

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-511236  
(P2012-511236A)

(43) 公表日 平成24年5月17日(2012.5.17)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00 (2006.01)	HO 1 M 14/00 P	5 F 1 5 1
HO 1 L 31/04 (2006.01)	HO 1 L 31/04 Z	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2011-539165 (P2011-539165)	(71) 出願人	511137161 エファセック エンジェニヤリア エー システマス, ソシエダッド アノニマ EFACEC-ENGENHARIA, S . A. ポルトガル ペー-4470-605 マ イア アパルタド 3078 グアルデイ ラス ファ エンジェニエイロ フレデリ コ ウルリッヒ
(86) (22) 出願日	平成21年12月4日 (2009.12.4)	(74) 代理人	110000800 特許業務法人創成国際特許事務所
(85) 翻訳文提出日	平成23年8月3日 (2011.8.3)	(72) 発明者	マガリャエス・メンデス, アデリオ・ミゲ ル ポルトガル ペー-4200-465 ポ ルト ファ ロベルト フリーアス 最終頁に続く
(86) 国際出願番号	PCT/IB2009/055511		
(87) 国際公開番号	W02010/064213		
(87) 国際公開日	平成22年6月10日 (2010.6.10)		
(31) 優先権主張番号	104282		
(32) 優先日	平成20年12月5日 (2008.12.5)		
(33) 優先権主張国	ポルトガル (PT)		

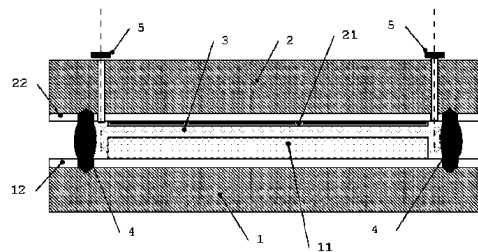
(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池のガラス封止方法

(57) 【要約】

本発明は、色素増感型太陽電池と呼ばれる特定のタイプの太陽電池の新規な封止方法に関する。現在、これら電池の封止方法はポリマーに行われており、2つのガラス製の電極基板をつなげ、電池の内部の含有物を外部から隔離する。ガラスによる封止方法は電池寿命を延ばすという長所がある。しかしながら、ガラスによる封止方法は、太陽電池の分解の原因となる可能性があるため、電池全体を加熱してはならない。開示した方法は、粉末又はペースト状のガラス前駆体の条体を使用し、電池の外縁周囲全体を結合させるものである。そして、ガラス前駆体の条体は、レーザー光によって融点まで加熱され、電池の2つの基板を貼り付けることができる。

【選択図】 図1

Figure 8



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

光電極(1)と対向電極(2)とを形成するガラスシートで構成された色素増感型太陽電池の封止方法であって：

- a. ガラス前駆体の条体(4)を前記光電極(1)のガラスシート内部の外縁周囲に付着させ；
- b. 2つの電極である前記光電極(1)と前記対向電極(2)を、予め構成成分が許容する最高温度にまで加熱し、
- c. 2つの電極(1, 2)を閉じ、レーザー光(26)を使用することによって接合し；
- d. 前記2つの電極(1, 2)のガラスシートが、接合するために使用されるレーザー光(26)の波長に対して透過性があることを特徴とする封止方法。

10

## 【請求項 2】

請求項1記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、前記ガラスの条体(4)を、前記光電極(1)に形成された溝に付着させ、透明な導電性酸化物(12)を前記溝から除去することを特徴とする封止方法。

## 【請求項 3】

請求項1又は2に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、前記光電極(1)と前記対向電極(2)の間の結合は、前記2つの電極が接合される外縁周囲全体に沿って、予め定められた一定の距離で離間され、

20

前記距離が金属製の枠によって定められ、

前記接合により、前記光電極(1)の2枚のガラスシートへの前記封止用ガラス前駆体の条体(4)の接着が前記封止用ガラス前駆体の条体(4)を加熱するレーザー光の使用によって行われるように実行されることを特徴とする封止方法。

## 【請求項 4】

請求項1乃至3のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、

前記ガラス前駆体は350 と700 の間の非常に低い融点を有するガラス粉末又はガラス接合ペーストであることを特徴とする封止方法。

## 【請求項 5】

請求項1乃至4のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、

前記ガラス前駆体は、650 と990 の間の低融点を有し、酸化鉄( $Fe_2O_3$ )のケイ酸塩を主体とするペースト、又は同様の組成のガラス粉末であり、前記ペースト又は前記ガラス粉末は近赤外領域で不透過性を有することを特徴とする封止方法。

30

## 【請求項 6】

請求項1乃至5のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、

前記レーザー(26)は1000nmと1200nmの間の波長領域で最大出力を有することを特徴とする封止方法。

40

## 【請求項 7】

請求項1乃至6のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、

前記レーザー(26)は100W以上の最大出力を有することを特徴とする封止方法。

## 【請求項 8】

請求項1乃至7のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、

前記光電極(1)は、450 から520 の間の温度に加熱され、前記対向電極は385 から420 の間の温度に加熱されることを特徴とする封止方法。

## 【請求項 9】

50

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池のガラス太陽電池の封止方法であって、

前記レーザー光 ( 2 6 ) は前記対向電極 ( 2 ) 上に照射され、前記レーザー光は、前記ガラス前駆体の条体 ( 4 ) の吸光度が前記レーザー光 ( 2 6 ) により所望の温度に加熱するのに十分な波長を有することを特徴とする封止方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、レーザー光を用いて、色素増感型太陽電池 ( D S C : dye-sensitized solar cell ) のガラスによる封止方法に関する。

10

【 0 0 0 2 】

超低融点 ( 3 5 0 ~ 7 0 0 ) 又は低融点 ( 6 5 0 ~ 9 9 0 ) を有し、近赤外光スペクトル領域で高い吸収を有するガラス前駆体を用いる革新的な封止方法について示す。レーザー光がガラスの溶融を誘導するために使用され、結果的に太陽電池を封止する。

