

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-66278
(P2006-66278A)

(43) 公開日 平成18年3月9日(2006.3.9)

| | | | | | |
|---------------|-----------|--------------|--|---|-------------|
| (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 0 5 1 |
| HO 1 L 31/04 | (2006.01) | HO 1 L 31/04 | | X | 5 H 0 3 2 |

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 10 頁)

| | | | |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2004-248674 (P2004-248674) | (71) 出願人 | 000005278 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号 |
| (22) 出願日 | 平成16年8月27日(2004.8.27) | (74) 代理人 | 100086911 弁理士 重野 剛 |
| | | (72) 発明者 | 大野 信吾 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 |
| | | (72) 発明者 | 岩淵 芳典 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 |
| | | (72) 発明者 | 椎野 修 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会社ブリヂストン技術センター内 |

最終頁に続く

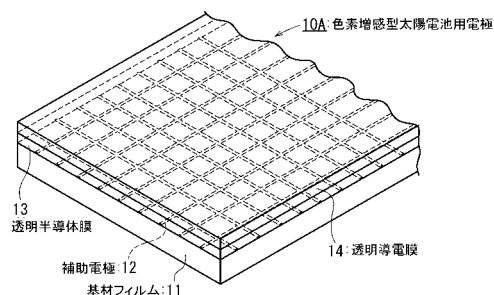
(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電極及び色素増感型太陽電池

(57) 【要約】

【課題】 基材上に透明導電膜が形成された色素増感型太陽電池用電極であって、透明導電膜よりも抵抗値の低い金属又は合金よりなるメッシュ状導電体を補助電極として設けることにより電極の低抵抗化を図った色素増感型太陽電池用電極において、補助電極の電解液による腐食の問題をより一層確実に解決し、耐久性、信頼性に優れた色素増感型太陽電池用電極を提供する。

【解決手段】 基材フィルム11上に金属又は合金のメッシュよりなる補助電極12が設けられ、この上に透明半導体膜13が形成され、最表層として透明導電膜14が形成されている。補助電極12を形成する金属又は合金としては、透明導電膜14よりも抵抗値の低い材料が用いられている。半導体膜13を設けることにより、補助電極12と透明導電膜14とが直接に接触しなくなり、局部電池の形成を防止して補助電極12の劣化を防止することができる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に、透明導電膜と、該透明導電膜よりも抵抗値の低い金属又は合金よりなるメッシュ状の補助電極とを設けた色素増感型太陽電池用電極であって、

該透明導電膜と補助電極との間に半導体膜が形成されていることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項 2】

請求項 1 において、該半導体膜が金属酸化物よりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項 3】

請求項 2 において、該半導体膜が酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの少なくとも 1 種よりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

10

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、透明電極膜 / 半導体膜 / 補助電極 / 基材の順に積層されていることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項 5】

請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項において、補助電極 / 半導体膜 / 透明電極膜 / 基材の順に積層されていることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項 6】

請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項において、該透明電極膜が ITO、FTO、ATO、AZO 又は GZO であることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

20

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項において、該補助電極がアルミニウム、銅及び銀の少なくとも 1 種よりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれか 1 項において、該補助電極の表面が不動態化されていることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれか 1 項において、該基材が高分子フィルムよりなることを特徴とする色素増感型太陽電池用電極。

30

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれか 1 項に記載の色素増感型太陽電池用電極を含むことを特徴とする色素増感型太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は色素増感型太陽電池用電極及び色素増感型太陽電池に係り、特に、基材上に透明導電膜が形成された色素増感型太陽電池用電極において、該透明導電膜よりも抵抗値の低い金属又は合金よりなるメッシュ状導電体を補助電極として設けることにより電極の低抵抗化を図った色素増感型太陽電池用電極であって、該補助電極の電解液による腐食の問題を改善した色素増感型太陽電池用電極と、この色素増感型太陽電池用電極を備える色素増感型太陽電池に関する。

