



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201428991 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

---

(21)申請案號：102142804 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 25 日  
(51)Int. Cl. : *H01L31/18 (2006.01)* *H01L31/042 (2006.01)*  
(30)優先權：2012/11/27 日本 JP2012-258997  
2013/03/26 日本 JP2013-064759  
2013/06/04 日本 JP2013-118089  
(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本  
(72)發明人：堀木麻由美 HORIKI, MAYUMI (JP)；早川明伸 HAYAKAWA, AKINOBU (JP)；  
小原峻士 OHARA, SHUNJI (JP)；佐佐木拓 SASAKI, TAKU (JP)；伊藤和志 ITO,  
KAZUSHI (JP)  
(74)代理人：閻啟泰；林景郁  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 26 頁

---

(54)名稱

太陽電池之製造方法及太陽電池

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層的太陽電池之製造方法。又，本發明之目的在於提供一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。本發明係一種太陽電池之製造方法，其具有：於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面塗佈含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料而於該基材上形成無機氧化物層的步驟；對上述無機氧化物層進行燒成的步驟；對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟；及於上述多孔質無機氧化物層上積層半導體的步驟。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201428991 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 07 月 16 日

---

(21)申請案號：102142804 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 11 月 25 日  
(51)Int. Cl. : *H01L31/18 (2006.01)* *H01L31/042 (2006.01)*  
(30)優先權：2012/11/27 日本 JP2012-258997  
2013/03/26 日本 JP2013-064759  
2013/06/04 日本 JP2013-118089  
(71)申請人：積水化學工業股份有限公司 (日本) SEKISUI CHEMICAL CO., LTD. (JP)  
日本  
(72)發明人：堀木麻由美 HORIKI, MAYUMI (JP)；早川明伸 HAYAKAWA, AKINOBU (JP)；  
小原峻士 OHARA, SHUNJI (JP)；佐佐木拓 SASAKI, TAKU (JP)；伊藤和志 ITO,  
KAZUSHI (JP)  
(74)代理人：閻啟泰；林景郁  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：0 共 26 頁

---

(54)名稱

太陽電池之製造方法及太陽電池

(57)摘要

本發明之目的在於提供一種即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層的太陽電池之製造方法。又，本發明之目的在於提供一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。本發明係一種太陽電池之製造方法，其具有：於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面塗佈含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料而於該基材上形成無機氧化物層的步驟；對上述無機氧化物層進行燒成的步驟；對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟；及於上述多孔質無機氧化物層上積層半導體的步驟。

# 發明摘要

※ 申請案號：102142804

※ 申請日：102.11.25

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

太陽電池之製造方法及太陽電池

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 31/02 (2006.01)

【中文】

本發明之目的在於提供一種即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層的太陽電池之製造方法。又，本發明之目的在於提供一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。本發明係一種太陽電池之製造方法，其具有：於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面塗佈含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料而於該基材上形成無機氧化物層的步驟；對上述無機氧化物層進行燒成的步驟；對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟；及於上述多孔質無機氧化物層上積層半導體的步驟。

【英文】

無

201428991

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 無 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

太陽電池之製造方法及太陽電池

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種即便以低溫燒成 (low-temperature firing) 亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層的太陽電池之製造方法。又，本發明係關於一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。

## 【先前技術】

【0002】 在化石燃料之枯竭問題或全球暖化問題之背景下，作為乾淨能源之太陽電池近年來非常受關注，業界正如火如荼地進行研究開發。先前，已被實際應用的是以單晶矽、多晶矽、非晶矽等為代表之矽系太陽電池，但隨著價格昂貴或原料矽 (Si) 之不足問題等表面化，對下一代太陽電池之要求不斷高漲。

【0003】 作為對應於此之太陽電池，色素增感太陽電池、有機薄膜太陽電池、有機無機混合太陽電池等有機系太陽電池近年來備受矚目。於色素增感太陽電池中，先前使用於形成有導電層 (電極) 之基材上形成有層狀之氧化鈦者作為電極材料。該氧化鈦層具有 1) 吸附增感色素、2) 承收自經激發之增感色素注入之電子、3) 向導電層傳輸電子、4) 提供電子自碘化物離子向色素之遷移 (還原) 反應場所、以及 5) 光散射及光封入等作用，並為決定太陽電池之性能之最重要之因素之一。其中，關於「1) 吸附增感色素」，為了提高光電轉換效率而必須吸附更多之增感色素。因此，要

求氧化鈦層為多孔質狀，且要求儘可能增大其表面積，儘可能減少雜質。

【0004】 又，氧化鈦層於有機薄膜太陽電池或有機無機混合太陽電池中亦用作電極材料。有機薄膜太陽電池或有機無機混合太陽電池中，於氧化鈦層積層有半導體，於該半導體中藉由光激發而產生電子與電洞。與色素增感太陽電池之情形同樣地，爲了提高光電轉換效率而必須與更多之半導體接觸，要求氧化鈦層為多孔質狀。

【0005】 通常，作為形成此種多孔質之氧化鈦層之方法，使用有將含有氧化鈦粒子與有機黏合劑之漿料塗佈於基材上，使溶劑揮發後，進而利用高溫燒成處理使有機黏合劑消失的方法。藉此，可將氧化鈦粒子彼此燒結，並且獲得層中存在大量微細之空隙之多孔質膜。然而，於進行如超過500°C之高溫燒成處理之情形時，近年來爲了進一步降低成本而存在無法使用需求持續高漲之樹脂基材之問題。又，於進行低溫燒成處理之情形時，有機黏合劑之殘渣殘留於氧化鈦粒子表面，因此亦存在光電轉換效率明顯降低之問題。

