 전자 기기.

청구항 11

지지 기재 상에 복수의 광전 변환 소자를 갖는 광전 변환 소자 모듈로서,
 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 광전 변환 소자 모듈.

청구항 12

지지 기재 상에 복수의 광전 변환 소자를 갖는 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법으로서,
 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판을 사용하고, 이 박막 글래스 기판 상에 상기 복수의 광전 변환 소자를 형성해서 상기 광전 변환 소자 모듈을 형성하는 공정과,
 상기 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름을 접착하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법.

청구항 13

광전 변환 소자 모듈을 사용한 전자 기기로서,
 상기 광전 변환 소자 모듈이,
 지지 기재 상에 복수의 광전 변환 소자를 갖는 광전 변환 소자 모듈이고,
 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 전자 기기.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법 및 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법 및 전자 기기에 관한 것으로, 예를 들어, 색소를 담지한 반도체 미립자로 이루어지는 색소 증감 반도체층을 사용한 색소 증감 태양 전지 모듈 및 각종 전자 기기에 적용하기에 적합한 것이다.

배경기술

[0002] 에너지원으로서 석탄이나 석유 등의 화석 연료를 사용하는 경우, 그 결과 발생하는 이산화탄소 때문에, 지구의

온난화를 초래한다고 한다. 또한, 원자력 에너지를 사용하는 경우에는, 방사선에 의한 오염의 위험성이 수반된다. 환경 문제가 세간에 오르내리고 있는 현재, 이들 에너지에 의존해 가는 것은 대단히 문제가 많다.

[0003] 한편, 태양광을 전기 에너지로 변환하는 광전 변환 소자인 태양 전지는 태양광을 에너지원으로 하고 있기 때문에, 지구 환경에 대한 영향이 매우 적어, 한층 더 보급이 기대되고 있다.

[0004] 태양 전지의 재료로서는 여러 가지의 것이 있지만, 실리콘을 사용한 것이 다수 시판되고 있으며, 이들은 크게 구별해서 단결정 또는 다결정의 실리콘을 사용한 결정 실리콘계 태양 전지와, 비정질(아몰퍼스) 실리콘계 태양 전지로 나눌 수 있다. 종래, 태양 전지에는, 단결정 또는 다결정의 실리콘, 즉 결정 실리콘이 많이 사용되어 왔다.

[0005] 그러나, 결정 실리콘계 태양 전지에서는, 광(태양) 에너지를 전기 에너지로 변환하는 성능을 나타내는 광전 변환 효율이 아몰퍼스 실리콘계 태양 전지에 비해서 높지만, 결정 성장에 많은 에너지와 시간을 필요로 하기 때문에 생산성이 낮아, 코스트면에서 불리하였다.

[0006] 또한, 아몰퍼스 실리콘계 태양 전지는, 결정 실리콘계 태양 전지와 비교해서 광 흡수성이 높고, 기관의 선택 범위가 넓고, 대면적화가 용이하다는 등의 특징이 있지만, 광전 변환 효율이 결정 실리콘계 태양 전지보다 낮다. 또한, 아몰퍼스 실리콘계 태양 전지는, 생산성은 결정 실리콘계 태양 전지에 비해서 높지만, 결정 실리콘계 태양 전지와 마찬가지로 제조에 진공 프로세스가 필요하여, 설비면에서의 부담은 아직도 크다.

[0007] 한편, 태양 전지의 한층 더한 저코스트화를 위해서, 실리콘계 재료 대신에 유기 재료를 사용한 태양 전지가 많이 연구되어 왔다. 그러나, 이 태양 전지의 광전 변환 효율은 1% 이하로 매우 낮고, 내구성에도 문제가 있었다.

[0008] 이러한 가운데에서, 색소에 의해 증감된 반도체 미립자를 사용한 저렴한 태양 전지가 보고되었다(Nature, 353, p.737-740, 1991 참조.). 이 태양 전지는, 증감 색소에 루테늄 착체를 사용해서 분광 증감한 산화 티탄 다공질 박막을 광전극으로 하는 습식 태양 전지, 즉 전기 화학 광전지이다. 이 색소 증감 태양 전지의 이점은, 저렴한 산화 티탄을 사용할 수 있고, 증감 색소의 광 흡수가 800nm까지의 폭넓은 가시광 파장 영역에 걸쳐 있는 것, 광전 변환의 양자 효율이 높고, 높은 에너지 변환 효율을 실현할 수 있는 것이다. 또한, 제조에 진공 프로세스가 필요없기 때문에, 대형의 설비 등도 필요없다. 또한, 이 색소 증감 태양 전지는 「시쓰루」, 「플렉시블」, 「컬러플」 등, 종래의 실리콘계 태양 전지에는 없는 의장성(意匠性)을 갖기 때문에, 세계적으로 주목받게 되어 왔다.

[0009] 최근, 색소 증감 태양 전지 모듈을 개발하는 움직임이 활발해지고 있다. 이 색소 증감 태양 전지 모듈 중에서도 특히, 지지 기재로서 플라스틱 기관을 사용한 플렉시블 태양 전지 모듈의 개발이 활발하게 행하여지고 있다. 그러나, 일반적인 색소 증감 태양 전지 모듈의 제조 공정에서는, 색소 증감 반도체층에 사용되는 다공질 반도체층의 형성을 위한 소성 처리가 필요하지만, 상술한 바와 같이 지지 기재로서 플라스틱 기관을 사용하는 경우에는, 플라스틱 기관의 내열 온도(글래스 전이 온도)의 관계에서, 소성 시의 가열 온도를 150℃ 정도까지밖에 올릴 수 없다. 이 때문에, 얻어지는 다공질 반도체층의 결정성이나 입자간의 결합 상태가 나쁘고, 그러한 상태에서는 전자 전도성이 낮기 때문에, 플라스틱 기관을 사용한 색소 증감 태양 전지 모듈의 발전 효율은 글래스 기관을 사용한 것에 대하여 절반 정도 이하로 낮아지게 되는 것이 현상이었다.

[0010] 그래서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 경량이고 또한 박형이고 플렉시블하게 구성할 수 있으며, 게다가 높은 발전 효율을 얻을 수 있는 색소 증감 태양 전지 모듈 등의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법 및 상기한 우수한 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 사용한 전자 기기를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 보다 일반적으로는, 경량이고 또한 박형이고 플렉시블하게 구성할 수 있으며, 게다가 높은 발전 효율을 얻을 수 있는, 색소 증감 태양 전지 모듈이나 실리콘계 태양 전지 모듈 등을 포함하는 각종 태양 전지 모듈 등의 광전 변환 소자 모듈 및 그 제조 방법 및 상기한 우수한 광전 변환 소자 모듈을 사용한 전자 기기를 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해서, 제1 발명은, 지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈로서,

[0013] 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기관이 사용되며, 또한, 상기 색소 증감 광전 변환 소자

모듈 중 적어도 한 쪽의 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0014] 이 제1 발명에서는, 지지 기재로서 박막 글래스 기판을 이용하고 있음으로써, 색소 증감 반도체층에 사용하는 다공질 반도체층의 형성 시에 예를 들어 500°C 정도의 높은 온도에서 소성 처리를 행하는 것이 가능하게 되기 때문에, 다공질 반도체층의 결정성이나 입자의 결합 상태가 양호하게 되고, 높은 전자 전도성을 얻을 수 있기 때문에, 높은 발전 효율을 얻을 수 있다. 또한, 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판은, 플라스틱 기판과 마찬가지로, 용이하게 구부릴 수 있어 플렉시블할 뿐만 아니라, 경량이다. 박막 글래스 기판은, 두께가 작을수록 구부러지기 쉬워져 경량화로도 연결되지만, 두께가 지나치게 작아지면 기계적 강도가 지나치게 저하하기 때문에, 이들의 관점으로부터 바람직한 두께가 존재하며, 구체적으로는, 0.01~0.2mm가 바람직하다. 이 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판은, 보다 두꺼운 글래스 기판을 연마에 의해 얇게 함으로써 제작해도 되고, 처음부터 이 두께로 제작된 박막 글래스 기판을 이용해도 된다. 이 박막 글래스 기판의 재질은 특별히 제한되지 않고, 종래 공지된 각종의 것을 사용할 수 있으며, 이들 중으로부터 적절하게 선택된다. 이 박막 글래스 기판은, 필요에 따라서, 강화 유리화함으로써 기계적 강도를 늘리는 것도 가능하다.

[0015] 한편, 두께가 0.2mm 이하로 얇은 박막 글래스 기판은, 표면이나 끝면(端面)에 미소한 크랙이나 흠집 등이 존재하면, 용이하게 균열이 발생하는 경우가 있다. 즉, 박막 글래스 기판의 기계적 강도는, 이 박막 글래스 기판의 표면이나 끝면의 평활성에 의존하고 있다고 해도 과언이 아니다. 그래서, 박막 글래스 기판의 균열을 방지하고, 나아가서는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 파괴를 방지하기 위해서, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면, 바람직하게는 양면에 이 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름을 접착하고 있다. 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면의 전면을 이 보호 필름에 의해 덮음으로써, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 구부러짐에 대한 기계적 강도의 대폭적인 향상을 도모할 수 있어, 박막 글래스 기판의 균열을 비약적으로 감소시키는 것이 가능하게 되고, 나아가서는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 파괴를 방지하는 것이 가능하게 된다. 구부러짐에 대한 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 기계적 강도의 한층 더한 향상을 도모하기 위해, 이 보호 필름에 의해 박막 글래스 기판의 끝면의 적어도 일부, 적합하게는 가능한 한 많은 부분을 덮는 것이 바람직하다. 이 때문에, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 한쪽 면에만 보호 필름을 접착하는 경우에는, 이 보호 필름을 되접거나 해서 박막 글래스 기판의 끝면을 덮는 것이 바람직하며, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 양면에 보호 필름을 접착하는 경우에는, 이들 보호 필름끼리를 박막 글래스 기판으로부터 밀려나온 부분에서 접합하고, 박막 글래스 기판의 끝면을 덮는 것이 바람직하다. 박막 글래스 기판의 끝면의 보호는 이 박막 글래스 기판의 외주 전체에 대하여 행하는 것이 바람직하지만, 박막 글래스 기판이 다각형이고, 구부러지는 변이 1변 이상 결정되어 있는 경우에는, 적어도 이 1변 이상의 끝면을 덮도록 하는 것이 바람직하다. 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 광 입사측의 면에 접착하는 보호 필름 및 접착제로서는 투명한 것을 사용한다.