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

1 9 9 1 年、ブライアン・オレガンとマイケル・グレッツェルは色素増感型太陽電池の新しい製造方法を開発し ( 2 , 3 ) 、これによって、7 % 以上の効率を達成することができるようになった。それ以後、色素増感型太陽電池は、太陽電池の技術の中で低価格が約束された選択肢として考えられてきた ( 2 - 7 ) 。

20

【 0 0 0 4 】

色素増感型太陽電池は、2 つの電極の基板として作用する 2 枚の透明導電性酸化物 ( T C O : transparent conducting oxide ) によってコートされた 2 枚のガラスシートから構成される。2 つの電極は、導電性のイオン性液体、つまり、電解質液によって相互接続される光電極 ( P E ) と対向電極 ( C E ) である。光電極は、透明導電性酸化物がコートされたガラス上を被覆する、表面に色素吸着の単層を有する二酸化チタンのナノ多孔性層からなる。対向電極には、触媒層が導電性ガラス基板上に被覆されている。電解質液は典型的に、ヨウ化物イオン/三ヨウ化物イオン対を含むレドックス系の有機溶媒である。

【 0 0 0 5 】

これらの電池の作動原理は極めて簡単である。入射光子が色素分子によって吸収され、色素の電子が励起状態になる。そして、光励起状態の電子は半導体の伝導帯に注入される。半導体 ( 二酸化チタン ) のダイオード特性によって、電子は導電性ガラスシートに向かって浸透する。電子の流れは外部回路を通じて、対向電極の方向に流れ電気を生じる。対向電極の触媒の表面で、電子は電解質液中の三ヨウ化物イオンをヨウ化物イオンに還元する。そして、ヨウ素イオンは光電極に向かって拡散し、そこですでに光酸化された色素に電子を受け渡すことによって三ヨウ化物に還元される。したがって、太陽光から電気エネルギーへの変換サイクルは、その工程で化合物を消費することなく完結する。

30

【 0 0 0 6 】

実験室/試行スケールの概念から工場生産スケールへの移行はゆっくりと徐々に起きている。そのような遅れは、主として長期間での効率の損失、すなわち太陽電池の劣化に関する問題によって説明される。そのような問題は通常、電解質液の揮発性及び腐食性と、大気中の湿度や酸素に対する二酸化チタン及び色素の感受性とに関連する ( 8 ) 。

40

【 0 0 0 7 】

現状では、色素増感型太陽電池は、熱及び圧力下で封止材として作用する重合性樹脂で封止される。最も一般的に使用されている市販品としては、Du Pont 社の製品である S u r l y n ( 登録商標 ) や B y n e l ( 登録商標 ) 、 V a r i a n 社の T o r r S e a l ( 登録商標 ) がある。近年、色素増感型太陽電池に適用できるいくつかの他の封止材も、とりわけ中国や日本で特許されてきた ( 9 - 1 3 ) 。これらのポリマーの中で最も使用されているものの一つである S u r l y n は、いくつかの異なる方法に適用されている。他の応用例も適用できるが、ピターソンによれば ( 1 4 ) 、色素増感型太陽電池のモジュール

50

は100、絶対圧力約0.2 barで、およそ40分間で封止される。ピターソンによって示された方法と他の方法の主な違いは封止時間である。実際、封止時間と電池が曝される温度は将来的な性能を制限する。半導体表面の色素の吸収、つまり着色工程が、電池の封止前に行われる場合、封止時間は平均して20秒から180秒の間である。このような方法によって、色素の熱分解が最小限に抑えられる。同様の理由で、ピターソンの示した方法とは対照的に、封止工程後に電解質液を導入するやり方も一般的である。

#### 【0008】

さらに、高分子封止材では、温度のマイナス効果も見られる。これらの材料は、良好な機械的安定性を提供するにもかかわらず、長期間、大気中の湿度と酸素が電池の内部空間への拡散や、化合物の漏れを防止しない。そのような事実は材料に本来備わっている多孔性だけでなく、色素増感型太陽電池が太陽光に曝されると直面しなければならない熱分解にもよるものである。これらの条件下では、温度は60以上に簡単に達してしまう。さらに、これ以上の温度では、高分子材料が、相当量そして不可逆的に分解し始め<sup>(15)</sup>、汚染物質や化合物に対する電池の透過性を増加させる。

10

#### 【0009】

例えば、有機発光ダイオード(OLEDs: organic light-emitting diodes)の製造方法で用いられる他の封止方法は、金属はんだ<sup>(16)</sup>を利用することからなる(特許文献1)。しかしながら、この種のはんだは温度に対してあまり安定であるとはいえない。これは関与する2つの材質、すなわちガラスと金属の熱膨張係数の差による<sup>(17)</sup>。色素増感型太陽電池が通常太陽光の下に曝されたときに達する温度を想定すると、この封止方法は最適であるとはいえない。

20

#### 【0010】

2007年2月、色素増感型太陽電池の別の封止方法が発表された。この方法では、光電極のみが透明なガラスで作られている<sup>(18)</sup>。さらに、対向電極は電池の活性領域を制限する、対向電極と同じ材質の遮断壁を有する。そして、樹脂がこの遮断壁に塗布され、レーザー光によって溶融され、電池を封止する。レーザー光は封止樹脂を溶融するために光電極ガラスを通り、電池に垂直に照射される。冷却すると、樹脂は凝固し、2つの電極を一緒に封止する。同じ著者による2つ目の論文は、樹脂又はガラスが封止材として作用する非常に類似した方法を発表したものである<sup>(19)</sup>。封止材は対向電極(陽極)上に塗布され、レーザー光は、光電極(陰極)を通して垂直に照射され、封止材の温度を上昇させ、封止材を溶融させることによって、電池を封止する。