40

【背景技術】

【0002】

増感色素を吸着させた酸化物半導体を電極に用いて太陽電池を構成することは既に知られている。図 4 は、このような色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。図 4 に示す如く、ガラス基板等の基板 1 上に FTO (フッ素ドープ酸化スズ)、ITO (インジウムスズ酸化物) 等の透明導電膜 2 が設けられ、この透明導電膜 2 上に分光増感色素を吸着させた金属酸化物半導体膜 3 が形成されている。この色素増感型半導体電極 4 と

50

対向して間隔をあけて対向電極 5 が配置されており、図示しない封止材により色素増感型半導体電極 4 と対向電極 5 との間に電解質 6 が封入されている。7 は、半導体電極 4 と対向電極 5 との間隔を維持するために周縁部に設けられた絶縁性のスペーサである。

【0003】

色素吸着半導体膜 3 は、通常、色素を吸着させた酸化チタン薄膜よりなり、この酸化チタン薄膜に吸着されている色素が可視光によって励起され、発生した電子を酸化チタン微粒子に渡すことによって発電が行われる。対向電極 4 は、ガラス又はプラスチック等の基板上にITOやFTO等の透明導電膜が形成され、この透明導電膜上に、透明導電膜と増感色素との間の電子の授受を促進させるための触媒としての白金膜又は炭素膜が、透過率を低下させない程度の膜厚に形成されたものである。また、電解質 6 としては、酸化還元

10

【0004】

色素増感型太陽電池の対向電極や半導体電極の基板上に設ける透明導電膜として、ITO等の金属酸化物膜よりも抵抗値の低い金属又は合金膜を形成すると、電解液中のヨウ素等により、この膜が腐食を受けるため、このような膜を形成することはできない。また、色素増感型太陽電池用電極の薄肉軽量化のために、基板をガラス基板に比べて耐熱性の低い高分子フィルムとする場合、成膜時の制約の問題から、低抵抗の透明導電膜の形成が困難である。このため、従来においては、対向電極や半導体電極の透明導電膜としては、ITO等の金属酸化物膜が採用されているが、このような金属酸化物膜よりなる透明導電膜は、抵抗値が十分に低いものではなく、このことが色素増感型太陽電池の光電変換効率を下げる原因となっている。特に、大面積化を図る場合、この透明導電膜の抵抗による損失が光電変換効率低下の原因となっている。

20

【0005】

上記従来の問題点を解決し、抵抗値が十分に低く、しかも電解液による腐食も受け難い、色素増感型太陽電池の光電変換効率の向上に有効な色素増感型太陽電池用電極として、本出願人は先に、図3に示す如く、基材フィルム 11 上に透明導電膜 14 が形成されてなる色素増感型太陽電池用電極において、基材フィルム 11 と透明導電膜 14 との間に、透明導電膜よりも抵抗値の低いメッシュ状の導電体（以下、この導電体を「補助電極」と称す場合がある。）12 を設けた色素増感型太陽電池用電極を提案した（特願 2003 - 85559。以下「先願」という。）。

30

【0006】

この先願の色素増感型太陽電池用電極 10 であれば、透明導電膜 14 よりも抵抗値の低いメッシュ状導電体の補助電極 12 により、電極の低抵抗化を図ることができる。

【特許文献 1】特願 2003 - 85559

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0007】

上記先願の色素増感型太陽電池用電極 10 では、補助電極 12 が透明導電膜 14 に覆われているものの、腐食性の補助電極の電解液による腐食を確実に防止することはできない。特に、補助電極と透明導電膜と電解液とが接触して基材が形成されると、メッシュ状導電体の腐食が進行し易くなる。

【0008】

本発明は、基材上に、透明導電膜が形成された色素増感型太陽電池用電極であって、該透明導電膜よりも抵抗値の低い金属又は合金よりなるメッシュ状導電体を補助電極として設けることにより電極の低抵抗化を図った色素増感型太陽電池用電極において、該補助電極の電解液による腐食の問題をより一層確実に解決し、耐久性、信頼性に優れた色素増感