[0016] 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서는, 전형적으로는, 박막 글래스 기판상의 복수의 영역에 각각 투명 도전층을 갖고, 이 투명 도전층 상에 색소 증감 반도체층, 다공질 절연층 및 대극이 순차적으로 적층되어 색소 증감 광전 변환 소자가 구성되고, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 색소 증감 광전 변환 소자측의 면에 보호 필름이 접착되어 색소 증감 광전 변환 소자가 이 보호 필름에 의해 덮여져 있다. 박막 글래스 기판 상의 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 서로 전기적으로 직렬로 접속하는 경우에는, 서로 인접하는 2개의 색소 증감 광전 변환 소자 사이의 부분에서, 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 도전층과 다른 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 대극을 서로 전기적으로 접속한다. 적어도 색소 증감 반도체층 및 다공질 절연층, 전형적으로는, 색소 증감 반도체층 및 다공질 절연층 외에 대극에도 전해질이 함침된다. 박막 글래스 기판 상의 복수의 영역에 형성하는 투명 도전층은, 색소 증감 반도체층, 다공질 절연층 및 대극을 적층하기 전에 패터닝해도 되고, 이들 색소 증감 반도체층, 다공질 절연층 및 대극을 적층한 후에 패터닝해도 된다. 이 패터닝은, 종래 공지의 각종 에칭법, 레이저 스크라이브, 물리적인 연마 가공 등에 의해 행할 수 있다.

[0017] 박막 글래스 기판 상에 형성하는 투명 도전층의 표면 저항(시트 저항)은, 낮을수록 바람직하다. 구체적으로는, 투명 도전층의 표면저항은 500Ω/□ 이하가 바람직하고, 100Ω/□가 더욱 바람직하다. 이 투명 도전층의 재료로서는 공지의 것을 사용 가능하며, 구체적으로는, 인듐-주석 복합 산화물(ITO), 불소 도프 SnO₂(FTO), 안티몬 도프 SnO₂(ATO), SnO₂, ZnO, 인듐-아연 복합 산화물(IZO) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니며, 또한, 이들을 2종류 이상 조합해서 사용할 수도 있다. 또한, 이 박막 글래스 기판 상에 투명 도전층을 형성한 투명 도전성 기판의 표면 저항을 저감하여, 집전 효율을 향상시킬 목적으로, 이 박막 글래스 기판 상에 도전성이 높은 금속 등이나 카본 등의 도전 재료로 이루어지는 배선을 별도 설치해도 된다. 이 배선에 사용하는 도전 재

료에 특별히 제한은 없지만, 내식성, 내산화성이 높고, 도전 재료 자체의 누설 전류가 낮은 것이 바람직하다.

[0018] 색소 증감 반도체층은, 전형적으로는, 색소를 담지한 반도체 미립자로 이루어지는 다공질 반도체층이다. 반도체 미립자의 재료로서는, 실리콘으로 대표되는 원소 반도체 이외에, 각종 화합물 반도체, 페로브스카이트 구조를 갖는 화합물 등을 사용할 수 있다. 이들 반도체는, 광 여기 하에서 전도대 전자가 캐리어로 되고, 애노드 전류를 부여하는 n형 반도체인 것이 바람직하다. 이들 반도체는, 구체적으로 예시하면, TiO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , $TiSrO_3$, SnO_2 등이며, 이들 중에서도 아나타제형의 TiO_2 가 특히 바람직하다. 반도체의 종류는 이들에 한정되는 것은 아니며, 또한, 이들을 2종류 이상 혼합해서 사용할 수도 있다. 또한, 반도체 미립자는 입자 형상, 튜브 형상, 막대 형상 등 필요에 따라서 여러 가지의 형태를 취하는 것이 가능하다.

[0019] 반도체 미립자의 입경에 특별히 제한은 없지만, 1차 입자의 평균 입경으로 1~200nm가 바람직하며, 특히 바람직하게는 5~100nm이다. 또한, 이 평균 입경의 반도체 미립자에 이 평균 입경보다 큰 평균 입경의 반도체 미립자를 혼합하고, 평균 입경이 큰 반도체 미립자에 의해 입사광을 산란시켜, 양자 수율을 향상시키는 것도 가능하다. 이 경우, 별도 혼합하는 반도체 미립자의 평균 입경은 20~500nm인 것이 바람직하다.

[0020] 반도체 미립자로 이루어지는 반도체층의 제작 방법에 특별히 제한은 없지만, 물성, 편리성, 제조 비용 등을 고려한 경우에는 습식 제막법이 바람직하며, 반도체 미립자의 분말 혹은 졸을 물이나 유기 용매 등의 용매에 균일 분산한 페이스트를 조제하여, 투명 도전성 기판 상에 도포하는 방법이 바람직하다. 도포는, 그 방법에 특별히 제한은 없으며, 공지의 방법에 따라서 행할 수 있고, 예를 들어, 딥법, 스프레이법, 와이어 바법, 스핀 코트법, 롤러 코트법, 블레이드 코트법, 그라비아 코트법, 또한, 습식 인쇄 방법으로서, 예를 들어, 볼록판, 오프셋, 그라비아, 오목판, 고무판, 스크린 인쇄 등 여러 가지의 방법에 의해 행할 수 있다. 반도체 미립자의 재료로서 결정 산화 티탄을 사용하는 경우, 그 결정형은 아나타제형이 광촉매 활성의 점으로부터 바람직하다. 아나타제형 산화 티탄은 시판 중인 분말, 졸, 슬러리아이드 되고, 혹은, 산화 티탄 알콕시드를 가수 분해하는 등의 공지의 방법에 의해 소정의 입경의 것을 만들어도 된다. 시판 중인 분말을 사용할 때에는 입자의 2차 응집을 해소하는 것이 바람직하며, 도포액 조제 시에 유발이나 불필이나 초음파 분산 장치 등을 사용해서 입자의 분산을 행하는 것이 바람직하다. 이 때, 2차 응집이 풀어진 입자가 재차 응집하는 것을 방지하기 위해서, 아세틸아세톤, 염산, 질산, 계면 활성제, 킬레이트제 등을 첨가할 수 있다. 또한, 증점(增粘)의 목적으로 폴리에틸렌옥사이드나 폴리비닐알코올 등의 고분자, 셀룰로오스계의 증점제 등, 각종 증점제를 첨가할 수도 있다.

[0021] 반도체 미립자로 이루어지는 반도체층, 바꾸어 말하면 반도체 미립자층은 많은 증감 색소를 흡착할 수 있도록, 표면적이 큰 것이 바람직하다. 이 때문에, 반도체 미립자층을 지지체 상에 도포 형성한 상태에서의 표면적은, 투영 면적에 대하여 10배 이상인 것이 바람직하며, 100배 이상인 것이 보다 바람직하다. 이 상한에 특별히 제한은 없지만, 통상 1000배 정도이다. 반도체 미립자층은 일반적으로, 그 두께가 증대할수록 단위 투영 면적당의 담지 색소량이 증가하기 때문에 광의 포획률이 높아지지만, 주입한 전자의 확산 거리가 늘어나기 때문에 전하 재결합에 의한 로스도 커진다. 따라서, 반도체 미립자층에는 바람직한 두께가 존재하지만, 그 두께는 일반적으로는 0.1~100 μm 이고, 1~50 μm 인 것이 보다 바람직하며, 3~30 μm 인 것이 특히 바람직하다. 반도체 미립자층은 지지체에 도포한 후에 입자끼리를 전자적으로 콘택트시키고, 막 강도의 향상이나 기판의 밀착성을 향상시키기 위해서, 소성하는 것이 바람직하다. 소성 온도의 범위에 특별히 제한은 없지만, 온도를 지나치게 올리면 기판의 저항이 높아지게 되어 용융하는 경우도 있기 때문에, 통상은 40~700 $^{\circ}C$ 이며, 보다 바람직하게는 40~650 $^{\circ}C$ 이다. 또한, 소성 시간도 특별히 제한은 없지만, 통상은 10분~10시간 정도이다. 소성 후, 반도체 미립자층의 표면적을 증대시키거나, 반도체 미립자간의 네킹을 높이거나 할 목적으로, 예를 들어 4염화 티탄 수용액을 사용한 화학 도금이나 3염화 티탄 수용액을 사용한 네킹 처리나 직경 10nm 이하의 반도체 초미립자 졸의 딥 처리 등을 행해도 된다.

[0022] 반도체층에 담지시키는 색소로서는, 증감 작용을 나타내는 것이면 특별히 제한은 없지만, 예를 들어, 로다민B, 로즈 벤갈, 에오신, 에리스로신 등의 크산텐계 색소, 멜로시아닌, 퀴노시아닌, 크립토시아닌 등의 시아닌계 색소, 페노사프라닌, 카프리 블루, 티오신, 메틸렌 블루 등의 염기성 염료, 클로로필, 아연 포르피린, 마그네슘 포르피린 등의 포르피린계 화합물을 들 수 있고, 그 밖의 것으로서는 아조 색소, 프탈로시아닌 화합물, 쿠마린계 화합물, Ru 비피리딘 착화합물, Ru 터피리딘 착화합물, 안트라퀴논계 색소, 다환 퀴논계 색소, 스쿠아릴륨 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, Ru 비피리딘 착화합물은 양자 수율이 높아 특히 바람직하다. 단, 증감 색소는 이들의 것에 한정되는 것은 아니며, 또한, 이들 증감 색소를 2종류 이상 혼합해서 이용해도 된다.

[0023] 색소의 반도체층에의 흡착 방법에 특별히 제한은 없지만, 상기한 증감 색소를 예를 들어 알코올류, 니트릴류, 니트로메탄, 할로젠화 탄화수소, 에테르류, 디메틸설폭사이드, 아미드류, N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸이미다졸리

디논, 3-메틸옥사졸리디논, 에스테르류, 탄산에스테르류, 케톤류, 탄화수소, 물 등의 용매에 용해시키고, 이것에 반도체층을 침지시키거나, 색소 용액을 반도체층 상에 도포하거나 할 수 있다. 또한, 산성도가 높은 색소를 사용하는 경우에는, 색소 분자끼리의 회합을 저감할 목적으로 데옥시콜산 등을 첨가해도 된다.