【0006】 對此，例如專利文獻1中揭示有使用減少了有機黏合劑之含量之漿料進行低溫下之燒成處理。然而，專利文獻1中所記載之漿料存在如下問題：黏度較低，塗佈後之形狀保持較爲困難，會產生膜厚之不均勻化或端部形狀之崩解，又，於印刷成微細配線狀時會產生配線彼此之附接。

【0007】 專利文獻1：日本專利第4801899號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0008】 本發明之目的在於提供一種即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層的太陽電池之製造方法。又，本發明之目的在於提供一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。

[解決課題之技術手段]

【0009】 本發明係一種太陽電池之製造方法，其具有：於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面塗佈含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料而於該基材上形成無機氧化物層的步驟；對上述無機氧化物層進行燒成的步驟；對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟；及於上述多孔質無機氧化物層上積層半導體的步驟。

以下，對本發明進行詳細敘述。

【0010】 本發明者等人進行努力研究，結果發現，於使用含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料之太陽電池之製造方法中，藉由在對無機氧化物層進行燒成後實施活性能量線照射或臭氧分解處理，而即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層，因此可實現較高之光電轉換效率。又，亦發現，於此種多孔質無機氧化物層，可以短時間充分地吸附或積層增感色素或半導體。

進而，本發明者等人發現，對於此種多孔質無機氧化物層，於吸附有增感色素之情形時亦可實現較高之光電轉換效率，但於吸附或積層有用於有機薄膜太陽電池或有機無機混合太陽電池之半導體之情形時可實現特別高之光電轉換效率，從而完成了本發明。其理由尚不明確，但推測其原因在於，受多孔質無機氧化物層之表面狀態影響之半導體之吸附程度小於增感色素。

【0011】 本發明之太陽電池之製造方法具有於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面塗佈含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料而於該基材上形成無機氧化物層的步驟。

上述無機氧化物漿料只要可藉由塗佈於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面而形成無機氧化物層即可，亦可於導電層與無機氧化

物層之間視需要存在其他層（例如即便進行燒成亦不會成爲多孔質狀之無機氧化物層）。

藉由塗佈上述無機氧化物漿料而形成之無機氧化物層之厚度的較佳之下限爲 100 nm，較佳之上限爲 5000 nm，更佳之下限爲 150 nm，更佳之上限爲 2000 nm。

【0012】 作爲塗佈上述無機氧化物漿料之方法，並無特別限定，較佳爲使用旋轉塗佈法。又，亦較佳爲使用網版印刷法等印刷法，於基材具有柔軟性之情形時，藉由使用利用卷對卷方式之連續印刷步驟，就量產性及生產成本之觀點而言，具有較大優點。再者，較佳爲於塗佈後進行乾燥。

關於利用上述網版印刷法之步驟中之網版之網眼之大小、刮漿板攻角、刮漿板速度、刮漿板擠壓力等，較佳爲適當設定。

【0013】 作爲上述基材，只要爲表面形成有導電層之基材，則並無特別限定，例如可列舉形成有透明導電層之透明基板。作爲上述透明基板，只要爲透明之基板，則並無特別限定，可列舉矽酸鹽玻璃等玻璃基板等。又，上述玻璃基板亦可使用經化學強化、熱強化者。進而，只要可確保透光性，則亦可使用各種塑膠基板等。

上述透明基板之厚度較佳爲 0.1~10 mm，更佳爲 0.3~5 mm。

【0014】 作爲上述透明導電層，可列舉由  $\text{In}_2\text{O}_3$  或  $\text{SnO}_2$  之導電性金屬氧化物構成之層或由金屬等導電性材料構成之層。作爲上述導電性金屬氧化物，例如可列舉： $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO)、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、 $\text{ZnO}:\text{F}$ 、 $\text{CdSnO}_4$  等。

【0015】 上述無機氧化物漿料含有無機氧化物微粒子。作爲上述無機氧化物微粒子，例如可列舉：氧化鈦微粒子、氧化鋁微粒子、氧化矽微粒子等。其中，較佳爲氧化鈦微粒子。氧化鈦因帶隙較寬且資源亦相對較豐富地存在之理由而可較佳地使用。



【0016】 作為上述氧化鈦微粒子，例如通常可使用金紅石型之氧化鈦微粒子、銳鈦礦型之氧化鈦微粒子、板鈦礦型之氧化鈦微粒子及將該等晶質氧化鈦改質而成之氧化鈦微粒子等。

【0017】 上述無機氧化物微粒子之平均粒徑的較佳之下限為 5 nm，較佳之上限為 100 nm，更佳之下限為 10 nm，更佳之上限為 50 nm，進而較佳之上限為 25 nm。藉由設為上述範圍內，而使所獲得之多孔質無機氧化物層成為具有充分之比表面積者。又，可防止電子與電洞之再結合。又，亦可混合粒徑分佈不同之 2 種以上之微粒子。

再者，上述平均粒徑可藉由如下方式而求出：使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 以於 1 視野中可觀察到約 100 個微粒子之倍率對微粒子進行觀察，利用游標卡尺測定任意選擇之 50 個微粒子之最長徑並求出平均值。