50

型太陽電池用電極と、この色素増感型太陽電池用電極を備える色素増感型太陽電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明（請求項1）の色素増感型太陽電池用電極は、基材上に、透明導電膜と、該透明導電膜よりも抵抗値の低い金属又は合金よりなるメッシュ状の補助電極とを設けた色素増感型太陽電池用電極であって、該透明導電膜と補助電極との間に半導体膜が形成されていることを特徴とするものである。

【0010】

請求項2の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1において、該半導体膜が金属酸化物よりなることを特徴とするものである。 10

【0011】

請求項3の色素増感型太陽電池用電極は、請求項2において、該半導体膜が酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの少なくとも1種よりなることを特徴とするものである。

【0012】

請求項4の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1ないし3のいずれか1項において、透明電極膜／半導体膜／補助電極／基材の順に積層されていることを特徴とするものである。

【0013】

請求項5の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1ないし3のいずれか1項において、補助電極／半導体膜／透明電極膜／基材の順に積層されていることを特徴とするものである。 20

【0014】

請求項6の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1ないし5のいずれか1項において、該透明電極膜がITO、FTO、ATO、AZO又はGZOであることを特徴とするものである。

【0015】

請求項7の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1ないし6のいずれか1項において、該補助電極がアルミニウム、銅及び銀の少なくとも1種よりなることを特徴とするものである。 30

【0016】

請求項8の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1ないし7のいずれか1項において、該補助電極の表面が不動態化されていることを特徴とするものである。

【0017】

請求項9の色素増感型太陽電池用電極は、請求項1ないし8のいずれか1項において、該基材が高分子フィルムよりなることを特徴とするものである。

【0018】

本発明（請求項10）の色素増感型太陽電池は、請求項1ないし9のいずれか1項に記載の色素増感型太陽電池用電極を含むことを特徴とするものである。 40

【発明の効果】

【0019】

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、透明導電膜と補助電極との間に半導体膜を設け、透明導電膜と補助電極との直接接触を防止したものであり、透明導電膜、補助電極及び電解液による局部電池の形成が防止される。これにより、メッシュ状導電体よりなる補助電極の腐食が十分に防止される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下に図面を参照して本発明の色素増感型太陽電池用電極及び色素増感型太陽電池の実施の形態を詳細に説明する。

【0021】

図1及び図2(a)は、本発明の色素増感型太陽電池用電極の実施の形態を示す斜視図であり、図2(b)は図2(a)のB-B線に沿う断面図である。

【0022】

図1の色素増感型太陽電池用電極10Aは、基材フィルム11上に金属又は合金のメッシュよりなる補助電極12が設けられ、この上に透明半導体膜13が形成され、最表層として透明導電膜14が形成されている。

【0023】

基材フィルム11としては、透明性、複屈折の点で優れていることから、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子フィルムが用いられ、その厚さは通常12 μ m~2mm程度である。

【0024】

補助電極12を形成する金属又は合金としては、透明導電膜14よりも抵抗値の低い材料であれば良く、特に制限はないが、一般的には、Ag、Ag合金(Ag/Pd、Ag/Nd、Ag/Au等)、Cu、Cu合金、Al、Al合金が好ましいが、Ni、Cr合金等であってもよい。

【0025】

補助電極12は、透明性を損なわない程度に薄膜状に形成することも考えられるが、そのような薄膜状に形成した膜状補助電極では、十分な低抵抗化の効果を得ることができないことから、図1に示す如く、メッシュ状に形成する。このメッシュ状補助電極12の線径や目開きについては特に制限はないが、線径が過度に細く、目開きが過度に大きいと十分な低抵抗化効果を得ることができず、逆に線径が過度に太く、目開きが過度に小さいと電極の透明性が損なわれる。従って、メッシュ状補助電極12の線径は10~1000 μ m、目開き(電極面積に対する開口部の面積割合)は80%以上とすることが好ましい。なお、補助電極12の厚さ(高さ)は0.1~10 μ m程度であることが好ましい。