30

#### 【0011】

最近、ガラスフリットの使用が広く報告されている。ガラスフリットはガラスラス/ガラスモジュールを封止するために使用され、非常に安定した、温度、化学的、機械的特性を示す<sup>(17、20、21、22、23、24)</sup>。しかしながら、ガラス/ガラス封止では、溶融工程はむしろ高温を要する。この事実は、色素着色工程が封止工程自体の後に実施されなければならないことを意味する。さらに、通常ガラスフリットは、対向電極で触媒を汚染するおそれがある多量の鉛を含む<sup>(20)</sup>。これらの材料は通常ガラス封止工程<sup>(25)</sup>、特に有機LED、ディスプレイ、センサーや他の光学機器の封止に使用されている。例えば、2007年6月に公開の特許文献2では、酸化鉄( $Fe_2O_3$ )、又は、酸化アンチモン-酸化バナジウム-酸化リン( $Sb_2O_3-V_2O_5-P_2O_5$ )が添加された希少金属酸化物で形成されたガラスフリットを用いた有機LEDの封止方法が記載されている<sup>(17)</sup>。これらの材料は、赤外線放射のレーザー光によって溶融される。しかしながら、より均一な封止材を得るために、予備焼結工程を実施している。この公報によれば、予備焼結温度は390から415で、工程で約2時間要することが報告されている。記載されている焼結工程によれば<sup>(17)</sup>、この温度は一般的に用いられている焼結工程の温度( $\sim 600$ )に比べて優位に低い。しかし、色素増感型太陽電池に適用するにはなお高温である(2007年9月発行の特許文献3、2007年7月の特許文献4)。本願明細書で提案する封止方法は、前述のすべての方法と区別されるものである。実際に、本発明は、低温あるいは超低温の融点を有する、ガラス又はガラスフリットを用いる

40

50

ことを特徴とする。それによって、封止するとき存在するすべての構成物の熱安定性の温度を超えて電極を加熱しないように、また、例えば、特許文献2に負の側面として記載されているような高温に構成物を長時間曝さないようにしている。そして、最終的に、電池の活性成分にダメージを与えない温度で、両電極を予備加熱工程後にレーザー光を利用して、封止材を溶融し、太陽電池を封止する。

#### 【0012】

色素増感型太陽電池の製造は大気中に存在する酸素や他の物質と反応する揮発性の材料や成分を使用するので、封止システムは大気状態や電解質液の腐食作用に対して有効かつ耐性がある必要がある。前述のように、今日ではほとんどの場合、SurlynやBynelの高分子フィルムが色素増感型太陽電池の封止に使用されている。これらの封止システムは以下の2つの欠点がある。すなわち、システムが環境や太陽光に曝されると、極めてはやい劣化が生じることと、システムが揮発性の物質やガスに高い透過性のある重合性フィルムを基にしているので、劣化工程の促進に通じることである。この問題を克服する方法は、電池の活性化領域を安全に区切る、溶融したガラスの境界を用いることである。溶融したガラスは前述した化学種に対し不透過性を有し、太陽光や大気の下で安定である。さらに、ガラスは、電気的な絶縁体としても作用する。しかしながら、電池のすべての構成要素を分解することなく封じ込めるために、いかにして2つのガラス基板を接合するかという問題が生じる。本願明細書はガラスの条体とレーザー光とによって、色素増感型太陽電池を封止する革新的な方法を開示する。

10

#### 【先行技術文献】

20

#### 【特許文献】

#### 【0013】

【特許文献1】国際公開第2004/092566号パンフレット

【特許文献2】国際公開第2007/067402号パンフレット

【特許文献3】欧州特許出願公開第2006838615号明細書

【特許文献4】特開2007-550595号公報

#### 【発明の概要】

#### 【0014】

封止は、色素増感型太陽電池の安定性と劣化に重要な役割を果たす。なぜならば、封止により、電池内部の成分を外部の汚染物質から隔離し、重要な化合物の損失を回避させるからである。理想的な封止材料は、i) 操作条件下、つまり、強い太陽放射や屋外環境の条件下で、安定であり、ii) 電池のすべての化学物質、主として電解質液の酸化還元対に対して、化学作用をおこさず、iii) 他の大気中の汚染物質と同様に、電池の化学物質、及び、構成要素や大気中の酸素や湿度に対して不透過性であり、iv) 電気的に絶縁体であり、v) 材料が低価格であり、vi) 電池の正確な操作法に影響を与えない簡単な付着方法に適していなければならない。

30

#### 【0015】

色素増感型太陽電池の製造方法は周知であり、多くの参考文献に記載されている(3、14、24、26、27、28)。TCO(導電性酸化物)と表される導電性の材料(つまりSnO<sub>2</sub>:F)でコートされた2枚のガラスシートは通常、光電極と対向電極の材料として使用されている。コートされたガラス板は光学的に高い透過性(>80%)と低いオーム抵抗性(<10)を有する。光電極は、二酸化チタンペーストの層が塗布され、450で焼結される。一方、対向電極は、385~420の温度で約20~30分加熱され、触媒の焼結が行なわれる。集電体のグリッドも発生した電流を取り込むために、ガラス基板の上へ付着される。これらすべての工程後に、光電極は対向電極とともに封止される。

40

#### 【0016】

明細書で開示される封止方法は、太陽電極の光電極の周囲の溝へのガラスの条体の付着によって実施される。溝は、ガラス前駆体の付着を容易にし、封止領域全体にわたる機械的安定性をより確実なものにする。この領域では、封止方法をより効果的なものとするために、TOCを除去することができる。ガラス前駆体の付着は、二酸化チタンのスクリー