【0018】 上述無機氧化物微粒子之添加量的較佳之下限為無機氧化物漿料中之 1 重量%，較佳之上限為 75 重量%。若上述添加量為 1 重量%以上，則可獲得充分之厚度之多孔質無機氧化物層。若上述添加量為 75 重量%以下，則可抑制上述無機氧化物漿料之黏度上升，可更平滑地塗佈。上述添加量的更佳之下限為 3 重量%，更佳之上限為 50 重量%，進而較佳之上限為 35 重量%。

【0019】 上述無機氧化物漿料含有黏合劑樹脂。作為上述黏合劑樹脂，例如可列舉：乙基纖維素 (EC)、(甲基)丙烯酸系樹脂、聚乙烯醇 (PVA)、聚乙烯丁醛 (PVB)、聚乙二醇、聚苯乙烯、聚乳酸等。其中，較佳為(甲基)丙烯酸系樹脂。此處，所謂(甲基)丙烯酸系樹脂，意指丙烯酸系樹脂或甲基丙烯酸系樹脂。

上述(甲基)丙烯酸系樹脂由於低溫分解性優異，故而即便於進行低溫燒成之情形時亦可製成有機殘渣量較少之無機氧化物漿料。又，上述(甲基)丙烯酸系樹脂由於為低黏度特性，故而即便於作業環境（例如，長期曝於

外部氣體、或於網版印刷時自網版或刮漿板等裝置受到較強之剪切等外力之情況)下引起溶劑揮發亦可大幅度抑制黏度特性之變化，因此可進行穩定之塗佈。

【0020】 作為上述(甲基)丙烯酸系樹脂，只要為於 300°C 左右之低溫發生分解者，則並無特別限定，例如可較佳地使用由選自由(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異苸酯、(甲基)丙烯酸正硬脂酯、(甲基)丙烯酸苳酯及具有聚氧伸烷基結構之(甲基)丙烯酸系單體所組成之群中之至少 1 種構成的聚合物。此處，例如所謂(甲基)丙烯酸酯，意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。其中，就可以較少之樹脂之量獲得較高之黏度而言，較佳為玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>) 較高且低溫脫脂性優異之作為甲基丙烯酸異丁酯之聚合物的聚甲基丙烯酸異丁酯 (甲基丙烯酸異丁酯聚合物)。

【0021】 上述黏合劑樹脂之利用聚苯乙烯換算之重量平均分子量的較佳之下限為 5000，較佳之上限為 500000。若上述重量平均分子量為 5000 以上，則成為表現出充分之黏度而可較佳地進行塗佈之無機氧化物漿料。若上述重量平均分子量為 500000 以下，則抑制由上述無機氧化物漿料之黏著力變高所致之拉絲之產生而使塗敷性進一步提高。上述重量平均分子量的更佳之上限為 100000，進而較佳之上限為 50000。再者，利用聚苯乙烯換算之重量平均分子量可藉由使用例如 Column LF-804 (SHOKO 公司製造) 作為管柱進行 GPC 測定而獲得。

【0022】 作為上述無機氧化物漿料中之黏合劑樹脂之含量，並無特別限定，較佳之下限為 1 重量%，較佳之上限為 50 重量%。若上述黏合劑樹脂之含量為 1 重量%以上，則可使無機氧化物漿料獲得充分之黏度，使塗敷性提高。若上述黏合劑樹脂之含量為 50 重量%以下，則成為適度之黏度及

黏著力之無機氧化物漿料，使塗敷性提高。

再者，上述黏合劑樹脂較佳為少於上述無機氧化物微粒子之含量。若上述黏合劑樹脂多於上述無機氧化物微粒子，則有燒成後之有機殘渣量變多之情況。

【0023】 上述無機氧化物漿料含有有機溶劑。作為上述有機溶劑，較佳為黏合劑樹脂之溶解性優異且極性較高者，例如可列舉： $\alpha$ -松油醇、 $\gamma$ -松油醇等萜烯系溶劑，乙醇、異丙醇等醇系溶劑，二醇、三醇等多元醇系溶劑，上述醇系溶劑/烴等之混合溶劑，二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、四氫呋喃等雜化合物等。其中，較佳為萜烯系溶劑。

【0024】 上述有機溶劑之沸點較佳為 50~300°C。若上述有機溶劑之沸點為 50°C 以上，則所獲得之無機氧化物漿料適度地乾燥，因此亦可用於長時間之連續印刷。若上述沸點為 300°C 以下，則所獲得之無機氧化物漿料於塗佈後之乾燥步驟中之乾燥性提高。再者，上述沸點意指於常壓之沸點。

【0025】 上述有機溶劑之含量的較佳之下限為 55 重量%，較佳之上限為 95 重量%。若上述有機溶劑之含量為上述範圍內，則所獲得之無機氧化物漿料成為適度之黏度，使塗敷性提高。上述有機溶劑之含量之更佳之下限為 60 重量%。

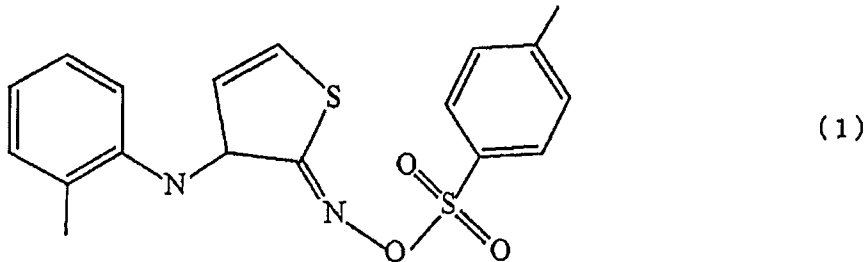
【0026】 上述無機氧化物漿料較佳為含有光酸產生劑。藉由含有上述光酸產生劑，而產生利用後述之燒成後之處理的氧化分解、以及利用源自光酸產生劑之酸的有機物分解這兩種作用，因此可更有效地進行殘渣分解。