【0026】

透明導電膜14は、酸化インジウム系のITO、酸化スズ系のFTO、ATO、酸化亜鉛系のAZO、GZO等の透明導電膜であって、その膜厚は、通常100~1000nm程度であることが好ましい。

【0027】

この透明導電膜14は、スパッタ法により形成することが好ましく、特に酸素雰囲気ガスをを用いた反応性スパッタ法で形成することが好ましい。スパッタ法であれば、基材フィルム11の耐熱温度以下の低温で、良好な低抵抗膜よりなる透明導電膜14を形成することができ、効率的である。

【0028】

透明半導体膜13としては、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物膜を用いることができる。

【0029】

この半導体膜13は、スパッタリング法、好ましくは金属ターゲットを用いた反応性スパッタリング法により形成することができる。また、化学溶液を用いた析出法、過酸化物の塗布及び熱処理による方法、或いはゾル-ゲル法により形成することができる。特に、スパッタリング法であれば、緻密でバリア性に優れた半導体膜を形成することができる。

【0030】

半導体膜13は、薄過ぎると半導体膜13を形成したことによる局部電池形成防止効果を十分に得ることができず、厚過ぎると膜が割れやすくなることから0.1~5 μ m程度とすることが好ましい。

【0031】

このような半導体膜13を設けることにより、補助電極12と透明導電膜14とが直接に接触しなくなり、局部電池の形成を防止して補助電極12の劣化を防止することができ

10

20

30

40

50

る。

【0032】

図2に示す色素増感型太陽電池用電極10Bは、基材フィルム11上に透明導電膜14、透明半導体膜13及び保護膜付き補助電極12Aをこの順に設けたものである。保護膜付き補助電極12Aは、補助電極12を不働態膜を形成し易い金属又はその合金で形成して使用中に補助電極表面に保護膜15としての不働態膜を形成させるか、或いは、補助電極12の表面を酸化処理して保護膜15としての不働態膜を形成したものである。その他の基材フィルム11や透明導電膜14及び半導体膜13の構成、補助電極12の線径や目開き等は、図1におけると同様である。

【0033】

図2の色素増感型太陽電池用電極10Bにおいて、不働態膜を形成し易い金属又は合金としては、Ti、Ni、Al等の1種よりなる金属、或いはこれらの1種又は2種以上を含む合金が挙げられる。

【0034】

酸化処理により不働態膜を形成する場合であっても、補助電極12は上述のような不働態膜を形成し易い金属又は合金により形成されていることが好ましい。

【0035】

不働態膜形成のための酸化処理は、金属アノード処理、酸化性ガス雰囲気中での紫外線照射、或いは酸化性ガス雰囲気中でのプラズマ処理により行うことができる。ここで、酸化性ガス雰囲気とは、酸素、オゾン、或いはこれらのガスを含むガス雰囲気である。

【0036】

不働態膜は、補助電極12の表面に厚さ1~50nm程度に形成されていることが好ましい。

【0037】

このような不働態膜よりなる保護膜15を形成することにより、補助電極12を電解液から確実に保護して、補助電極12の劣化を防止することができる。

【0038】

図2に示す色素増感型太陽電池用電極10Bにあつては、透明導電膜14よりも電解液側に配置される透明半導体膜13として、酸化チタンナノポーラス半導体膜を形成した場合には、この半導体膜13に半導体電極の半導体層としての機能を付与することができ、この色素増感型太陽電池用電極をそのまま色素増感型太陽電池用半導体電極とすることができる。