50

ン印刷後に実施される。二酸化チタンの焼結後、温度は所望のレベルに維持されるが、電極のすべての構成要素の耐性限界を超えないようにする<sup>(15、29)</sup>。したがって、光電極は対向電極の温度限界近くである385 ~ 420 に冷却される。次に、封止材のガラス前駆体を、室温で、光電極のガラスシート上に付着させ、封止材料と電極基板との間の接着工程が開始される。触媒及び集電体のグリッドによってコートされた対向電極は、高温で光電極のガラス基板の上に配置される。TCOはまた、光電極の封止されている周囲から取り除かれ得る。半導体とプラチナ触媒の焼結工程によってもたらされる、2つのガラス基板の初期の加熱は、前記ガラスシートのガラス前駆体の接着を促進する。この色素増感型太陽電池製造方法の最適化は特許文献2で提案された長時間の加熱工程を回避する。光電極と対向電極の結合は、2つの電極が、通常金属製の枠により実現され、封止されている周囲の全体にわたって、予め定められた一定の距離で離間するように行なわれる。2つの電極のガラスシートに封止用ガラス前駆体の永久的な接着の接合工程を実施するために、2つのガラスシートを接触した後、接合する温度まで上昇させる必要がある。しかし、電池の内部の構成要素は破壊されてはならない。そして、この特別な温度上昇は対向電極を垂直に照射するレーザーを使用することによって達成される。対向電極を横断するとき、ガラス前駆体の条体を溶融させ、電池の他の部分の過熱を避けるように、ガラス前駆体の条体にレーザー光を照射する。

#### 【0017】

封止用ガラス前駆体は、低融点を含むある種の特別な性質を有する必要がある。電極のガラスの融点は、その組成によるが、1000 から1200 の間である<sup>(30)</sup>。しかしながら、より低い融点(350 から700 の間)や低い融点(650 から990 )のガラスを得ることも可能である<sup>(31)</sup>。ガラス前駆体の付着は、ガラスペースト<sup>(31、32)</sup>あるいはガラス粉末<sup>(31)</sup>を用いる、2つの方法で実施される。最初の方法は簡単な付着方法を基礎としているが、電池の異物混入の可能性という欠点を有する。異物は対向電極の孔を介して窒素流によって取り除かれ得る(図2)。

#### 【0018】

レーザー光によって、ガラス基板へのガラスの糸状の効果的な接合を達成するために、レーザーは、ガラスの条体が不透明である波長の放射線を出さなければならない。この方法により、ガラス製造メーカーが推奨する温度プログラムによって、レーザー光が対向電極を横断し、ガラスの条体を加熱する。一方、封止用ガラスが超低温の融点を有するならば、低い又は中程度の吸光レベルであっても十分に所望の加熱が行われるので、ガラスはレーザー光に対して完全に不透明である必要はない。

#### 【0019】

電極の接合後、電池を冷却しなければならない。その後、色素と電解質液が対向電極側の小さい孔を通して電池に導入される<sup>(26)</sup>。これらの孔は、電池の構成要素が完全に添加された後に閉鎖される必要がある。そのために、少量の封止用ガラス前駆体が孔の上を被覆し、レーザー光を用いた次の溶融が実施される。この工程はレーザー光の波長に対して不透光なガラスを使用する方が良い。また、封止用ガラス前駆体と電極のガラスの熱膨張率、すなわち、約 $(8.6 - 9.2) \times 10^{-6} / (50 \text{ から } 350 \text{ の温度範囲})$ が酷似しなければならないことについて言及することは重要である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0020】

【図1】図1は、封止方法の概要を示す。

【図2】図2は、封止された色素増感型太陽電池の長手方向の断面図を示す。

#### 【0021】

(実施例1 - 超低融点のガラスペーストによる色素増感型太陽電池の封止)

本実施例は、特定の種類のガラス前駆体の使用と個々の適用方法を示す。選択した封止用ガラス前駆体は、鉛を含むホウケイ酸アルミニウムである。封止用ガラス前駆体は、566 の融点と、 $10^3 \text{ p a} \cdot \text{s}$ の中粘度とを有する。このガラスペーストの条体は、直径が1mmであり、長さ7cm、幅5cmの色素増感型太陽電池の外縁部の周囲に沿って

付着させた。光電極において、ガラス基板に、ガラスペーストの条体をより確実に位置決めするために切開部分が設けられた。光電極のガラス基板上に被覆した二酸化チタン半導体の焼結後、1分間に10度の割合で、450から520にすばやく加熱された。封止用ガラス前駆体を、ガラス基板を520に維持しながら、全切開部分に沿って、すぐに付着させる。付着後は385から420の一定の温度範囲を保たなければならない。この冷却工程は、対向電極が光電極のガラス基板に接触するときに、対向電極の過熱を避けるために極めて重要である。次に、接合線に沿って切開部分が設けられた対向電極は、温度385で光電極の最上部に配置される。小さなアルミニウム枠により、光電極と対向電極のガラスシートの間は、30 $\mu$ mの一定の距離を保たれる。対向電極側から、1064nmの波長で、120Wの中程度のレーザーダイオードによって、封止用ガラス前駆体に垂直に照射する。レーザー光は、ガラス溶融工程の間の形成された気泡全てが消えるまで数回にわたって色素増感型太陽電池周囲を通過し、適正な電池の接合が行われる。工程の最後に、電池は室温まで冷却されるために放置され、窒素流が封止工程中に導入された潜在的な汚染物質を除去するために用いられる。この窒素流は、色素と電解質液を次に導入するために、対向電極のガラス基板にあらかじめ形成された孔を通して電池内に導入される。

10

#### 【0022】

(実施例2-低融点のガラスペーストによる色素増感型太陽電池の封止と1100nmでの吸着)