【0027】 作為上述光酸產生劑，只要為若照射光則產生酸者，則並無特別限定。作為上述光酸產生劑，例如可列舉酸化合物與光吸收化合物以酯鍵鍵結而成之化合物等。作為上述光酸產生劑之具體例，可列舉：Midori Kagaku 公司製造之商品名「TPS-105」(CAS No.66003-78-9)、「TPS-109」(CAS No.144317-44-2)、「MDS-105」(CAS No.116808-67-4)、「MDS-205」(CAS

No.81416-37-7 )、 「 DTS-105 」 ( CAS No.111281-12-0 )、 「 NDS-105 」 ( CAS No.195057-83-1 )、 「 NDS-165 」 ( CAS No.316821-98-4 ) 等銻鹽化合物； 「 DPI-105 」 ( CAS No.66003-76-7 )、 「 DPI-106 」 ( CAS No.214534-44-8 )、 「 DPI-109 」 ( CAS No.194999-82-1 )、 「 DPI-201 」 ( CAS No.6293-66-9 )、 「 BI-105 」 ( CAS No.154557-16-1 )、 「 MPI-105 」 ( CAS No.115298-63-0 )、 「 MPI-106 」 ( CAS No.260061-46-9 )、 「 MPI-109 」 ( CAS.No.260061-47-0 )、 「 BBI-105 」 ( CAS No.84563-54-2 )、 「 BBI-106 」 ( CAS No.185195-30-6 )、 「 BBI-109 」 ( CAS No.194999-85-4 )、 「 BBI-110 」 ( CAS No.213740-80-8 )、 「 BBI-201 」 ( CAS No.142342-33-4 ) 等銻鹽化合物； Midori Kagaku 公司製造之商品名 「 NAI-106 」 ( 蔡二甲醯亞胺樟腦磺酸鹽， CAS No.83697-56-7 )、 「 NAI-100 」 ( CAS No.83697-53-4 )、 「 NAI-1002 」 ( CAS No.76656-48-9 )、 「 NAI-1004 」 ( CAS No.83697-60-3 )、 「 NAI-101 」 ( CAS No.5551-72-4 )、 「 NAI-105 」 ( CAS No.85342-62-7 )、 「 NAI-109 」 ( CAS No.171417-91-7 )、 「 NI-101 」 ( CAS No.131526-99-3 )、 「 NI-105 」 ( CAS No.85342-63-8 )、 「 NDI-101 」 ( CAS No.141714-82-1 )、 「 NDI-105 」 ( CAS No.133710-62-0 )、 「 NDI-106 」 ( CAS No.210218-57-8 )、 「 NDI-109 」 ( CAS No.307531-76-6 )、 「 PAI-01 」 ( CAS No.17512-88-8 )、 「 PAI-101 」 ( CAS No.82424-53-1 )、 「 PAI-106 」 ( CAS No.202419-88-3 )、 「 PAI-1001 」 ( CAS No.193222-02-5 )、 「 SI-101 」 ( CAS No.55048-39-0 )、 「 SI-105 」 ( CAS No.34684-40-7 )、 「 SI-106 」 ( CAS No.179419-32-0 )、 「 SI-109 」 ( CAS No.252937-66-9 )、 「 PI-105 」 ( CAS No.41580-58-9 )、 「 PI-106 」 ( CAS No.83697-51-2 )； Ciba Specialty Chemicals 公司製造之商品名 「 PAG-121 」、 「 CGI1397 」、 「 CGI1325 」、 「 CGI1380 」、 「 CGI1311 」、 「 CGI263 」、 「 GGI268 」 等磺酸酯系化合物； Midori Kagaku 公司製造之商品名 「 DTS200 」 ( CAS No.203573-06-2 )； Rhodia Japan 公司製造之商品名 「 RHODORSIL PHOTOINITIATOR-2074 」 ( CAS No.178233-72-2 ) 等以

BF<sub>4</sub>為相對離子之化合物等。光酸產生劑可單獨使用，亦可併用 2 種以上。其中，較佳為使用具有下述式 (1) 所示之結構之光酸產生劑。

【0028】



【0029】 作為上述光酸產生劑之含量，並無特別限定，較佳之下限為 0.0025 重量%，較佳之上限為 2.5 重量%。若上述光酸產生劑之含量為 0.0025 重量%以上，則藉由添加光酸產生劑可獲得充分之有機物分解效果。若上述光酸產生劑之含量為 2.5 重量%以下，則例如可減少由上述光吸收化合物之比率亦增加引起之不良影響。上述光酸產生劑之含量的更佳之下限為 0.025 重量%，更佳之上限為 1.25 重量%。

【0030】 上述無機氧化物漿料較佳為於大氣氛圍下自 25°C 以 10°C/min 之升溫速度加熱至 300°C 後之黏合劑樹脂及有機溶劑之含量為 1 重量%以下。

該情形時，上述無機氧化物漿料由於加熱後之表面雜質較少，故而容易引起無機氧化物微粒子間之結合（頸縮（necking）），其結果可減少粒子間阻力，因此可實現較高之光電轉換效率。