[0024] 증감 색소를 흡착시킨 후에, 과잉으로 흡착한 증감 색소의 제거를 촉진할 목적으로, 아민류를 사용해서 반도체 전극의 표면을 처리해도 된다. 아민류의 예로서는 피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 폴리비닐피리딘 등을 들 수 있고, 이들이 액체인 경우에는 그대로 사용해도 되고, 유기 용매에 용해해서 이용해도 된다.

[0025] 다공질 절연층의 재료는 도전성을 갖지 않는 재료이면 특별히 제한은 없지만, 특히 Zr, Al, Ti, Si, Zn, W 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 산화물, 그 중에서도 지르코니아, 알루미늄, 티타니아, 실리카 등을 사용하는 것이 바람직하고, 전형적으로는 이 산화물의 미립자를 사용한다. 이 다공질 절연층의 중공률은 10% 이상인 것이 바람직하다. 중공률의 상한에 제한은 없지만, 이 다공질 절연층의 물리적 강도의 관점으로부터, 통상은 10~80% 정도가 바람직하다. 중공률이 10% 이하이면, 전해질의 확산에 영향을 미쳐, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 특성을 현저하게 저하시키게 된다. 또한, 이 다공질 절연층의 미세 구멍 직경은 1~1000nm가 바람직하다. 미세 구멍 직경이 1nm 미만이면, 전해질의 확산이나 색소의 함침에 영향을 미쳐, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 특성을 저하시키게 된다. 또한, 미세 구멍 직경이 1000nm보다 크면 다공질 절연층 중에 대극의 촉매 입자가 침입하기 때문에 쇼트할 우려가 발생한다. 이 다공질 절연층의 제조 방법에 제한은 없지만, 상기 산화물 입자의 소결체인 것이 바람직하다.

[0026] 대극의 재료에 특별히 제한은 없고, 촉매 활성을 갖는 물질 자체가 도전성을 갖고 있으면 그대로 사용하는 것이 가능하며, 촉매 자체가 도전성을 갖지 않을 경우에는 도전성 물질과 촉매 활성을 갖는 물질을 조합해서 사용하는 것도 가능하다. 대극은, 구체적으로는, 예를 들어, Pt, Ru, Ir 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 일종 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하고, 그 중에서도 Pt 또는 C를 포함하는 것이 바람직하며, 특히 C를 포함하는 재료인 카본 블랙이 저렴하기 때문에 바람직하다.

[0027] 대극은, 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 다공질 절연층측의 한쪽 면에 촉매층을 갖는 것 또는, 촉매능을 갖는 재료로 이루어지는 박에 의해 구성해도 된다. 이와 같이 함으로써 대극을 얇게 구성할 수 있기 때문에, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 박형화 및 경량화가 가능하다. 또한, 대극을 구성하는 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 재료 및 촉매능을 갖는 재료는 선택의 폭이 넓고, 대극의 재료면에서의 제약이 없다. 또한, 색소 증감 반도체층과 대극은 다공질 절연층으로 이격되어 있기 때문에, 색소 증감 반도체층의 색소가 대극에 흡착하는 것을 방지할 수 있어, 특성의 열화가 발생하지 않는다. 이 대극을 구성하는 금속 또는 합금으로 이루어지는 박은, Ti, Ni, Cr, Fe, Nb, Ta, W, Co 및 Zr로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 금속 또는 합금으로 이루어지는 박을 사용하는 것이 바람직하다. 이 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 다공질 절연층측의 한 쪽 면에 형성하는 촉매층 또는, 촉매능을 갖는 재료는, Pt, Ru, Ir 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 바람직하다. 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 박형화의 관점으로부터는, 대극의 두께, 즉 금속 또는 합금으로 이루어지는 박과 촉매층의 두께의 합계 또는 촉매능을 갖는 재료로 이루어지는 박의 두께는 0.1mm 이하인 것이 바람직하다. 금속 또는 합금으로 이루어지는 박 상에 촉매층을 담지시키기 위해서는, 촉매 또는 촉매의 전구체를 포함하는 용액을 습식 코트하는 방법이나, 스퍼터링법, 진공 증착법, 화학 기상 성장(CVD)법 등의 건식법 등을 이용할 수 있다. 이 경우, 대극과 투명 도전층은, 서로 직접 접합해도 되고, 도전 재료를 통해서 접합해도 된다. 후자의 경우, 구체적으로는, 대극과 투명 도전층을 예를 들어 도전성 접착제 또는 용점이 300℃ 이하인 저융점 금속 또는 합금에 의해 서로 접합한다. 도전성 접착제로서는, 시판 중인 은, 카본, 니켈, 구리 페이스트 등을 사용 가능한 것 외에, 이방 도전성 접착제나 필름 형상의 것도 사용 가능하다. 또한, 투명 도전층에 접합 가능한 In이나 In-Sn계 뱀납 등의 각종 저융점 금속 또는 합금도 사용 가능하다. 또한, 대극과 투명 도전층의 접합부가 전해질과 직접 접촉하는 경우에는, 접합부를 수지 등으로 보호해서 전해질과의 접촉을 방지하도록 해도 된다.

[0028] 보호 필름의 재질은 수지계이면 특별히 한정되지 않지만, 적합하게는, 높은 가스 배리어성을 갖는 재료가 사용되고, 구체적으로는, 예를 들어, 산소 투과도가 100(cc/m²/day/atm) 이하, 수증기 투과도가 100(g/m²/day) 이하인 것이 사용된다. 이 보호 필름으로서, 예를 들어, 식품의 외장 필름 등으로 대표되는 가스 배리어성 필름이 사용되고, 적합하게는, 알루미늄, 실리카 및 알루미늄으로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 가스 배리어성 재료가 적층된 가스 배리어성 필름 등이 사용된다. 이 보호 필름은, 적합하게는, 적절한 접착제를 사용하여, 감압 상태 또는 불활성 가스 분위기 중에서 밀봉된다. 이러한 보호 필름을 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 색소 증감 광전 변환 소자측의 면이나 박막 글래스 기판의 이면측에 설치함으로써, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 내부에 외부로부터 산소 등의 가스나 수증기 등이 침투하는 것을 방지할 수 있으므로, 광전

변환 효율 등의 특성의 열화를 억제할 수 있고, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 내구성의 향상을 도모할 수 있다. 보호 필름의 접착에 사용하는 접착층의 재질은 특별히 한정되지 않지만, 가스 배리어성이 높고, 화학적으로 불활성이고 전기적으로 절연성인 재료를 사용하는 것이 바람직하며, 구체적으로는, 수지, 글래스 프릿 등, 보다 구체적으로는, 예를 들어, 에폭시 수지, 우레탄 수지, 실리콘 수지, 아크릴 수지 등의 각종 자외선(UV) 경화형 수지, 각종 열경화형 수지, 핫멜트 수지, 저융점 글래스 프릿 등을 사용할 수 있다. 이 접착층은 보호 필름과 일체화되어 있는 것이 바람직하지만, 이것에 한정되는 것이 아니다.

[0029] 전해질은, 요오드(I₂)와 금속 요오드화물 혹은 유기 요오드화물의 조합, 브롬(Br₂)과 금속 브롬화물 혹은 유기 브롬화물의 조합 외에, 페로시아산염/페리시아산염이나 페로센/페리시늄 이온 등의 금속 착체, 폴리황화나트륨, 알킬티올/알킬디설피드 등의 황 화합물, 바이올로겐 색소, 하이드로퀴논/퀴논 등을 사용할 수 있다. 상기 금속 화합물의 양이온으로서는 Li, Na, K, Mg, Ca, Cs 등, 상기 유기 화합물의 카티온으로서는 테트라알킬암모늄류, 피리디늄류, 이미다졸륨류 등의 4급 암모늄 화합물이 바람직하지만, 이들에 한정되는 것은 아니며, 또한, 이들을 2종류 이상 혼합해서 사용할 수도 있다. 이 중에서도, I₂와 LiI, NaI나 이미다졸륨요오드화물 등의 4급 암모늄 화합물을 조합한 전해질이 바람직하다. 전해질염의 농도는 용매에 대하여 0.05~5M이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.2~3M이다. I₂나 Br₂의 농도는 0.0005~1M이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.001~0.3M이다. 또한, 개방 전압을 향상시킬 목적으로 4-tert-부틸피리딘으로 대표되는 아민계 화합물을 포함하는 첨가제를 첨가해도 된다.

[0030] 상기 전해질 조성물을 구성하는 용매로서 물, 알코올류, 에테르류, 에스테르류, 탄산에스테르류, 락톤류, 카르복실산 에스테르류, 인산 트리에스테르류, 복소환 화합물류, 니트릴류, 케톤류, 아미드류, 니트로메탄, 할로젠화 탄화수소, 디메틸설폭사이드, 설포란, N-메틸피롤리돈, 1,3-디메틸이미다졸리디논, 3-메틸옥사졸리디논, 탄화수소 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니며, 또한, 이들을 2종류 이상 혼합해서 사용할 수도 있다. 또한, 용매로서 테트라알킬계, 피리디늄계, 이미다졸륨계 4급 암모늄염의 이온 액체를 사용하는 것도 가능하다.

[0031] 색소 증감 광전 변환 소자의 누액, 전해질의 휘발을 저감할 목적으로, 상기 전해질 조성물에 겔화제, 폴리머, 가교 모노머 등을 용해시키는 것 외에, 무기 세라믹 입자를 분산시켜 겔 상태 전해질로서 사용하는 것도 가능하다. 겔 매트릭스와 전해질 조성물의 비율은, 전해질 조성물이 많으면 이온 도전율은 높아지지만, 기계적 강도는 저하하고, 반대로 전해질 조성물이 지나치게 적으면 기계적 강도는 크지만 이온 도전율은 저하하기 때문에, 전해질 조성물은 겔 상태 전해질의 50~99wt%가 바람직하고, 80~97wt%가 보다 바람직하다. 또한, 상기 전해질과 가소제를 폴리머에 용해시키고, 가소제를 휘발 제거함으로써 전체 고체형의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 실현하는 것도 가능하다.