本実施例は、低融点であり、赤外線照射に対して不透明であるガラス前駆体を使用した実施例を示す。ガラス前駆体ペーストは、酸化鉄( $Fe_2O_3$ )を含有し、鉛化合物を含まず、約990(10<sup>3</sup>Pa·sという中粘度)の融点を有し、1100nmで吸光度のピークを示すケイ酸エステルである。このガラスペーストで作られた直径1mmの条体を長さ7cm、幅5cmの色素増感型太陽電池の外周に付着させた。光電極において、ガラス基板に、ガラスペースト条体をより確実に位置決めするために、小さい切開部分を設けた。光電極のガラス基板に被覆した二酸化チタン半導体を焼結した後、1分間に10度の割合で、450から520まで急速に加熱した。封止用ガラス前駆体を、520に維持されたガラス基板の切開部分全体で急速に付着させた。付着後は385から420の一定の温度範囲を保たなければならない。この冷却工程は、対向電極が光電極のガラス基板に接触するときに、対向電極の過熱を避けるためにきわめて重要である。次に、対向電極も接合線に沿って切開部分が設けられた対向電極は、温度385で光電極の最上部に配置される。小さなアルミニウム枠により、光電極と対向電極のガラスシートの間は、30 $\mu$ mの一定の距離を保たれる。対向電極側から、1064nmの波長で、120Wの中程度のレーザーダイオードによって、封止用ガラス前駆体に垂直に照射する。レーザー光は、ガラス溶融工程の間に形成された気泡全てが消えるまで数回にわたって色素増感型太陽電池周囲を通過し、適正な電池の接合が行われる。工程の最後に、電池は室温まで冷却されるために放置され、窒素流が封止工程中に導入された潜在的な汚染物質を除去するために用いられる。この窒素流は、色素と電解質液を次に導入するために、対向電極のガラス基板にあらかじめ形成された孔を通して電池内に導入される。

20

30

#### 【0023】

図1は、封止方法の概要を示すが、これに限定されるわけではない。図中の以下の番号の部位は下記のものを示す。

40

1. 透明な導電性のガラスシート(TCO), 色素増感型太陽電池光電極基板;
2. 透明な導電性のガラスシート(TCO), 色素増感型太陽電池対向電極基板;
4. 2つの電極の封止材(材料: 低融点、超低融点のガラスペースト又はガラス粉末であるガラス前駆物質);
11. 色素が吸着された二酸化チタンの半導体;
12. 蛍光体がドーブされた酸化スズからなるTCO層;
21. プラチナ触媒;
22. 蛍光体がドーブされた酸化スズからなるTCO層;

50

### 23. 電解質液と色素を注入するための小孔

図2は、封止された色素増感型太陽電池の長手方向の断面図を示す。図1に記載されたものに加えてさらに以下の番号の部位は下記のものを示す。

#### 3. 電解質液；

5. 色素と電解質液を注入するための対向電極側に形成された小孔の封止材（材料：低融点、超低融点のガラスペーストまたはガラス粉末であるガラス前駆体）

#### 【0024】

半導体（11）を含む光電極（1）と、対向電極（2）とを封止する方法は、光電極（1）のガラスシートの外縁周囲に封止材（4）を付着させることによって行なわれる。対向電極（2）は光電極（1）の基板の最上部に配置される。封止方法は、レーザー光が対向電極（2）を垂直に通過するとき、電極（1）と（2）の間に配置された封止材（4）の熔融を引き起こすことによって行なわれる。

10

#### 【0025】

電池内に電解質液と色素を導入するために形成された孔の封止は、孔の領域にガラス封止材（5）を少量被覆させ、その後、レーザー光により封止材（5）を熔融させることによって行われる。

#### 【0026】

超低融点のガラス前駆体は、好ましくはScott社製のペースト8596（不透明なんだガラス）、または、粉末ガラス8465（ガラス質のんだガラス）である<sup>(31)</sup>。低融点のガラス前駆体はまた、好ましくはScott社製の低融点のガラスペースト8516（赤外吸収封止ガラス）である<sup>(31)</sup>。

20

#### 【0027】

封止方法を実行するために使用されたレーザーは、最大出力100W以上で波長領域が1000nmと1200nmの間のものである。

#### 【0028】

記載されたガラス材料を使用するために、製造メーカーによって公表されている個々の操作上の制約は考慮されなければならない。これにより、光電極は450と520の間で加熱し；対向電極は385と420の間で加熱し；ガラス前駆体の条体を光電極に付着させ；レーザー光は対向電極の基板側から照射しなければならない。

#### 【0029】

（参考文献）

30

[1] T. Skotheim; "Dye-sensitized Solar Cells"; US4190950, 1980.

[2] B. O'Regan, M. Gratzel; "A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films"; Nature, 353, pg. 737, 1991.

[3] A. Kay, M. Gratzel, B. O'Regan; "Process for Producing a Photoelectrochemical Cell and a Cell thus Produced"; WO9318532, 1993.

[4] S.S. Hegedus, A. Luque; "Status, Trends, Challenges and the Bright Future of Solar Electricity from Photovoltaics" em Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, editado por S. S. Hegedus e A. Luque, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

40

[5] K. Hara, H. Arakawa; "Dye-sensitized Solar Cells", em Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, editado por S. Hegedus e A. Luque, John Wiley & Sons, Ltd, 2003.

[6] M. Gratzel, K. Kalyanasundaram; "Artificial photosynthesis: Efficient dye-sensitized photoelectrochemical cells for direct conversion of visible light to electricity"; Current Science, 66(10), 706-714, 1994.

[7] F.-T. Kong, S.-Y. Dai, and K.-J. Wang; "Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells"; Advances in Optoelectronics, vol. 2007, 13 pp., 2007. (doi:10.1155/2007/75384).