【0039】

本発明の色素増感型太陽電池用電極は、特に透明導電膜上に白金薄膜が設けられた色素増感型太陽電池の対向電極に好適であり、この白金薄膜もスパッタリング法により形成されたものであることが好ましい。ただし、上記の通り、図2の態様において電解液側の半導体膜13として酸化チタンナノポーラス半導体膜を形成した色素増感型太陽電池用電極にあつては、色素増感型太陽電池用半導体電極としても好適に用いることができる。

【0040】

本発明の色素増感型太陽電池は、このような本発明の電極を用いて常法に従って組み立てられる。

【0041】

なお、本発明は、特に基材フィルムを用いたフィルムタイプの色素増感型太陽電池用電極に好適であるが、何らこれに限定されず、ガラス基板を用いた色素増感型太陽電池用電極にも適用することができる。

【0042】

以下に、本発明に係るメッシュ状導電体よりなる補助電極12の好適な形成方法について、図5を参照して説明する。図5は本発明に係るメッシュ状導電体の製造手順の一例を示す模式的な断面図である。

【0043】

10

20

30

40

50

まず(1), (2)のように高分子フィルム21上に水等の溶剤に対して可溶性材料を用いてドット22を印刷する。次いで、(3)の通り、この高分子フィルム21のドット22上及びドット22間のフィルム露出面のすべてを覆うように導電材料層23を形成する。次に、このフィルム21を水等の溶剤によって洗浄する。この際、必要に応じ、超音波照射やブラシ、スポンジ等で擦るなどの溶解促進手段を併用してもよい。

【0044】

これにより、(4)の通り、可溶性のドット22が溶解し、このドット22上の導電材料もフィルム21から剥れて除去される。そして、ドット同士の間領域に形成された導電材料よりなるメッシュ状導電体パターン24がフィルム21上に残る。このメッシュ状導電体パターン24は、ドット22間の領域を占めるものであるから、全体としてはメッシュ状となる。

10

【0045】

従って、ドット22間の間隙を狭くしておくことにより、線幅の小さいメッシュ状のメッシュ状導電体パターン24が形成される。また、各ドット22の面積を広くすることにより、開口率の大きなメッシュ状導電体パターン24が形成される。ドット22を形成するための前記水等に対して可溶性印刷材料は、微粒子を分散させる必要のないものであり、低粘性のもので足りる。この低粘性の印刷材料によれば、微細なドットパターンとなるようにドットを印刷することができる。

【0046】

なお、上記(4)の工程の後、必要に応じ仕上げ洗浄(リンス)し、乾燥を行う。

20

【0047】

高分子フィルム21上に形成するドット22は印刷により形成されることが好ましい。印刷材料としては、ドット22を除去させる溶剤に対して可溶性材料の溶液が用いられる。このドット22を除去させる溶剤としては、有機溶剤であってもよいが、安価であると共に、環境への影響の点からして水が好ましい。水は、通常の水のほか、酸、アルカリ又は界面活性剤を含んだ水溶液であってもよい。この印刷材料には、印刷仕上り状況を確認し易くするために顔料や染料を混ぜてもよい。

【0048】

溶剤をこのように水とする関係からして、ドット22の形成材料としては水溶性の高分子材料が好ましくは、具体的にはポリビニルアルコールなどが好適である。

30

【0049】

ドット22は、それらの間のフィルム露出領域がメッシュ状となるように印刷される。好ましくは、このフィルム露出領域の線幅が30 μ m以下となるように印刷される。印刷手法としてはグラビア印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、静電印刷が好適であるが、細線化のためにはグラビア印刷が好適である。

【0050】

ドット22の形状は、円、楕円、角形など任意であるが、角形特に正方形であることが好ましい。ドット22の印刷厚みは、特に限定されるものではないが、通常は0.1~5 μ m程度とされる。

【0051】

ドット22の印刷後、好ましくは乾燥し、次いで前述の補助電極形成材料により導電材料層23を形成する。

40

【0052】

導電材料層23の形成手法としては、スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、化学蒸着などの気相メッキ法や、液相メッキ(電解メッキ、無電解メッキ等)、印刷、塗布などが例示されるが、広義の気相メッキ(スパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着、化学蒸着)又は液相メッキが好適である。