[0032] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법은 특별히 한정되지 않지만, 각 층의 두께, 생산성, 패턴 정밀도 등을 고려하면, 색소를 흡착시키기 전의 반도체층, 다공질 절연층, 대극 및 접착층, 나아가서는 대극이 촉매층을 갖는 경우엔 이 촉매층은 모두 스크린 인쇄나 스프레이 도포 등의 습식 도포법에 의해 형성하는 것이 바람직하며, 특히 스크린 인쇄에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 색소를 흡착시키기 전의 반도체층 및 다공질 절연층은, 각각의 층을 구성하는 입자를 포함하는 페이스트의 도포, 소성에 의해 형성하는 것이 바람직하다. 각각의 층은 페이스트의 바인더 성분과 입자의 비에 의해 결정된다. 대극도 마찬가지로 페이스트의 도포, 소성에 의해 형성하는 것이 바람직하지만, 대극에의 색소 흡착이 특성에 영향을 미치는 경우에는, 반도체층 및 다공질 절연층까지 형성한 단계에서 반도체층에 색소를 흡착시키고, 그 후, 다공질 절연층 상에 대극을 형성해도 된다. 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 다공질 절연층의 한쪽 면에 촉매층을 가짐으로써 대극을 구성하는 경우에는, 이 금속 또는 합금으로 이루어지는 박 상의 촉매층을 다공질 절연층을 향하게 하고, 이웃의 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 도전층과 접합한다. 전해질을 각 색소 증감 광전 변환 소자의 색소 증감 반도체층이나 다공질 절연층 등에 함침시키기 위한 전해질의 충전은, 예를 들어, 디스펜서나 인쇄, 잉크젯 등의 방법을 이용해서 행할 수 있다. 단, 복수의 색소 증감 광전 변환 소자가 직렬로 접속된 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서는, 전해질이 유출됨으로써 색소 증감 광전 변환 소자간이 쇼트하기 때문에, 각 색소 증감 광전 변환 소자의 색소 증감 반도체층이나 다공질 절연층 등에 함침시키는 양 이상의 양의 전해질을 첨가하는 것은 바람직하지 않다.

[0033] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은 그 용도에 따라서 여러 가지의 형상으로 제작하는 것이 가능하며, 그 형상은 특별히 한정되지 않는다.

[0034] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은, 가장 전형적으로는, 색소 증감 태양 전지 모듈로서 구성된다. 단, 색소 증

감 광전 변환 소자 모듈은, 색소 증감 태양 전지 모듈 이외의 것, 예를 들어 색소 증감 광센서 등이어도 된다.

- [0035] 제2 발명은,
- [0036] 지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법으로서,
- [0037] 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판을 사용하고, 이 박막 글래스 기판 상에 상기 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 형성해서 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 형성하는 공정과,
- [0038] 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름을 접착하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0039] 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법에서는, 전형적으로는, 투명 도전층 상에 색소 증감 반도체층, 다공질 절연층 및 대극을 순차적으로 적층해서 색소 증감 광전 변환 소자를 형성할 때에, 서로 인접하는 2개의 색소 증감 광전 변환 소자 사이의 부분에서 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 도전층과 다른 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 대극을 서로 전기적으로 접속한다.
- [0040] 제2 발명에서는, 상기 이외의 것은, 그 성질에 반하지 않는 한, 제1 발명에 관련해서 설명한 것이 성립한다.
- [0041] 제3 발명은,
- [0042] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 사용한 전자 기기로서,
- [0043] 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈이,
- [0044] 지지 기재 상에 복수의 색소 증감 광전 변환 소자를 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈이고,
- [0045] 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0046] 전자 기기는, 기본적으로는 어떠한 것이어도 되며, 휴대형의 것과 거치형의 것의 쌍방을 포함하지만, 구체예를 들면, 휴대 전화, 모바일 기기, 로봇, 퍼스널 컴퓨터, 차량 탑재 기기, 각종 가정 전기 제품 등이다. 이 경우, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은, 예를 들어 이들 전자 기기의 전원으로 사용되는 색소 증감 태양 전지 모듈이다.
- [0047] 제3 발명에서는, 상기 이외에는, 그 성질에 반하지 않는 한, 제1 발명에 관련해서 설명한 것이 성립한다.
- [0048] 제4 발명은,
- [0049] 지지 기재 상에 복수의 광전 변환 소자를 갖는 광전 변환 소자 모듈로서, 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0050] 제5 발명은,
- [0051] 지지 기재 상에 복수의 광전 변환 소자를 갖는 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법으로서, 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판을 사용하고, 이 박막 글래스 기판 상에 상기 복수의 광전 변환 소자를 형성해서 상기 광전 변환 소자 모듈을 형성하는 공정과,
- [0052] 상기 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름을 접착하는 공정을 갖는 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0053] 제6 발명은,
- [0054] 광전 변환 소자 모듈을 사용한 전자 기기로서,
- [0055] 상기 광전 변환 소자 모듈이, 지지 기재 상에 복수의 광전 변환 소자를 갖는 광전 변환 소자 모듈이고, 상기 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하인 박막 글래스 기판이 사용되며, 또한, 상기 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 상기 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름이 접착되어 있는 것인 것을 특징으로 하는 것이다.
- [0056] 제4~제6 발명에서, 광전 변환 소자에는, 색소 증감 태양 전지 등의 색소 증감 광전 변환 소자뿐만 아니라, 실리

큰계 태양 전지 등의 종래 공지의 광전 변환 소자도 포함된다.

[0057] 제4~제6 발명에서는, 상기 이외에는, 그 성질에 반하지 않는 한, 제1~제3 발명에 관하여 설명한 것이 성립한다.

[0058] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명에서는, 지지 기재로서 사용되는 두께가 0.2mm 이하로 얇은 박막 글래스 기판은 플렉시블하고 또한 경량이다. 또한, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 또는 광전 변환 소자 모듈 중 적어도 한쪽 면에 접착된, 박막 글래스 기판의 크기 이상의 크기를 갖는 수지계의 보호 필름에 의해, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 또는 광전 변환 소자 모듈의 기계적 강도의 향상을 도모할 수 있다. 게다가, 이 박막 글래스 기판은 500℃ 정도의 온도에서의 가열에도 견딜 수 있다. 이 때문에, 색소 증감 광전 변환 소자에서는, 색소 증감 반도체층에 사용하는 다공질 반도체층의 형성 시에 예를 들어 500℃ 정도의 높은 온도에서 소성 처리를 행하는 것이 가능하게 되기 때문에, 다공질 반도체층의 결정성이나 입자의 결합 상태가 양호하게 되어, 높은 전자 전도성을 얻을 수 있고, 높은 발전 효율을 얻을 수 있다. 또한, 실리콘계 광전 변환 소자에서는, 실리콘막의 성막이나 열 처리 등의 프로세스를 500℃ 정도까지의 높은 온도에서 행할 수 있기 때문에, 양질의 실리콘막을 얻을 수 있어, 높은 발전 효율을 얻을 수 있다.

[0059] 본 발명에 따르면, 경량 또한 박형이고 플렉시블하게 구성할 수 있으며, 게다가 높은 발전 효율을 얻을 수 있는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 또는 광전 변환 소자 모듈을 실현할 수 있다. 그리고, 이 우수한 색소 증감 광전 변환 소자 모듈 또는 광전 변환 소자 모듈을 사용해서 고성능의 전자 기기를 실현할 수 있다.

실시예

[0067] <발명을 실시하기 위한 최량의 형태>

[0068] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해서 도면을 참조하면서 설명한다. 또한, 이하의 실시 형태에서는, 동일 또는 대응하는 부분에는 동일한 번호를 붙인다.

[0069] 도 1~도 3은 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 나타낸다. 여기서, 도 1은 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 단면도, 도 2는 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 주요부 단면도, 도 3은 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 평면도이다. 도 1은 도 3의 X-X선을 따르는 단면도에 상당하고, 도 2는 도 3의 X-X선을 따르는 일부를 확대한 단면도에 상당한다.

[0070] 도 1~도 3에 도시하는 바와 같이, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서는, 절연성이고 투명한 박막 글래스 기판(1) 상에 스트라이프 형상의 투명 도전층(2)이 복수 서로 평행하게 형성되어 있다. 이 박막 글래스 기판(1)의 두께는 0.2mm 이하, 적합하게는 0.01~0.2mm로 한다. 각 투명 도전층(2) 상에는, 각각 투명 도전층(2)과 동일 방향으로 연장하는 스트라이프 형상의 색소 증감 반도체층(3), 다공질 절연층(4) 및 대극(5)이 순차적으로 적층되어 색소 증감 광전 변환 소자가 구성되어 있다. 적어도 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)의 전체, 전형적으로는 이들 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)과 대극(5)의 전체에 전해질이 함침되어 있다. 이 경우, 색소 증감 반도체층(3)의 폭은 투명 도전층(2)보다도 작고, 투명 도전층(2)의 길이 방향의 1번에 인접하는 부분이 노출되어 있다. 다공질 절연층(4)의 폭은 색소 증감 반도체층(3)의 폭보다도 크고, 색소 증감 반도체층(3)의 전체를 덮도록 형성되어 있다. 다공질 절연층(4)의 일단부는 색소 증감 반도체층(3)의 한쪽의 측면을 따라 연장해서 박막 글래스 기판(1)과 접하고 있고, 타단부는 색소 증감 반도체층(3)의 다른 쪽의 측면을 따라 연장해서 투명 도전층(2)과 접하고 있다. 또한, 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 대극(5)의 일단부는 인접하는 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 도전층(2)과 접합되어 있다. 이에 의해, 복수의 색소 증감 광전 변환 소자가 서로 전기적으로 직렬로 접속되어 있다. 도 1 및 도 3에서는, 8개의 색소 증감 광전 변환 소자가 직렬로 접속되어 있는 경우가 도시되어 있지만, 직렬로 접속하는 색소 증감 광전 변환 소자의 수는 필요에 따라서 선택되며, 8개에 한정되지 않는 것은 물론이다. 이들 직렬로 접속된 복수의 색소 증감 광전 변환 소자의 일단부의 색소 증감 광전 변환 소자가 형성되어 있는 투명 도전층(2)에는 취출 전극(6)이 접속되어 있고, 타단부의 색소 증감 광전 변환 소자가 형성되어 있는 투명 도전층(2)에 인접해서 형성되며, 이 색소 증감 광전 변환 소자의 대극(5)의 일단부가 접속된 투명 도전층(2)에는 취출 전극(7)이 접속되어 있다. 각 색소 증감 광전 변환 소자 사이의 대극(5)과 다공질 절연층(4) 사이의 부분 및 대극(5)의 전체면에 접촉층(8)이 형성되어 있고, 이 접촉층(8)의 전체면에 박막 글래스 기판(1)의 크기보다도 큰 수지계의 보호 필름(9)이 접착되어 있다. 한편, 박막 글래스 기판(1)의 이면의 전체에 접촉층(10)이 형성되어 있고, 이 접촉층(10)의 전체면에 박막 글래스 기판(1)의 크기보다도 큰 수지계의 보호 필름(11)이 접착되어 있다. 그리고, 보호 필름(9)과 보호 필름(11)은 박막 글래스 기판(1)으로부터 밀려나온 부분에서 서로 접합되어 있고, 이에 의해 박막 글래스 기판(1)의

끝면도 보호 필름(9)에 의해 덮어져 있다. 광 입사면측에 접촉된 보호 필름(11) 및 접착층(10)으로서는 투명한 것이 사용되지만, 보호 필름(9) 및 접착층(8)으로서는 투명한 것을 사용해도 되고, 그렇지 않아도 된다. 도 4에 다공질 절연층(4), 대극(5) 및 접착층(8)의 일부분(도 3의 1점 쇄선으로 둘러싼 부분)을 확대한 평면도를 도시한다.