若上述含量超過 1 重量%，則有因雜質殘留於無機氧化物微粒子表面而無法良好地積層半導體之情況。再者，上述含量為相對於無機氧化物微粒子之含量。

【0031】 上述無機氧化物漿料不僅塗敷性優異，而且即便以低溫燒成亦可較佳地製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層。

又，上述無機氧化物漿料由於與網版之洗淨中通常所使用之有機溶劑

之相溶性優異，於使用後可充分地洗淨去除，故而可減少網版之孔堵塞，可穩定地長期進行網版印刷。

【0032】 作為製造上述無機氧化物漿料之方法，可使用具有將無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑混合之混合步驟的方法。作為上述混合之手段，例如可列舉：使用兩輥研磨機、三輥研磨機、珠磨機、球磨機、分散機、行星式混合機、自轉公轉式攪拌裝置、捏合機、擠出機、旋轉混合器、攪拌器等進行混合之方法等。

【0033】 本發明之太陽電池之製造方法具有對上述無機氧化物層進行燒成的步驟。

上述無機氧化物層之燒成可根據所塗敷之基材之種類等而適當調整溫度、時間、氛圍等。例如較佳為於大氣下或不活性氣體氛圍下，於 50~800°C 左右之範圍內，進行 10 秒~12 小時左右之燒成。藉由本發明之太陽電池之製造方法，即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層，因此亦可採用 300°C 以下之相對較低之溫度作為燒成溫度。

又，乾燥及燒成可於單一之溫度進行 1 次或改變溫度而進行 2 次以上。

【0034】 本發明之太陽電池之製造方法具有對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟。

藉由進行上述步驟，可藉由無機氧化物之觸媒活性效果而將無機氧化物層中之微量之有機殘渣氧化分解。其結果，可有助於太陽電池之性能之進一步提高。又，上述步驟之效果於使用(甲基)丙烯酸系樹脂作為黏合劑樹脂之情形時表現得尤其明顯。此外，於使用平均粒徑較小之無機氧化物微粒子之情形時，可使無機氧化物與黏合劑樹脂之接觸面積增加。其結果，可進一步提高無機氧化物之觸媒活性效果。

【0035】 對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟可與對上述無機氧化物層進行燒成之步

驟同時進行，亦可於對上述無機氧化物層進行燒成之步驟後進行。

【0036】 作為上述活性能量線，例如可列舉：紫外線、電漿、電子束等。

於上述活性能量線為紫外線之情形時，較佳為以紫外線之累計光量成為  $100 \text{ J/cm}^2$  以上之方式對上述無機氧化物層照射紫外線。若上述累計光量為  $100 \text{ J/cm}^2$  以上，則可充分地進行有機殘渣之去除。上述累計光量的更佳之下限為  $150 \text{ J/cm}^2$ ，較佳之上限為  $10000 \text{ J/cm}^2$ 。再者，累計光量可利用照射強度 ( $\text{mW/cm}^2$ )  $\times$  照射時間 (秒) 而簡便地算出。

【0037】 又，紫外線之照射強度較佳為  $0.5 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$ 。

進而，紫外線之照射時間較佳為 1 秒 $\sim$ 300 分鐘，更佳為 1 秒 $\sim$ 60 分鐘。若照射強度過小、或照射時間過短，則僅部分性地進行有機殘渣之去除，因此無法獲得充分之效果，若照射強度過大、或照射時間過長，則有引起透明基板之紫外線劣化或熱劣化之情況。

【0038】 於上述活性能量線為電漿之情形時，電漿處理強度較佳為  $50 \sim 1000 \text{ W}$ 。

進而，電漿處理時間較佳為 1 秒 $\sim$ 30 分鐘，更佳為 10 秒 $\sim$ 10 分鐘。若處理強度過小、或處理時間過短，則僅部分性地進行有機殘渣之去除，因此無法獲得充分之效果，若處理強度過大、或處理時間過長，則有產生由電漿引起之基板之劣化或熱劣化之情況。

又，作為電漿處理時之氛圍，例如可列舉：氮、氧、氬等氛圍。藉由進行氮電漿處理，可部分性地進行氮化處理、或修補因氧電漿處理進行了處理之無機氧化物之氧空位。

【0039】 作為照射上述活性能量線之方法，並無特別限定，例如可列舉：使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、水銀-氬氣燈等照射紫外線的方法、使用電漿產生裝置等照射電漿的方法等。

【0040】 於照射上述活性能量線之情形時，較佳為自上述無機氧化物層之表側（與基材相反之側）及背側（基材側）這兩側照射活性能量線。藉此，可使活性能量線充分地照射至無機氧化物層之內部。其結果，即便以較少之累計光量等亦可充分地獲得活性能量線照射之效果，從而可縮短製造步驟整體之時間。再者，自表側之照射、及自背側之照射可同時進行，亦可分為複數次依序進行。

【0041】 於本發明之太陽電池之製造方法中，較佳為於進行對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟之後，進而進行照射脈衝寬度較小之脈衝白色光之步驟。藉由照射上述脈衝白色光，而引起多孔質無機氧化物層中之無機氧化物微粒子間之表面之利用熔融之緻密化，其結果可使表面電阻降低。