【0053】

この導電材料層23の形成後、前記の通り、溶剤好ましくは水を用いてドット22を除去し、必要に応じ乾燥して補助電極としてのメッシュ状導電体が形成される。

50

【 0 0 5 4 】

なお、形成されたメッシュ状導電体に更に湿式メッキを行って湿式メッキ層を形成することにより、より一層の低抵抗化を図ることも可能である。

【 0 0 5 5 】

このようにして、補助電極としてのメッシュ状導電体を、基材面に、溶剤に対して可溶性物質によってドットを形成する第1の工程と、次いで基材面に溶剤に対して不溶性導電材料よりなる導電材料層を形成する第2の工程と、その後、基材面を溶剤と接触させてドット及びドット上の導電材料層を除去する第3の工程とを経て形成することにより、光の透過率が高く、導電性の高いメッシュ状導電体を、低温にて容易かつ効率的に形成することができる。即ち、溶剤に対して可溶性の材料として、低粘性の材料によってドットを印刷、形成することができる。このため、ドット間の間隔を著しく小さくするように微細で精微な印刷を施すことができる。このドット同士の間隔の細かい領域は、後に導電性材料が残存してメッシュ状導電体となる領域であるから、本発明によると、著しく細かい導電性メッシュパターンを高精度にて形成することができる。この線幅を小さくすることにより、メッシュの開口率を大きくとることができる。

10

【 0 0 5 6 】

図5ではフィルム21上に補助電極を直接に形成しているが、フィルム上に透明導電膜及び半導体膜が形成されている場合にも同様にして補助電極を形成することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 7 】

20

【 図 1 】 本発明の色素増感型太陽電池用電極の実施の形態を示す斜視図である。

【 図 2 】 図 2 (a) は本発明の色素増感型太陽電池用電極の別の実施の形態を示す斜視図であり、図 2 (b) は図 2 (a) の B - B 線に沿う断面の拡大図である。

【 図 3 】 先願の色素増感型太陽電池用電極の実施の形態を示す斜視図である。

【 図 4 】 色素増感型太陽電池の一般的な構造を示す断面図である。

【 図 5 】 メッシュ状導電体の製造手順の一例を示す模式的な断面図である。

【 符号の説明 】

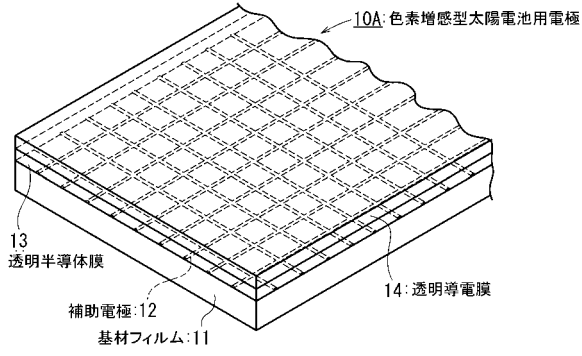
【 0 0 5 8 】

- 1 基板
- 2 透明導電膜
- 3 色素吸着半導体膜
- 4 色素増感型半導体電極
- 5 対向電極
- 6 電解質
- 7 スペース
- 10, 10A, 10B 色素増感型太陽電池用電極
- 11 基材フィルム
- 12 補助電極
- 12A 保護膜付き補助電極
- 13 透明半導体膜
- 14 透明導電膜
- 15 保護膜
- 21 基材フィルム(高分子フィルム)
- 22 ドット
- 23 導電材料層
- 24 メッシュ状導電体パターン