- [0071] 색소 증감 반도체층(3)으로서는, 반도체 미립자층 또는 다공질 반도체층에 색소를 담지시킨 것이 사용된다. 보호 필름(9, 11) 중 적어도 한 쪽에는, 적합하게는, 가스 배리어 재료로 이루어지는 수지계의 필름이 사용되고, 예를 들어, 산소 투과도가 $100(\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm})$ 이하, 수증기 투과도가 $100(\text{g}/\text{m}^2/\text{day})$ 이하인 것이 사용된다. 또한, 광 입사측의 보호 필름(11)으로서는, 적합하게는, 반사에 의한 입사광의 광량의 손실을 억제하기 위해서, 무반사(AR) 필름이 사용된다.
- [0072] 박막 글래스 기판(1), 투명 도전층(2), 색소 증감 반도체층(3), 다공질 절연층(4), 대극(5) 및 접착층(8, 10)은, 이미 예로 든 것 중으로부터, 필요에 따라서 선택된 것을 사용할 수 있다.
- [0073] 다음으로, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0074] 우선, 도 5의 A에 도시하는 바와 같이, 박막 글래스 기판(1)을 준비하고, 이 박막 글래스 기판(1)의 전체면에 투명 도전층(2)을 형성한 후, 이 투명 도전층(2)을 에칭에 의해 스트라이프 형상으로 패터닝한다. 여기서, 박막 글래스 기판(1)으로서, 처음부터 두께가 0.2mm 이하인 것을 사용해도 되고, 두께가 0.2mm보다 큰 것을 이용해도 된다. 후자의 경우에는, 이후에 박막 글래스 기판(1)을 연마 등에 의해 얇게 해서 0.2mm 이하의 두께로 한다. 다음으로, 각 투명 도전층(2) 상에 반도체 미립자가 분산된 페이스트를 소정의 겹에 도포한다. 다음으로, 박막 글래스 기판(1)을 소정 온도로 가열해서 반도체 미립자를 소결하고, 반도체 미립자 소결체로 이루어지는 다공질 반도체층을 형성한다.
- [0075] 다음으로, 전체면에 다공질 절연층(4)을 형성한 후, 이 다공질 절연층(4)을 에칭에 의해 스트라이프 형상으로 패터닝한다. 다음으로, 이 다공질 절연층(4)의 전체면에 대극(5)을 형성하고, 이 대극(5)의 일단부를 각 투명 도전층(2)과 접합한다.
- [0076] 다음으로, 반도체 미립자 소결체로 이루어지는 다공질 반도체층, 다공질 절연층(4) 및 대극(5)이 형성된 박막 글래스 기판(1)을 색소 용액에 침지하거나 해서 다공질 반도체층을 구성하는 반도체 미립자에 증감용의 색소를 담지시키고, 색소 증감 반도체층(3)을 형성한다.
- [0077] 다음으로, 대극(5)측의 표면에 전해질을 도포하고, 이 전해질을 적어도 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)의 전체, 전형적으로는 이들 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)과 대극(5)의 전체에 함침시킨다.
- [0078] 다음으로, 일단부의 색소 증감 광전 변환 소자가 형성된 투명 도전층(2) 및 타단부의 색소 증감 광전 변환 소자가 형성된 투명 도전층(2)에 인접해서 형성된 투명 도전층(2)에 각각 취출 전극(6, 7)을 접합한다.
- [0079] 다음으로, 도 5의 B에 도시하는 바와 같이, 대극(5)측의 표면에 접착층(8)을 개재해서 보호 필름(9)을 접착한다.
- [0080] 다음으로, 박막 글래스 기판(1)으로서 두께가 0.2mm보다 큰 것을 사용할 경우에는, 박막 글래스 기판(1)을 연마 등에 의해 얇게 해서 두께를 0.2mm 이하로 한다.
- [0081] 이 후, 박막 글래스 기판(1)의 이면에 접착층(10)을 개재해서 보호 필름(11)을 접착하고, 박막 글래스 기판(1)으로부터 밀려나온 부분에서 이 보호 필름(11)과 보호 필름(9)을 접합하고, 박막 글래스 기판(1)의 끝면을 보호 필름(9)에 의해 덮는다.
- [0082] 이상과 같이 하여, 도 1~도 3에 도시하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈이 제조된다.
- [0083] 다음으로, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 동작에 대해서 설명한다.
- [0084] 박막 글래스 기판(1)측으로부터 이 박막 글래스 기판(1)을 투과해서 입사한 광은, 색소 증감 반도체층(3)의 색소를 여기해서 전자를 발생한다. 이 전자는, 빠르게 색소로부터 색소 증감 반도체층(3)의 반도체 미립자에 건네진다. 한편, 전자를 상실한 색소는, 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)의 전체에 함침된 전해질의 이온으로부터 전자를 수취하고, 전자를 건네준 분자는 다시 대극(5)의 표면에서 전자를 수취한다. 이 일련의 반응에 의해, 색소 증감 반도체층(3)과 전기적으로 접속된 투명 도전층(2)과 대극(5) 사이에 기전력이 발생한다. 이렇게 해서 광전 변환이 행하여진다. 이 경우, 직렬 접속된 복수의 색소 증감 광전 변환 소자의 일단부의 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 도전층(2)에 접속된 취출 전극(6)과 타단부의 색소 증감 광전 변환

소자의 투명 도전층(2)에 접속된 취출 전극(7) 사이에 각 색소 증감 광전 변환 소자의 기전력의 합계의 기전력이 발생한다.

[0085] 이 제1 실시 형태에 따르면, 지지 기재로서 두께가 0.2mm 이하, 적합하게는 0.01~0.2mm의 박막 글래스 기판(1)이 사용되고, 색소 증감 광전 변환 소자측의 전체 면 및 박막 글래스 기판(1)의 끝면이 보호 필름(9)에 의해 덮여지고, 박막 글래스 기판(1)의 이면의 전체가 보호 필름(11)에 의해 덮여져 있으므로, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 경량 또한 박형이고 플렉시블하게 구성할 수 있으며, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 기계적 강도도 충분히 확보할 수 있다. 또한, 지지 기재로서 박막 글래스 기판(1)이 사용되고 있으므로, 색소 증감 반도체층(3)에 사용되는 다공질 반도체층의 형성 시의 소성 처리를 500℃ 정도의 온도에서 행할 수 있고, 그것에 의해서 다공질 반도체층의 결정성이나 입자의 결합 상태를 양호하게 할 수 있어, 전자 전도성을 양호하게 할 수 있다. 이 때문에, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 발전 효율을 높게 할 수 있다. 또한, 보호 필름(9, 11)으로서 가스 배리어 재료로 이루어지는 필름을 이용함으로써, 외부로부터 산소 등의 가스나 수증기 등이 모듈 내부에 침투하는 것을 방지할 수 있어, 광전 변환 효율 등의 특성의 열화를 방지할 수 있다. 이 때문에, 장기간 우수한 특성을 유지할 수 있는 내구성이 높은 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 실현할 수 있다. 또한, 색소 증감 반도체층(3)과 대극(5)은 다공질 절연층(4)으로 이격되어 있기 때문에, 색소 증감 반도체층(3)의 색소가 대극(5)에 흡착하는 것을 방지할 수 있어, 특성의 열화가 발생하지 않기 때문에, Z형 구조의 색소 증감 태양 전지 모듈과 동등한 발전 성능을 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 실현할 수 있다.

[0086] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 실시예에 대해서 설명한다.

[0087] 실시예 1

[0088] 크기가 60mm×46mm이고 두께가 4mm인 글래스 기판 상에 FTO막이 형성된 닛본 이따가라스제 아몰피스 태양 전지용 FTO 글래스 기판(시트 저항 10Ω/□)을 준비하고, 이 FTO막을 에칭에 의해 패터닝해서, 사이에 0.5mm 폭의 간극이 형성되도록 9개의 스트라이프 형상의 패턴을 형성하였다. 그 후, 아세톤, 알코올, 알칼리계 세정액, 초순수를 순서대로 사용해서 초음파 세정을 행하고, 충분히 건조시켰다.

[0089] 이 FTO 글래스 기판 상의 9개의 FTO막 중의 말단의 1개를 제외한 8개의 FTO막 상에 Solaronix제 산화 티탄 페이스트를 폭 5mm, 길이 40mm의 스트라이프 형상으로 8개(총 면적 16cm²), 스크린 인쇄기로 도포하였다. 페이스트는 글래스 기판측으로부터 투명한 Ti-Nanoxide TSP 페이스트를 두께 7μm, 산란 입자를 포함하는 Ti-Nanoxide DSP를 두께 13μm로 순차적으로 적층시켜, 합계 20μm의 두께의 다공질 TiO₂막을 얻었다. 이 다공질 TiO₂막을 500℃에서 30분간 전기로에서 소성하고, 방냉 후, 0.1mol/L의 TiCl₄ 수용액 중에 침지시키고, 70℃에서 30분간 유지하고, 충분히 순수 및 에탄올로 세정하고, 건조 후, 다시 500℃에서 30분간 전기로에서 소성하였다. 이렇게 해서 TiO₂ 소결체를 제작하였다.