[8] E. Figgemeier, A. Hagfeldt; "Are dye-sensitized nano-structured solar cells

50



- stable? An overview of device testing and component analyses ” ; International Journal of Photoenergy, 6, 127-140, 2004.
- [9] K. Wang, S. Dai, Y. Sui; “ Sealing Method of Dye Sensitized Solar Cell ” ; CN 1444294, 2003.
- [10] H. Mikuni, K. Kishi, T. Onoguchi; “ Sealing Material Composition for Dye-sensitized Solar Cell ” ; WO2006095639, 2006.
- [11] H. Nakagawa, Y. Yabuuchi; “ Sealing Material for Dye-sensitized Solar Cell ” ; JP2007048504, 2007.
- [12] K. Hiwatari, N. Masuyama; “ Sealing Structure of Dye-sensitized Solar Cell ” ; JP2007073401, 2007. 10
- [13] K. Kishi; “ Sealing Agent for Dye-sensitized Solar Cell ” ; JP2007087684, 2007.
- [14] H. Petterson, T. Gruszecki, L. Johansson, P. Johander; “ Manufacturing method for monolithic dye-sensitised solar cells permitting long-term stable low-power modules ” ; Solar Energy Materials & Solar Cells, 77, 405, 2003.
- [15] A. Hinsch, J. Kroon, R. Kern, I. Uhlendorf, J. Holzbock, A. Meyer, J. Ferber; “ Long-term Stability of Dye-Sensitised Solar Cells ” ; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 9, 425, 2001.
- [16] M. Anandan; “ Metal Seal Packaging for Organic Light Emitting Diode Device ” ; WO/2004/092566, 2004. 20
- [17] L.A. Lamberson; “ Glass Package that is Hermetically Sealed with a Frit and Method of Fabrication ” ; WO/2007/067402, 2007.
- [18] G. Ichiro, O. Yasuo, E. Satoshi, T. Atsuya, F. Keizo; “ Dye-sensitized Solar Cell and its Sealing Method ” ; JP2007042460, 2007.
- [19] G. Ichiro, O. Yasuo, E. Satoshi, T. Atsuya, F. Keizo; Dye-sensitized Solar Cell and its Sealing Method; JP2007048674, 2007.
- [20] R. Sastrawan, J. Beier, U. Belledin, S. Hemming, A. Hinsch, R. Kern, C. Vetter, F. M. Petrat, A. Prodi-Schwab, P. Lechner, W. Hoffmann; “ New Interdigital Design for Large Area Dye Solar Modules Using a Lead-free Glass Frit Sealing ” ; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 14, 697, 2006. 30
- [21] W.J. Leea, E. Ramasamy, D.Y. Leea, J.S. Song; “ Glass frit overcoated silver grid lines for nano-crystalline dye sensitized solar cells ” ; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 183, 1-2, 133-137, 2006.
- [22] A. Hinsch, U. Belledin, H. Brandt, F. Einsele, S. Hemming, D. Koch, U. Rau, R. Sastrawan, T. Schauer; “ Glass Frit Sealed Dye Solar Modules with Adaptable Screen Printed Design ” ; 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion; Vol 1, pp. 32-35, Waikoloa, Hawaii, Maio de 2006.
- [23] R. Sastrawan, J. Beier, U. Belledin, S. Hemming, A. Hinsch, R. Kern, C. Vetter, F.M. Petrat, A. Prodi-Schwab, P. Lechner, W. Hoffmann; “ A glass frit-sealed dye solar cell module with integrated series connections ” ; Solar Energy Materials and Solar Cells, 90(11), 1680-1691, 2006. 40
- [24] J.M. Kroon, N.J. Bakker, H.J.P. Smit, P. Liska, K.R. Thampi, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Gratzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Wurfel, R. Sastrawan, J.R. Durran t, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G.E. Tulloch; “ Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance ” ; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 15(1), 1-18, 2006.
- [25] O. Steigelmann, T.R. Mulderij, H.A.M. van Hal; “ Glass frit and method for sealing glass surfaces together ” ; WO/2004/000745, 2004.
- [26] M. Spath, P.M. Sommeling, J.A.M. van Roosmalen, H.J.P. Smit, N.P.G. van der Burg, D.R. Mahieu, N.J. Bakker and J.M. Kroon; “ Reproducible Manufacturing of 50

Dye-Sensitized Solar Cells on a Semi-automated Baseline ” ; Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 11(3), 207-220, 2003.

[27] M. Gratzel; ” Dye-sensitized solar cells ” , J. Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 4, 145, 2003.

[28] M. Gratzel, “ Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells ” ; Inorganic Chemistry, 44, 6841, 2005.

[29] Y. Tanaka, M. Suganuma; “ Effects of Heat Treatment on Photocatalytic Property of Sol-Gel Derived Polycrystalline TiO<sub>2</sub> ” ; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 22, 1-2, 83-89, 2001.