【0042】 上述脈衝光之脈衝寬度較佳為 0.1~10 ms。藉此可瞬間照射強力之光能。

【0043】 作為上述脈衝光之累計光量，並無特別限定，較佳為  $4 \text{ J/cm}^2$  以上。藉此，可對無機氧化物微粒子間之融合施加充分之能量。較佳為  $15 \sim 40 \text{ J/cm}^2$ 。進而，照射次數較理想為 1~5 次。

【0044】 作為用以照射上述脈衝光之手段，可列舉：鹵素閃光燈、氬氣閃光燈、LED 閃光燈等，尤佳為使用氬氣閃光燈。

【0045】 本發明之太陽電池之製造方法具有於上述多孔質無機氧化物層上積層半導體的步驟。

於上述多孔質無機氧化物層可以短時間充分地積層半導體。對以此種方式獲得之於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面至少具有多孔質無機氧化物層與半導體的積層體進而視需要積層其他層之後設置對向電極（導電層），藉此可製造太陽電池。以此種方式獲得之太陽電池可達成較高之光電轉換效率。再者，對於上述多孔質無機氧化物層，於吸附有



增感色素之情形時亦可實現較高之光電轉換效率，但於吸附或積層有用於有機薄膜太陽電池或有機無機混合太陽電池之半導體之情形時可實現特別高之光電轉換效率。

【0046】 上述半導體只要含有通常用於有機薄膜太陽電池或有機無機混合太陽電池的作為 N 型半導體而發揮功能者與作為 P 型半導體而發揮功能者，則並無特別限定。於此種半導體中，藉由光激發而產生電子與電洞，且電子於 N 型半導體內遷移，電洞於 P 型半導體內遷移，藉此產生電場。

作為上述半導體，具體而言，較佳為週期表 15 族元素之硫化物、有機無機混合半導體。

【0047】 作為上述週期表 15 族元素之硫化物，較佳為硫化銻、硫化鉍，就光電轉換效率提高而言，更佳為硫化銻。上述週期表 15 族元素之硫化物可單獨使用，亦可併用 2 種以上。又，上述週期表 15 族元素之硫化物亦可為同一分子中含有週期表 15 族元素之 2 種以上之元素之複合硫化物。

【0048】 上述有機無機混合半導體只要為結構中具有有機成分與無機成分這兩者之半導體，則並無特別限定，但較佳為含有鹵素。藉由在結構中含有鹵素，而變得可溶於有機溶劑，從而可應用於廉價之印刷法等。

【0049】 又，上述有機無機混合半導體較佳為以通式  $R-M-X_3$  (R 為有機分子，M 為金屬原子，X 為鹵素原子) 表示，此時，進而較佳為具有體心配置有金屬原子 M、各頂點配置有有機分子 R、面心配置有鹵素原子 X 之立方晶系之結構。

【0050】 上述 R 為有機分子，較佳為以  $C_nN_mH_n$  (1、m、n 均為正整數) 表示之分子，具體而言，例如可列舉：甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、戊基胺、己基胺、二甲基胺、二乙基胺、二丙基胺、二丁基胺、二戊基胺、二己基胺、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、三戊基胺、三己

基胺、乙基甲基胺、甲基丙基胺、丁基甲基胺、甲基戊基胺、己基甲基胺、乙基丙基胺、乙基丁基胺、咪唑、唑 (azole)、吡咯、氮丙啶、氮雜環丙烯 (azirine)、吡丁啶 (azetidene)、氮雜環丁二烯 (azete)、咪唑啉、呋唑及該等之離子、或苯乙基銨等。其中，較佳為甲基胺、乙基胺、丙基胺、丁基胺、戊基胺、己基胺及該等之離子、或苯乙基銨，更佳為甲基胺、乙基胺、丙基胺及該等之離子。

【0051】 上述 M 為金屬原子，例如可列舉：鉛、錫、鋅、鈦、銻、鉍、鎳、鐵、鈷、銀、銅、鎳、銻、鎳、鎂、鈣、銻、鋁、錳、鉻、鉬、鎢等。上述 M 可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

【0052】 上述 X 為鹵素原子，例如可列舉：氟、溴、碘等。上述 X 可單獨使用，亦可併用 2 種以上。其中，就帶隙變窄而言，較佳為包含碘。

【0053】 作為積層上述半導體之方法，例如可列舉藉由旋轉塗佈法塗佈溶解有上述半導體或其前驅物之半導體製膜用溶液並進行乾燥之方法等。

【0054】 藉由本發明之太陽電池之製造方法，即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層，可實現較高之光電轉換效率。又，使用本發明之太陽電池之製造方法而製造之太陽電池亦為本發明之一。

[發明之效果]

【0055】 藉由本發明，可提供一種即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層之太陽電池之製造方法。又，藉由本發明，可提供一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。

【圖式簡單說明】

無。

### 【實施方式】

【0056】 以下，舉出實施例進一步詳細地說明本發明，但本發明並不僅限定於該等實施例。

#### 【0057】（實施例 1）

##### （氧化鈦漿料之製作）

使用氧化鈦微粒子（平均粒徑為 10 nm 及 30 nm 之混合物）、作為黏合劑樹脂之聚甲基丙烯酸異丁酯（重量平均分子量 50000）、作為有機溶劑之  $\alpha$ -松油醇（沸點 219°C）及乙醇（沸點 78°C）之混合溶劑，以成為表 1 之組成之方式使用珠磨機均勻地混合，藉此製作氧化鈦漿料。