[0090] 다음으로, 시판 중인 TiO₂ 입자(입경 200nm), 테르피네올 및 에틸셀룰로오스를 사용해서 조제한 스크린 인쇄용 TiO₂ 페이스트를 길이 41mm, 폭 5.5mm, 두께 10μm로 상기 TiO₂ 소결체 상에 도포하였다. 이 TiO₂ 페이스트를 건조시키고, 대극으로서 시판 중인 카본 블랙과 그래파이트 입자, 테르피네올 및 에틸셀룰로오스를 사용해서 조제한 스크린 인쇄용 페이스트를 길이 40mm, 폭 6mm, 두께 30μm로 상기 TiO₂층 상에 도포하고, 이 페이스트를 건조시킨 후, 450℃에서 30분간 전기로에서 소성하였다. 이렇게 해서 다공질 절연층 및 다공질의 대극이 형성되었다.

[0091] 다음으로, 0.5mM 시스-비스(이소티오시아네이트)-N,N-비스(2,2'-디피리달-4,4'-디카르복실산)-루테늄(II) 디테트라부틸암모늄염(N719 색소)의 tert-부틸알코올/아세토니트릴 혼합 용매(체적비 1:1)에 실온하, 48시간 침지시켜 TiO₂ 소결체에 색소를 담지시켰다. 이렇게 해서 색소를 담지시킨 TiO₂ 소결체를 아세토니트릴로 세정하고, 암소에서 건조시켰다. 이렇게 해서 색소 증감 TiO₂ 소결체를 제작하였다.

[0092] γ-부티로락톤(3g)에 요오드화 나트륨(NaI) 0.045g, 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨요오드화물 1.11g, 요오드(I₂) 0.11g, 4-tert-부틸피리딘 0.081g을 용해시켜, 전해질 조성물을 조제하였다.

[0093] 다음으로, 이렇게 해서 조제한 전해질 조성물을 디스펜서를 사용해서 대극측의 표면의 전체면에 도포하고, 이 대극, 다공질 절연층 및 색소 증감 반도체층의 내부에 함침시키고, 이들 대극, 다공질 절연층 및 색소 증감 반도체층으로부터 스며나온 여분의 전해질 조성물은 깨끗하게 닦아내었다.

- [0094] 다음으로, FTO 글래스 기판의 양단부의 FTO막으로 이루어지는 투명 도전층 상에 형성된 취출 전극 집합 부분에 크기가 60mm×3mm이고 두께가 30 μ m인 티탄 박을 초음파 뿔납법에 의해 접합하고, 취출 전극(6, 7)으로 하였다.
- [0095] 다음으로, 알루미늄이 증착된 가스 배리어 필름의 접합면에 접착층으로서 핫멜트 수지를 접합한 보호 필름을 70mm×56mm의 사이즈로 잘라내고, 이것을 색소 증감 광전 변환 소자측의 면에 감압 하에서 핫 프레스함으로써, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 얻었다.
- [0096] 다음으로, 이렇게 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 형성한 두께 4mm의 글래스 기판의 이면을 랩 연마 및 광학 연마에 의해 순차적으로 연마해서 두께 0.1mm의 박막 글래스 기판으로 하였다.
- [0097] 다음으로, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 광 입사측의 면, 즉 박막 글래스 기판의 이면에 70mm×56mm의 사이즈로 잘라낸 아사히가라스제 AR 필름(상품명 「아크 톱」)을 부착하고, 박막 글래스 기판으로부터 밀려나온 부분에서, 색소 증감 광전 변환 소자측에 접착한 상기 보호 필름과 열 압착에 의해 접합하고, 박막 글래스 기판의 끝면을 닦았다.
- [0098] 이상의 공정에 의해, 목적으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 얻었다. 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은, 5mm×40mm의 크기의 색소 증감 광전 변환 소자가 8개 직렬로 접속된 것이다.
- [0099] 실시예 2
- [0100] 강화 글래스 처리한 두께 0.1mm의 박막 글래스 기판 상에 실시예 1의 FTO막과 마찬가지로 패턴의 ITO(두께 450nm)/ATO(두께 50nm)의 투명 도전층을 스퍼터링에 의해 형성한 것을 사용하고, 박막 글래스 기판의 이면 연마를 행하지 않은 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제작하였다.
- [0101] 비교예 1
- [0102] 글래스 기판의 이면 연마를 행하지 않고, 글래스 기판 두께를 0.4mm의 상태로 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제작하였다.
- [0103] 비교예 2
- [0104] 박막 글래스 기판의 이면에 보호 필름으로서 AR 필름을 형성하지 않고, 두께 0.1mm의 박막 글래스 기판 상에 마찬가지로 두께 0.1mm의 박막 글래스 기판을 씌우고, 색소 증감 광전 변환 소자측의 면에도 보호 필름을 형성하지 않은 것 이외는 실시예 2와 마찬가지로 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제작하였다.
- [0105] 비교예 3
- [0106] 투명 도전성 기판으로서 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN) 필름 상에 ITO막이 증착된 플라스틱 필름(시트 저항 20 Ω /□, 크기가 60mm×46mm이고 두께가 0.125mm)을 사용하고, 이 ITO막을 에칭에 의해 패터닝해서, 사이에 0.5mm 폭의 간극이 형성되도록 9개의 스트라이프 형상의 패턴을 형성하였다. 그 후, 아세톤, 알코올, 알칼리계 세정액, 초순수를 순서대로 사용해서 초음파 세정을 행하고, 충분히 건조시켰다.
- [0107] 이 PEN/ITO 기판의 9개의 ITO막 중의 말단의 1개를 제외한 8개의 ITO막 상에 산화 티탄 페이스트로서 저온 성막용 산화 티탄 페이스트(렉셀 테크놀로지제)를 사용하여, 폭 5mm, 길이 40mm의 스트라이프 형상으로 8개(총 면적 16cm²), 닥터 블레이드법으로 도포하였다. 이 막을 건조 후, 150℃에서 30분간 핫플레이트 상에 유지하였다. 이렇게 해서 다공질 TiO₂층을 제작하였다.
- [0108] 다음으로, 시판 중인 TiO₂ 입자(입경 200nm), 테르피네올 및 에틸셀룰로오스를 사용해서 조제한 스크린 인쇄용 TiO₂ 페이스트를 길이 41mm, 폭 5.5mm, 두께 10 μ m로 상기 다공질 TiO₂층 상에 도포하였다. 이 TiO₂ 페이스트를 건조시키고, 대극으로서 시판 중인 카본 블랙과 그래파이트 입자, 테르피네올 및 에틸셀룰로오스를 사용해서 조제한 스크린 인쇄용 페이스트를 길이 40mm, 폭 6mm, 두께 30 μ m로 상기 TiO₂층 상에 도포하고, 이 페이스트를 건조시킨 후, 150℃에서 30분간 핫플레이트 상에 유지하였다. 이렇게 해서 다공질 절연층 및 다공질의 대극이 형성되었다.
- [0109] 다음으로, 0.5mM 시스-비스(이소티오시아네이트)-N,N-비스(2,2'-디피리딜-4,4'-디카르복실산)-류테늄(II) 디테트라부틸암모늄염(N719 색소)의 tert-부틸알코올/아세토니트릴 혼합 용매(체적비 1:1)에 실온하, 48시간 침지시켜 다공질 TiO₂층에 색소를 담지시켰다. 이렇게 해서 색소를 담지시킨 다공질 TiO₂층을 아세토니트릴로 세정하

고, 암소에서 건조시켰다. 이렇게 해서 색소 증감 다공질 TiO₂층을 제작하였다.

- [0110] γ-부티로락톤(3g)에 요오드화 나트륨(NaI) 0.045g, 1-프로필-2,3-디메틸이미다졸륨요오드화물 1.11g, 요오드 (I₂) 0.11g, 4-tert-부틸피리딘 0.081g을 용해시켜, 전해질 조성물을 조제하였다.
- [0111] 다음으로, 이렇게 해서 조제한 전해질 조성물을 디스펜서를 사용해서 대극측의 표면의 전체면에 도포하고, 이 대극, 다공질 절연층 및 색소 증감 반도체층의 내부에 함침시키고, 이들 대극, 다공질 절연층 및 색소 증감 반도체층으로부터 새어 나온 여분의 전해질 조성물은 깨끗하게 닦아내었다.
- [0112] 다음으로, PEN/ITO 기판의 양단부의 ITO막으로 이루어지는 투명 도전층 상에 형성된 취출 전극 접합 부분에 크기가 60mm×3mm이고 두께가 30μm인 티탄 박을 초음파 뿔납법에 의해 접합하고, 취출 전극으로 하였다.
- [0113] 다음으로, 알루미늄이 증착된 가스 배리어 필름의 접합면에 접착층으로서 핫멜트 수지를 접합한 보호 필름을 70mm×56mm의 사이즈로 잘라내고, 이것을 색소 증감 광전 변환 소자측의 면에 감압 하에서 핫 프레스함으로써, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 색소 증감 광전 변환 소자측의 표면을 보호 필름에 의해 완전하게 덮었다.
- [0114] 이상의 공정에 의해, 목적으로 하는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 얻었다. 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은, 5mm×40mm의 크기의 색소 증감 광전 변환 소자가 8개 직렬로 접속된 것이다.
- [0115] 이상과 같이 제작한 실시예 1, 2 및 비교예 1~3의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서, AM1.5(1sun)의 조사 조건 하에서의 광전 변환 효율을 측정하였다. 또한, 측정이 끝난 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 구부러짐 시험을 행하여, 균열이 발생하기 직전의 곡률 반경을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0116]	광전 변환 효율 %	최소 곡률 반경(mm)	모듈 중량(g)
실시예 1	6.71	7.3	1.69
실시예 2	6.55	5.9	1.72
실시예 3	6.65	7.5	1.20
비교예 1	6.80	구부러지지 않기 때문에 측정 불가	28.6
비교예 2	6.66	23.1	1.45
비교예 3	1.29	3.1(필름의 박리 발생)	1.50
비교예 4	6.51	9.8	1.14