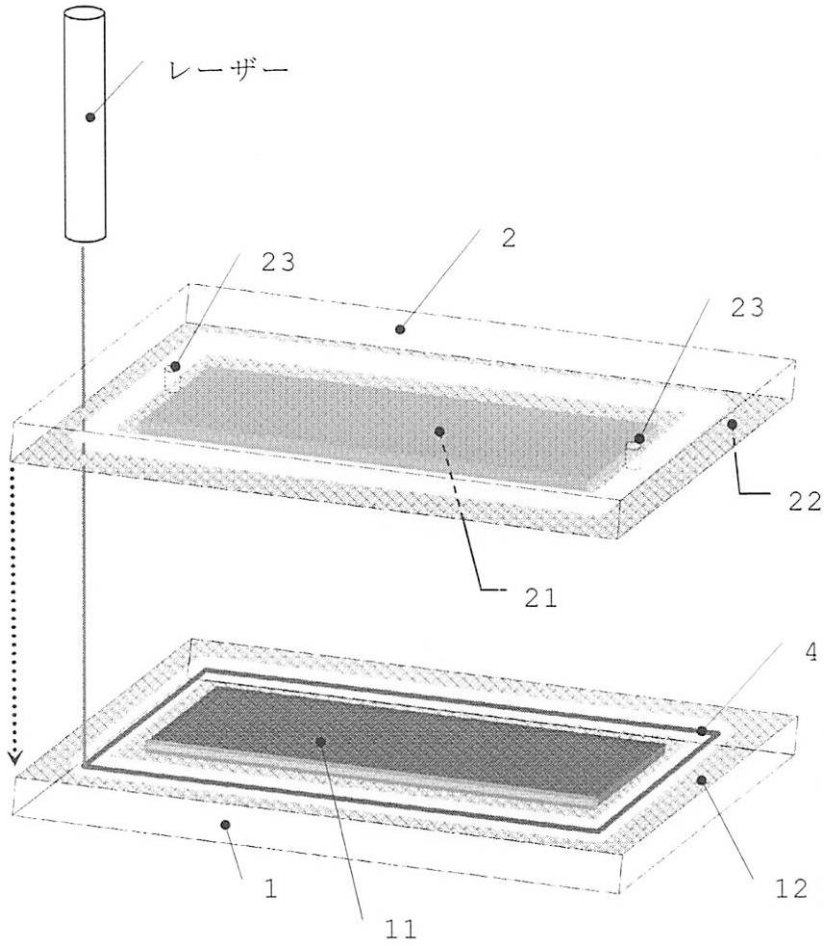
[30] J. Buckett, J.S. Marsh, A.C. Torr; “ Soda-lime-silica glass compositions ” ; WO/2002/016277, 2002.

10

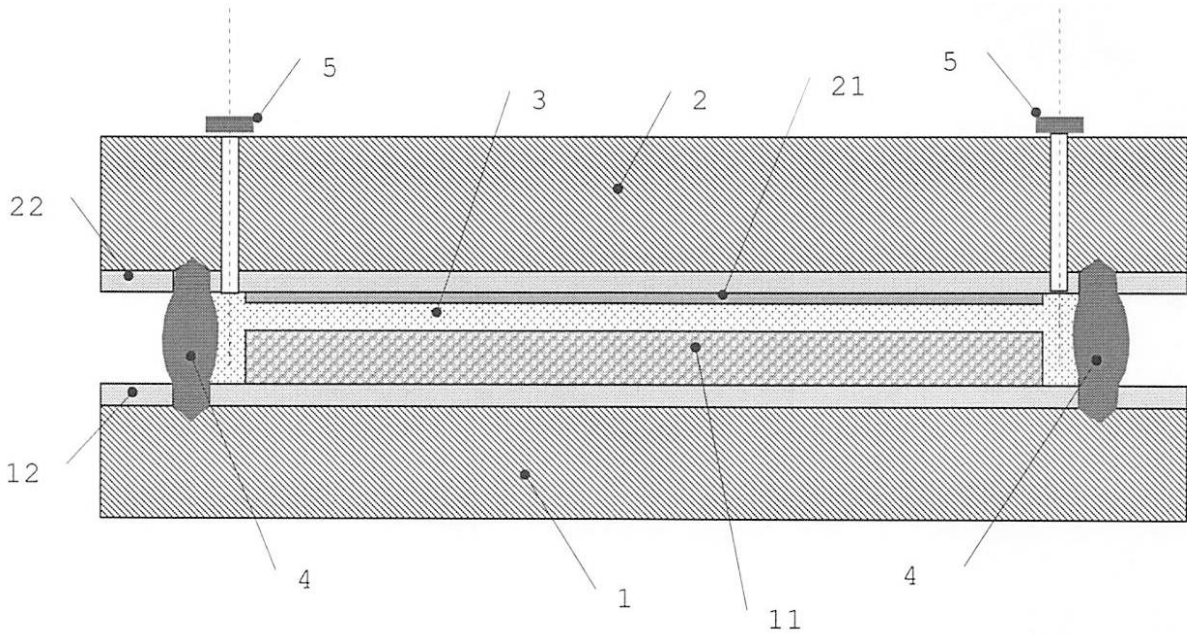
[31] “ Technical Glass Handbook ” ; [http://www.us.schott.com/epackaging/english/download/schott\\_techn\\_glaeser\\_us.pdf](http://www.us.schott.com/epackaging/english/download/schott_techn_glaeser_us.pdf), site Access in April of 2008.

[32] F. Vollkommer, F. Zwaschka, U. Mueller; “ Dielectric layer for discharge lamps and corresponding production method ” ; US 6693377, 2004.

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成23年5月24日(2011.5.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

**【補正の内容】****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

光電極（１）と対向電極（２）とを形成するガラスシートを有する色素増感型太陽電池の封止方法であって、

- a．ガラスの接着を行うのに十分に高い温度で、前記光電極（１）にダメージを与えない十分に低い温度に、前記光電極（１）を置く工程と；
- b．ガラス前駆体の条体（４）を前記光電極（１）のガラスシートの内部の外縁周囲に付着させる工程と；
- c．ガラスの接着を行うのに十分に高い温度で、前記光電極（１）及び前記対向電極（２）にダメージを与えない十分に低い温度に、２つの電極である前記光電極（１）及び前記対向電極（２）を置く工程と；
- d．前記２つの電極（１，２）を閉じ、レーザー光（２６）を使用することによって接合する工程とを備え；
- e．前記２つの電極（１，２）のガラスシートが接合に使用されるレーザー光（２６）の波長に対して透過性があることを特徴とする封止方法。