#### 【0058】（多孔質氧化鈦層之形成）

於玻璃基板上形成厚度 1000 nm 之 FTO 透明電極作為陰極，依順序使用純水、丙酮、甲醇進行各 10 分鐘之超音波洗淨後，使之乾燥。

藉由旋轉塗佈法將製備成 2 重量%之異丙醇鈦之乙醇溶液塗佈於 FTO 透明電極之表面上並於 150°C 燒成 10 分鐘而製成電子傳輸性之緩衝層（氧化鈦層（1））。藉由旋轉塗佈法將上述所獲得之氧化鈦漿料塗佈於玻璃基板上之形成有 FTO 透明電極與氧化鈦層（1）之面，並於 150°C 燒成 10 分鐘（氧化鈦層（2））。氧化鈦層（1）及（2）具有合計約 500 nm 之厚度。其後，進而使用高壓水銀燈（SEN LIGHTS 公司製造，HLR100T-2），自與玻璃基板相反之側（表側）以照射強度 500 mW/cm<sup>2</sup> 照射紫外線 60 分鐘，藉此獲得多孔質氧化鈦層。

#### 【0059】（太陽電池之製作）

於 N,N-二甲基甲醯胺（DMF）中溶解氯化銻與硫脲（莫耳比 1：2），將氯化銻與硫脲之合計濃度調整為 20 重量%，獲得半導體製膜用溶液（1）。

藉由旋轉塗佈法將該半導體製膜用溶液（1）塗佈於上述獲得之多孔質氧化鈦層上並進行乾燥。進而，於氯苯 25  $\mu$ L 中溶解 Spiro-OMeTAD 68 mM、第三丁基吡啶 55 mM、雙(三氟甲基磺醯基)醯亞胺鋰鹽 9 mM，獲得半導體製膜用溶液（2）。藉由旋轉塗佈法將該半導體製膜用溶液（2）塗佈於所獲得之半導體層上並進行乾燥。

藉由真空蒸鍍於所獲得之半導體層上形成厚度 100 nm 之金膜作為陽極，而獲得太陽電池。

**【0060】**（實施例 2~14、比較例 1）

如表 1 所示般變更黏合劑樹脂、無機氧化物微粒子、燒成之條件、燒成後之處理（紫外線照射或電漿照射）之條件、半導體，除此以外，以與實施例 1 相同之方式獲得多孔質氧化鈦層、太陽電池。

再者，於實施例 12 中，由  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_2\text{Cl}$  構成之半導體層係由 N,N-二甲基甲醯胺（DMF）中溶解有  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$  與  $\text{PbCl}_2$ （莫耳比 3：1）之半導體製膜用溶液（1）所獲得。於實施例 13、14 中，於表 1 所示之條件下進行電漿處理代替紫外線照射。

**【0061】** <評價 1>

對實施例 1~14 及比較例 1 中所獲得之太陽電池進行以下評價。將結果示於表 1。

（太陽電池之性能評價）

將電源（236 型號，KEITHLEY 公司製造）連接於所獲得之太陽電池之電極間，使用  $100 \text{ mW/cm}^2$  之強度之太陽模擬器（山下電裝公司製造）測定太陽電池之光電轉換效率。

又，將使除了於  $550^\circ\text{C}$  下燒成 60 分鐘以外於相同條件下製作的太陽電池之光電轉換效率標準化為 1 時之相對轉換效率示於表 1。

**【0062】**（比較例 2）

(氧化鈦漿料之製作)

使用平均粒徑為 20 nm 之氧化鈦微粒子、作為黏合劑樹脂之聚甲基丙烯酸異丁酯 (重量平均分子量 50000)、作為有機溶劑之  $\alpha$ -松油醇 (沸點 219°C), 以成為表 1 之組成之方式使用珠磨機均勻地混合, 藉此製作氧化鈦漿料。

【0063】 (多孔質氧化鈦層之形成)

將所獲得之氧化鈦漿料於 25 mm 見方之已形成有 FTO 透明電極之玻璃基板上印刷成 5 mm 見方之正方形狀, 於 150°C 燒成 60 分鐘。再者, 以使所獲得之多孔質氧化鈦層之厚度成為 10  $\mu$ m 之方式進行印刷條件之微調整。

【0064】 (色素增感太陽電池之製作)

將所獲得之附有多孔質氧化鈦層之基板於 Ru 錯合物色素 (N719) 之乙腈: 第三丁醇 = 1:1 之溶液 (濃度 0.3 mM) 中浸漬 1 天, 藉此使增感色素吸附於多孔質氧化鈦層表面。

其次, 於該基板上以除一方向外包圍多孔質氧化鈦層之方式載置厚度 30  $\mu$ m 之 Himilan 公司製造之膜, 進而自其上方載置蒸鍍有鉑電極之玻璃基板, 並向其間隙中注入碘化鋰及碘之乙腈溶液進行密封, 藉此獲得色素增感太陽電池。

【0065】 (比較例 3、4)

如表 1 所示般進行燒成後之處理 (紫外線照射), 除此以外, 以與比較例 2 相同之方式獲得多孔質氧化鈦層、色素增感太陽電池。

【0066】 <評價 2>

對比較例 2~4 中所獲得之色素增感太陽電池進行以下評價。將結果示於表 1。

(色素增感太陽電池之性能評價)

將電源 (236 型號, KEITHLEY 公司製造) 連接於所獲得之色素增感太

陽電池之電極間，使用  $100 \text{ mW/cm}^2$  之強度之太陽模擬器（山下電裝公司製造）測定色素增感太陽電池之光電轉換效率。

又，將使除了於  $550^\circ\text{C}$  燒成 60 分鐘以外於相同之條件下製作的色素增感太陽電池之光電轉換效率標準化爲 1 時之相對轉換效率示於表 1。