- [0117] 데이터는 모두 샘플수 5에서 제작한 평균값
- [0118] 표 1로부터 실시예 1, 2의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은 광전 변환 효율이 우수하고, 최소 곡률 반경이 작고, 경량인 것을 알 수 있다. 비교예 1은 글래스 기판 두께가 4mm로 두껍기 때문에, 광전 변환 효율은 높지만, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은 구부러지지 않고, 곡률 반경은 측정 불가이었던 것 외에, 중량이 극히 무겁다. 비교예 2는 광전 변환 효율은 높지만, 실시예 1, 2에 비해서 곡률 반경이 극히 크다. 비교예 3은 박막 글래스 기판을 사용하지 않고, PEN/ITO 기판을 사용해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제작한 예이지만, 다공질 TiO₂층의 형성 시에 500℃의 소성 공정을 거치고 있지 않기 때문에, 광전 변환 효율은 극히 낮다.
- [0119] 다음으로, 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에 대해서 설명한다.
- [0120] 도 6에 도시하는 바와 같이, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서는, 박막 글래스 기판(1)의 이면에 보호 필름(11)이 접착되어 있지 않아, 색소 증감 광전 변환 소자측의 면에 접착된 보호 필름(9)이 박막 글래스 기판(1)의 끝면에서 되접어져 박막 글래스 기판(1)의 이면에 접합되어 있다. 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 그 밖의 구성은 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈과 마찬가지로이다.
- [0121] 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법은, 박막 글래스 기판(1)의 이면에 보호 필름(11)을 접착하지 않고, 보호 필름(9)을 박막 글래스 기판(1)의 끝면에서 되접는 것을 제외하고, 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법과 마찬가지로이다.
- [0122] 이 제2 실시 형태에 따르면, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 이점을 얻을 수 있다.
- [0123] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 실시예에 대해서 설명한다.

- [0124] 실시예 3
- [0125] 박막 글래스 기판의 이면에 AR 필름을 접착하지 않고, 색소 증감 광전 변환 소자층의 면에 접착된 보호 필름을 박막 글래스 기판의 끝면에서 되접어서 이 박막 글래스 기판의 이면에 접합한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제작하였다.
- [0126] 비교예 4
- [0127] 색소 증감 광전 변환 소자층의 면에 접착하는 보호 필름의 크기를 박막 글래스 기판의 크기(60mm×46mm)보다도 작은 58mm×44mm로 하고, 박막 글래스 기판의 끝면이 노출되도록 이 보호 필름을 접착한 것 이외는 실시예 3과 마찬가지로 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제작하였다.
- [0128] 이상과 같이 제작한 실시예 3 및 비교예 4의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서, AM1.5(1sun)의 조사 조건 하에서의 광전 변환 효율을 측정하였다. 또한, 측정이 끝난 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 구부러짐 시험을 행하여, 균열이 발생하기 직전의 곡률 반경을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0129] 표 1로부터 실시예 3의 색소 증감 광전 변환 소자 모듈은 광전 변환 효율이 우수하고, 최소 곡률 반경이 작고, 경량인 것을 알 수 있다. 비교예 4는 광전 변환 효율은 높지만, 보호 필름의 크기가 박막 글래스 기판의 크기보다도 작고, 박막 글래스 기판의 끝면이 보호 필름에 의해 덮여져 있지 않기 때문에, 실시예 3에 비해서 곡률 반경이 크다.
- [0130] 다음으로, 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에 대해서 설명한다.
- [0131] 도 7에 도시하는 바와 같이, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서는, 대극(5)은, Ti, Ni, Cr, Fe, Nb, Ta, W, Co 및 Zr 로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 다공질 절연층(4)층의 한쪽 면에 Pt, Ru, Ir 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 촉매층이 형성된 것 또는, Pt, Ru, Ir 및 C로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 1종 이상의 원소를 포함하는 재료로 이루어지는 박으로 이루어진다. 그리고, 1개의 색소 증감 광전 변환 소자의 대극(5)의 일단부는, 도전 재료(12)를 개재해서, 인접하는 색소 증감 광전 변환 소자의 투명 도전층(2)과 접합되어 있다. 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 그 박의 구성은 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈과 마찬가지로이다.
- [0132] 다음으로, 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법에 대해서 설명한다.
- [0133] 우선, 제1 실시 형태와 마찬가지로 공정을 진행시켜 다공질 절연층(4)까지 형성한 후, 각 투명 도전층(2) 상의 대극(5)의 접합부에 도전 재료(12)를 형성하고, 소정의 형상의 금속 또는 합금으로 이루어지는 박의 한쪽 면에 촉매층을 갖거나, 촉매층을 갖는 재료로 이루어지는 박으로 이루어지는 대극(5)을 형성하고, 이 도전 재료(12)와 접합한다.
- [0134] 다음으로, 제1 실시 형태와 마찬가지로 해서 취출 전극(6, 7)을 형성한다.
- [0135] 다음으로, 각 색소 증감 광전 변환 소자마다 미리 형성된 주액구의 부분을 제외하고, 각 색소 증감 광전 변환 소자 사이의 대극(5)과 다공질 절연층(4) 사이의 부분 및 대극(5)의 전체면에 접착층(8)을 형성한다.
- [0136] 다음으로, 각 색소 증감 광전 변환 소자마다 미리 형성된 주액구로부터 전해액을 주액하고, 적어도 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)의 전체, 전형적으로는 이들 색소 증감 반도체층(3) 및 다공질 절연층(4)과 대극(5)의 전체에 전해질을 함침시킨다.
- [0137] 이 후, 제1 실시 형태와 마찬가지로 보호 필름(9)의 접착 이후의 공정을 진행시켜 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 제조한다.
- [0138] 이 제3 실시 형태에 따르면, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 이점 외에, 다음과 같은 이점을 얻을 수 있다. 즉, 대극(5)은 금속 또는 합금으로 이루어지는 박 상에 촉매층을 갖는 것 또는, 촉매층을 갖는 재료로 이루어지는 박으로 이루어지는 것이기 때문에 대극(5)을 얇게 구성할 수 있음으로써, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 박형화 및 경량화가 가능하다. 또한, 대극(5)을 구성하는 금속 또는 합금으로 이루어지는 박 및 촉매층의 재료 또는 촉매층을 갖는 재료는 선택의 폭이 넓고, 대극의 재료면에서의 제약이 없다. 또한, 색소 증감 반도체층(3)과 대극(5)은 다공질 절연층(4)으로 이격되어 있기 때문에, 색소 증감 반도체층(3)의 색소가 대극(5)에 흡착하는 것을 방지할 수 있어, 특성의 열화가 발생하지 않기 때문에, Z형 구조의 색소 증감 태양 전지 모듈과 동등

한 발전 성능을 갖는 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 실현할 수 있다.

[0139] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 실시예에 대해서 설명한다.

[0140] 실시예 4

[0141] FTO 글래스 기판을 사용해서 실시예 1과 마찬가지로 공정을 진행시켜 색소 증감 TiO₂ 소결체를 제작한 후, 이방 도전성 페이스트를 0.5mm 폭으로 스트라이프 형상의 색소 증감 TiO₂ 소결체와 평행하게 되도록 도포해서 건조시켰다.

[0142] 다음으로, 두께 0.05mm의 티탄 박의 한 쪽 면에 0.05mM의 염화 백금산의 이소프로필알코올(IPA) 용액을 스프레이 코트하고, 385℃에서 소성한 대극을 6mm×40mm의 크기로 잘라내고, 염화 백금산을 스프레이한 면을 색소 증감 TiO₂ 소결체를 향하게 하여, 위치 정렬을 행한 후에, 상기한 이방 도전성 페이스트와 대극을 열 압착에 의해 접합하였다.

[0143] FTO 글래스 기판 상에 주액용의 직경 1mm의 패턴을 남기고, 각 색소 증감 광전 변환 소자를 모두 덮도록 스크린 인쇄로 UV 경화형 접착제를 도포하였다. 도포 후, 기포가 완전하게 빠지면 컨베이어식의 UV 노광기로 UV 경화형 접착제에 자외광을 조사해서 경화시켰다.

[0144] 다음으로, 실시예 1과 마찬가지로 조제한 전해질 조성물을 상기와 같이 준비된 직경 1mm의 주액구로부터 감압 하에서 주입한 후, 0.4MPa의 가압하에서 30분간 유지하고, 전해액을 각 색소 증감 광전 변환 소자 내에 완전하게 침투시켰다. 이와 같이 해서, 색소 증감 TiO₂ 소결체 및 다공질 절연층에 전해질이 함침되었다.

[0145] 다음으로, 상기한 전해액의 주액구를 UV 경화형 접착제에 의해 밀봉한 후, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 색소 증감 광전 변환 소자측에 보호 필름을 접착함과 함께, 글래스 기판을 연마해서 두께 0.1mm의 박막 글래스 기판으로 하고나서 이 박막 글래스 기판의 이면에 보호 필름을 접착하고, 박막 글래스 기판으로부터 밀려나온 부분에서 이들 보호 필름을 접합하고, 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 얻었다.

[0146] 다음으로, 본 발명의 제4 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에 대해서 설명한다.

[0147] 이 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서는, 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈에서, 전해질이, 요오드를 포함하며, 또한 이소시아네이트기(-NCO)를 적어도 1개 갖는 화합물을 포함하며, 적합하게는 또한, 이 화합물이 동일한 분자 내에 이소시아네이트기 이외에 질소 함유 관능기를 적어도 1개 이상 포함하거나, 혹은, 이 화합물 이외에 질소 함유 관능기를 적어도 1개 이상 갖는 화합물을 더 포함하는 전해질 조성물로 이루어진다. 이소시아네이트기(-NCO)를 적어도 1개 이상 갖는 화합물에 특별히 제한은 없지만, 전해질의 용매나 전해질염, 그 밖의 첨가제와 상용하고 있는 것이 바람직하다. 질소 함유 관능기를 적어도 1개 이상 갖는 화합물은, 적합하게는, 아민계 화합물이지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 이 아민계 화합물에 특별히 제한은 없지만, 전해질의 용매나 전해질염, 그 밖의 첨가제와 상용하고 있는 것이 바람직하다. 이와 같이 이소시아네이트기를 적어도 1개 이상 갖는 화합물에 질소 함유 관능기를 공존시키면, 특히 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 개방 전압의 증가에 크게 기여한다. 이소시아네이트기를 적어도 1개 이상 갖는 화합물은, 구체적으로는, 예를 들어, 이소시아산 페닐, 이소시아산 2-클로로에틸, 이소시아산 m-클로로페닐, 이소시아산 시클로헥실, 이소시아산 o-톨릴, 이소시아산 p-톨릴, 이소시아산 n-헥실, 2,4-디이소시아산 톨릴렌, 디이소시아산 헥사메틸렌, 4,4'-디이소시아산 메틸렌디페닐 등이지만, 이것에 한정되는 것이 아니다. 또한, 아민계 화합물은, 구체적으로는, 예를 들어, 4-tert-부틸피리딘, 아닐린, N,N-디메틸아닐린, N-메틸벤즈이미다졸 등이지만, 이것에 한정되는 것이 아니다.