**【請求項 2】**

請求項 1 記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

- a．前記光電極を焼結後に、前記光電極を焼結温度に維持する工程と；
- b．前記焼結する工程の後、前記光電極を前記焼結温度から 385 ～ 420 の間の接合温度にする工程とをさらに前工程として備えることを特徴とする封止方法。

**【請求項 3】**

請求項 1 又は 2 に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

- a．前記ガラス前駆体の条体（４）を付着させる前に、前記光電極（１）を 450 ～ 520 の間の温度に加熱する工程をさらに備えることを特徴とする封止方法。

**【請求項 4】**

請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

前記光電極（１）を加熱する工程は、1 分間に 10 の割合であることを特徴とする封止方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

- a．前記２つの電極（１，２）を閉じ、前記レーザー光（２６）によって接合する工程の前に、前記光電極（１）及び前記対向電極（２）を 385 ～ 420 の間の温度に置くことを特徴とする封止方法。

**【請求項 6】**

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

前記光電極（１）と前記対向電極（２）との間の接合は、接合される周囲全体に沿って、２つの電極が予め定められた一定の距離で離間され、前記距離が金属製の枠によって定められ、前記接合する工程により、前記光電極（１）の２枚のガラスシートへの前記封止用ガラス前駆体の条体（４）の接着が前記封止用ガラス前駆体の条体（４）を加熱するレーザー光によって行われるように実行されることを特徴とする封止方法。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

前記距離が約 30  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする封止方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、

前記ガラス前駆体が、350 から 700 の間の融点を有する、ガラス粉末又はガラス接合であることを特徴とする封止方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、前記ガラス前駆体は、650 から 990 の間の融点を有し、酸化鉄 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) のケイ酸塩を主体とするペースト、又は、同様の組成のガラス粉末であり、近赤外領域付近で不透過性を有することを特徴とする封止方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、前記レーザー (26) は 1000 nm と 1200 nm の間の波長範囲で最大出力を有することを特徴とする封止方法。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 10 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、前記レーザー (26) は、最大出力が 100 W 以上であることを特徴とする封止方法。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池の封止方法であって、前記レーザー光 (26) は、前記対向電極 (29) 上から照射され、前記レーザー光 (26) は、前記ガラス前駆体の条体 (4) の吸光度が、前記レーザー光 (26) により所望の温度に加熱するのに十分な波長を有することを特徴とする封止方法。

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No PCT/IB2009/055511
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. H01G9/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/093962 A1 (DONGJIN SEMICHEM CO LTD [KR]; LEE CHONG-CHAN [KR]; KIM JONG-BOK [KR];) 7 August 2008 (2008-08-07)	1,4,6-9
Y	the whole document	2-3,5
Y	US 2007/164672 A1 (OMURA TETSUJI [JP] ET AL) 19 July 2007 (2007-07-19) paragraph [0028] - paragraph [0046]; figure 2	2
Y	US 2005/046338 A1 (PARK JIN-WOO [KR]) 3 March 2005 (2005-03-03) paragraph [0095]; figure 4	3
Y	JP 2008 115057 A (ELECTRIC POWER DEV CO) 22 May 2008 (2008-05-22) abstract	5
----- -/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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		"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date		"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
"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)		"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
16 March 2010	23/03/2010	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax. (+31-70) 340-3018	Authorized officer  Persat, Nathalie	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/IB2009/055511

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004 172048 A (FUJIKURA LTD) 17 June 2004 (2004-06-17) abstract	1-9
A	WO 2007/067402 A2 (CORNING INC [US]; LAMBERSON LISA A [US]; MORENA ROBERT M [US]) 14 June 2007 (2007-06-14) cited in the application the whole document	1-9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2009/055511

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2008093962	A1	07-08-2008	CN 101601139 A KR 20080072425 A	09-12-2009 06-08-2008
US 2007164672	A1	19-07-2007	CN 1951154 A WO 2005122645 A1 KR 20060135732 A	18-04-2007 22-12-2005 29-12-2006
US 2005046338	A1	03-03-2005	CN 1592508 A JP 4001590 B2 JP 2005071984 A KR 20050022882 A	09-03-2005 31-10-2007 17-03-2005 08-03-2005
JP 2008115057	A	22-05-2008	NONE	
JP 2004172048	A	17-06-2004	NONE	
WO 2007067402	A2	14-06-2007	CN 101454860 A EP 1971558 A2 JP 2008527656 T KR 20070088699 A US 2009069164 A1	10-06-2009 24-09-2008 24-07-2008 29-08-2007 12-03-2009



## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, JP, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

- (72)発明者 マガリヤエス・メンデス, ジョアキン・ガブリエル  
ポルトガル ペー - 4 2 0 0 - 4 6 5 ポルト ファ ロベルト フリーアス
- (72)発明者 ベレイラ・ダ・コスタ, アギラル・リベイロ, ヘレナ・イザベル  
ポルトガル ペー - 4 2 0 0 - 4 6 5 ポルト ファ ロベルト フリーアス
- (72)発明者 グレツツェル・ミハエル  
スイス ツェーハー - 1 0 1 5 ローザンヌ
- (72)発明者 マドゥレイラ・アンドラーデ, ルイーザ・マヌエラ  
ポルトガル ペー - 4 2 0 0 - 4 6 5 ポルト ファ ロベルト フリーアス
- (72)発明者 モレイラ・ゴンサウヴェス, ルイス・フランシスコ  
ポルトガル ペー - 4 2 0 0 - 4 6 5 ポルト ファ ロベルト フリーアス
- (72)発明者 ベイガ・ダ・コスタ, カルロス・アルビノ  
ポルトガル ペー - 4 2 0 0 - 4 6 5 ポルト ファ ロベルト フリーアス

Fターム(参考) 5F151 AA14

5H032 AA06 AS16 BB04 BB06 BB10 CC11 EE01 EE02 EE07 EE12  
EE18 HH05 HH06 HH07 HH08