【0067】 [表 1]

	漿料組成比 (重量%)										燒成			紫外線照射			電漿照射			半導體		光電轉換效率	
	黏合劑樹脂		氧化鈦微粒子					氧化鋁微粒子			溫度 (°C)	時間 (分鐘)	照射強度 (mW/cm <sup>2</sup> )	紫外線照射時間 (分鐘)	累計光量 (J/cm <sup>2</sup> )	處理強度 (W)	處理時間 (分鐘)	處理氛圍	硫化銻	測定值 (%)	相對轉換效率 (%)		
	聚甲基丙烯酸異丁酯	PVB	平均粒徑 (nm)					平均粒徑 (nm)	α-松油醇	乙醇													
			10	10 及 30	50	90	120				150												
實施例 1	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-				3.0	90.9
實施例 2	-	4	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.4	77.4			
實施例 3	-	-	4	-	8	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	1.8	75.0			
實施例 4	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	200	10	120	-	-	-	2.3	69.7			
實施例 5	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	200	7	84	-	-	-	1.9	57.6			
實施例 6	4	-	-	-	8	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.5	83.3			
實施例 7	4	-	-	-	8	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.1	84.0			
實施例 8	4	-	-	-	-	8	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	1.7	77.3			
實施例 9	4	-	-	-	-	-	8	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	1.5	83.3			
實施例 10	4	-	-	-	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	2.8	87.5			
實施例 11	4	-	-	-	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	0.5	55.6			
實施例 12	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	500	60	1800	-	-	-	8.3	80.6			
實施例 13	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	-	-	-	400	10	Ar	3.1	93.93			
實施例 14	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	-	-	-	400	10	N <sub>2</sub>	3.2	96.96			
比較例 1	4	-	-	8	-	-	-	-	22	66	150	10	-	-	-	-	-	-	0.1	-			
比較例 2	10	-	-	25	-	-	-	-	65	-	150	60	-	-	-	-	-	-	1.43×10 <sup>3</sup>	0.015			
比較例 3	10	-	-	25	-	-	-	-	65	-	150	60	100	30	180	-	-	-	4.1	43.5			
比較例 4	10	-	-	25	-	-	-	-	65	-	150	60	100	60	360	-	-	-	4.4	47.2			

【0068】 若將實施例 1~14 中所獲得之太陽電池之光電轉換效率與比較例 1 中所獲得之太陽電池之光電轉換效率加以比較，則判明藉由進行燒成後之處理（紫外線照射或電漿照射），可實現較高之光電轉換效率。

又，若將實施例 1~14 中所獲得之太陽電池之光電轉換效率與比較例 3、4 中所獲得之色素增感太陽電池之光電轉換效率加以比較，則判明與使增感色素吸附於多孔質氧化鈦層而製作色素增感太陽電池之情形（比較例 3、4）相比，於使有機薄膜太陽電池或有機無機混合太陽電池中所使用之半導體吸附或積層於多孔質氧化鈦層之情形（實施例 1~14）時可實現特別高之光電轉換效率。

[產業上之可利用性]

【0069】 藉由本發明，可提供一種即便以低溫燒成亦可製造孔隙率較高且雜質較少之多孔質無機氧化物層的太陽電池之製造方法。又，藉由本發明，可提供一種使用該太陽電池之製造方法而製造的太陽電池。

### 【符號說明】

無。



## 申請專利範圍

1. 一種太陽電池之製造方法，其特徵在於具有：  
於表面形成有導電層之基材上之形成有該導電層之面塗佈含有無機氧化物微粒子、黏合劑樹脂、及有機溶劑之無機氧化物漿料而於該基材上形成無機氧化物層的步驟；  
對上述無機氧化物層進行燒成的步驟；  
對上述無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟；及  
於上述多孔質無機氧化物層上積層半導體的步驟。
2. 如申請專利範圍第 1 項之太陽電池之製造方法，其中黏合劑樹脂為(甲基)丙烯酸系樹脂。
3. 如申請專利範圍第 2 項之太陽電池之製造方法，其中(甲基)丙烯酸系樹脂為聚甲基丙烯酸異丁酯。
4. 如申請專利範圍第 1、2 或 3 項之太陽電池之製造方法，其中有機溶劑之沸點為 50~300°C。
5. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之太陽電池之製造方法，其中無機氧化物微粒子為氧化鈦微粒子。
6. 如申請專利範圍第 1、2、3、4 或 5 項之太陽電池之製造方法，其中半導體為週期表 15 族元素之硫化物或有機無機混合半導體。
7. 如申請專利範圍第 1、2、3、4、5 或 6 項之太陽電池之製造方法，其中於對無機氧化物層實施活性能量線照射或臭氧分解處理而獲得多孔質無機氧化物層的步驟中，活性能量線為紫外線，並以上述紫外線之累計光量成為 100 J/cm<sup>2</sup> 以上之方式對無機氧化物層照射上述紫外線而獲得多孔質無機氧化物層。
8. 如申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6 或 7 項之太陽電池之製造方法，

其中無機氧化物微粒子之平均粒徑為 5~100 nm。

9. 一種太陽電池，其特徵在於：其係使用申請專利範圍第 1、2、3、4、5、6、7 或 8 項之太陽電池之製造方法而製造。