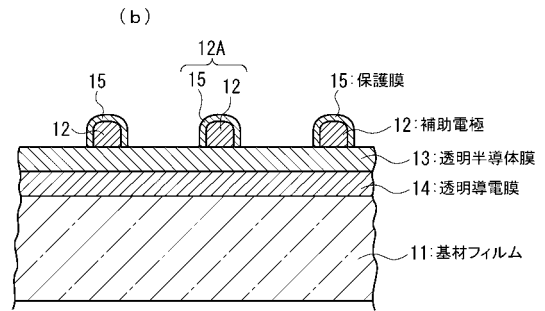
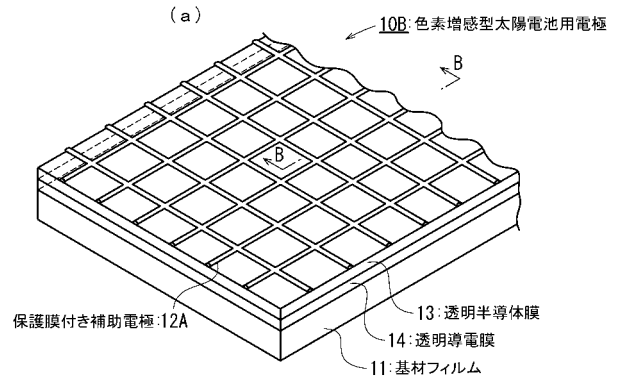
30

40

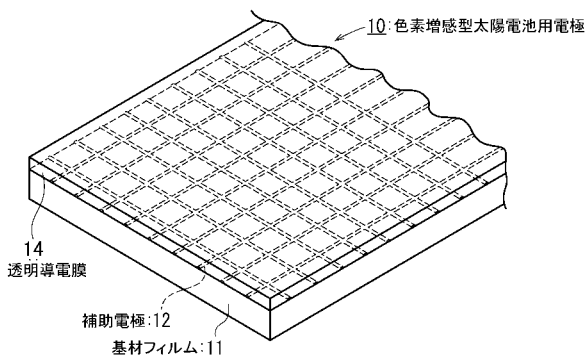
【 図 1 】



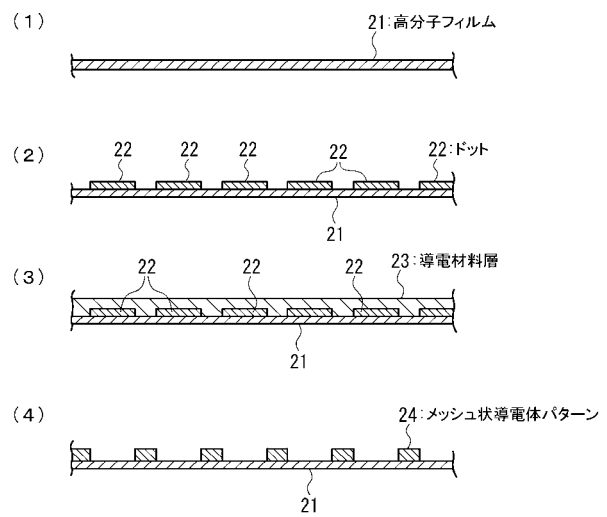
【 図 2 】



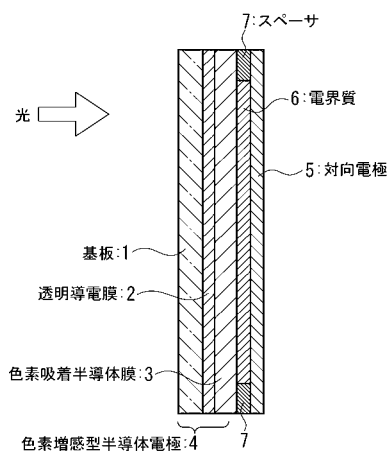
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 吉川 雅人

東京都小平市小川東町3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン技術センター内

Fターム(参考) 5F051 AA14 BA18 CB27 FA03 FA04 FA06 FA21 FA30 GA05

5H032 AA06 BB05 CC13 CC14 EE01 EE02