[0148] 상기 이외는, 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈과 마찬가지로이다.

[0149] 이 제4 실시 형태에 따르면, 제1 실시 형태와 마찬가지로의 이점 외에, 전해질이, 이소시아네이트기를 적어도 1개 이상 갖는 화합물을 포함하는 전해질 조성물로 이루어짐으로써, 단락 전류 및 개방 전압의 양쪽을 증가시킬 수 있고, 이것에 의해 광전 변환 효율이 극히 높은 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 얻을 수 있다고 하는 이점을 얻을 수 있다.

[0150] 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 실시예에 대해서 설명한다.

[0151] 실시예 5

[0152] 실시예 1에서, 전해질 조성물의 조제 시에, γ-부티로락톤 3g에 요오드화 나트륨(NaI) 0.045g, 1-프로필-2,3-디

메틸이미다졸륨요오드화물 1.11g, 요오드(I₂) 0.11g, 4-tert-부틸피리딘 0.081g 외에 이소시안산 페닐 0.071g(0.2mol/L)을 용해시킨다. 그 밖에는 실시예 1과 마찬가지로 해서 색소 증감 광전 변환 소자 모듈을 얻었다.

산업상 이용 가능성

[0153] 이상, 본 발명의 실시 형태 및 실시예에 대해서 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은, 상술한 실시 형태 및 실시예에 한정되는 것이 아니라, 본 발명의 기술적 사상에 기초하는 각종 변형이 가능하다.

[0154] 예를 들어, 상술한 실시 형태 및 실시예에서 예로 든 수치, 구조, 형상, 재료, 원료, 프로세스 등은 어디까지나 예에 불과하며, 필요에 따라서 이들과 상이한 수치, 구조, 형상, 재료, 원료, 프로세스 등을 이용해도 된다.

도면의 간단한 설명

[0060] 도 1은 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 단면도.

[0061] 도 2는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 주요부의 확대 단면도.

[0062] 도 3은 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 평면도.

[0063] 도 4는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 주요부의 확대 평면도.

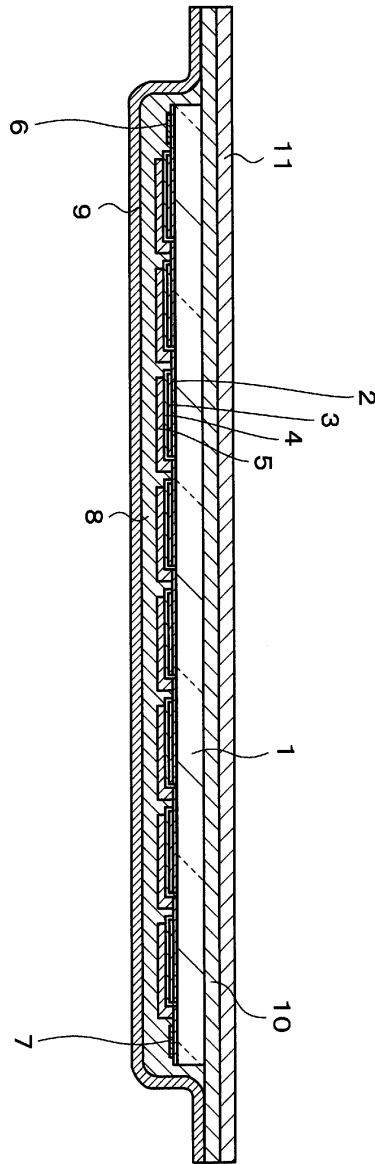
[0064] 도 5는 본 발명의 제1 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 제조 방법을 설명하기 위한 단면도.

[0065] 도 6은 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 단면도.

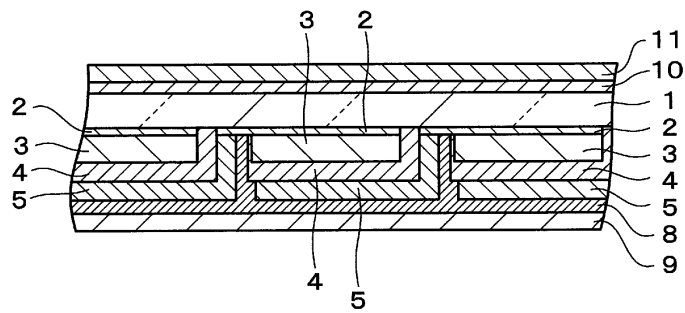
[0066] 도 7은 본 발명의 제3 실시 형태에 따른 색소 증감 광전 변환 소자 모듈의 주요부의 확대 단면도.

도면

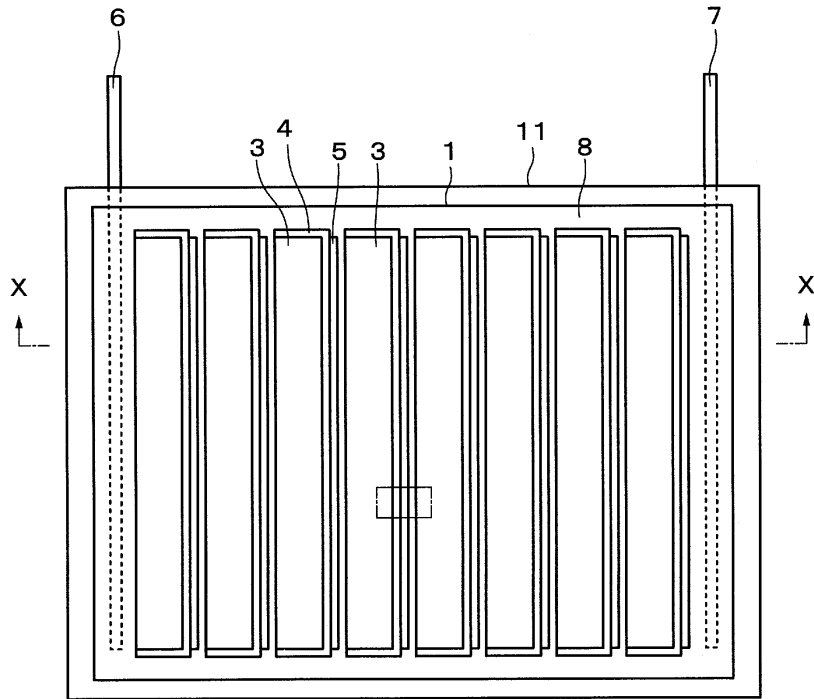
도면1



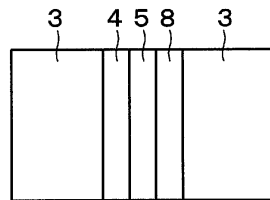
도면2



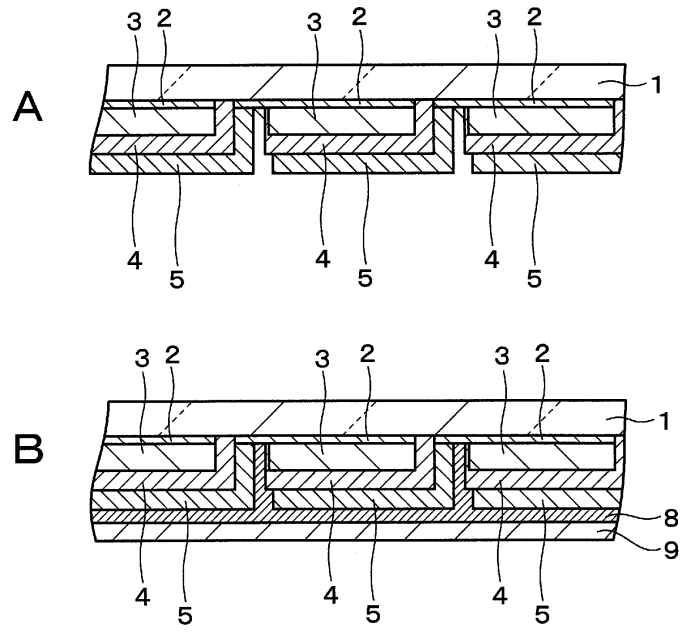
도면3



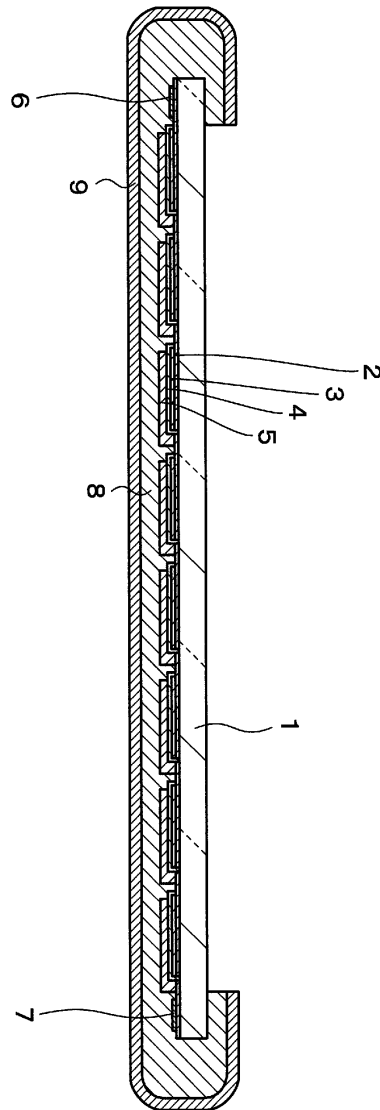
도면4



도면5



도면6



도면7

