

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 92157615

※申請日期： 92/10/3

※IPC 分類： H01L 31/04

壹、發明名稱：(中文/英文)

電極基板、光電轉換元件、導電性玻璃基板及其製造方法、與色素增感太陽電池
ELECTRODE SUBSTRATE, PHOTOELECTRIC TRANSDUCER, CONDUCTIVE
GLASS SUBSTRATE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, AND
DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商·藤倉股份有限公司

FUJIKURA LTD.

代表人：(中文/英文)

辻川昭/TSUJIKAWA, AKIRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都江東區木場 1 丁目 5 番 1 號

5-1, KIBA 1-CHOME, KOHTOH-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

參、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 松井浩志/MATSUI, HIROSHI

2. 岡田顯一/OKADA, KENICHI

3. 川島卓也/KAWASHIMA, TAKUYA

4. 田邊信夫/TANABE, NOBUO

5. 江連哲也/EZURE, TETSUYA

住居所地址：(中文/英文)

1~5 日本國東京都江東區木場 1 丁目 5 番 1 號

5-1, KIBA 1-CHOME, KOHTOH-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項第一款但書或第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本； 2002.10.3； 特願 2002-291219
2. 日本； 2002.10.22； 特願 2002-306723
3. 日本； 2002.11.12； 特願 2002-328109
4. 日本； 2002.11.12； 特願 2002-328566
5. 日本； 2003.8.28； 特願 2003-305269

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

技術領域

本發明係有關於光電轉換元件等中所使用之電極基板
5 及導電性玻璃基板、光電轉換元件以及色素增感太陽電池。

【先前技術】

背景技術

色素增感太陽電池係著眼於廉價而可得到高轉換效率
之光電轉換元件(例如，參照日本專利公開公報特開平01—
10 220380號公報，及麥可·葛雷策爾(M.Graetzel)等，自然
(Nature)誌，(英國)，1991年，第737號，p.353頁)。一般而
言，此種光電轉換元件係於透明導電性基板上形成使用二
氧化鈦等氧化物半導體奈米粒子之多孔膜，且使增感色素
載持於該多孔膜上而構成半導體電極。又，組合該半導體
15 電極與業已施行鉑濺鍍之導電性玻璃等之反電極，並於兩
電極間填充含有碘·碘化物離子等氧化·還原物種之有機
電解液以作為電荷移送層。

藉由使半導體電極構成為具有粗糙因素為1000以上之
大比表面之多孔膜構造，可提高光吸收率，亦指出有光吸
20 收率為10%以上之光電轉換效率。預料色素增感太陽電池
於成本面亦為現行矽系太陽電池之1/2~1/6。由於色素增感
太陽電池未必需要複雜·大規模之製造設備且更不含有有
害物質，因此，構成可因應大量普及之廉價·大量生產型
太陽電池之可能性高。

透明導電性基板一般係藉由濺鍍或CVD等方法預先於玻璃基板表面覆蓋添加錫氧化銦(ITO)、添加氟氧化錫(FTO)等透明導電膜，然而，ITO或FTO之比電阻係顯示 $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 之約有銀、金等金屬比電阻之100倍之值，因此，市售透明導電玻璃之電阻值高，且使用在太陽電池時，特別是構成大面積電池時光電轉換效率明顯降低。

一般認為降低透明導電玻璃之電阻之方法係增加透明導電層(ITO、FTO等)之形成厚度，然而，若以得到充分電阻值之厚度來形成膜，則因透明導電層所造成之光吸收會變大，且入射光透射玻璃材之效率明顯降低，結果，太陽電池之光電轉換效率仍會降低。

對於此種問題之解決方法係檢討如：於具有作為太陽電池之玻璃電極等使用之透明導電層之基板表面，以不會明顯損害開口率之程度來設置金屬配線層以降低基板電阻(例如，參照特願2001-400593號)，依此，於基板表面設置金屬配線層時，為了防止因電解液所造成之金屬配線之腐蝕、從金屬配線層朝電解液移動之反電子移動，故至少在金屬配線層表面部分必須藉由某些遮蔽層來保護，且該遮蔽層必須緻密地覆蓋電路表面。

第26A及26B圖係顯示色素增感太陽電池之一例。該色素增感太陽電池包含有：作用電極63，係於電極基板61上具有由氧化鈦等氧化物半導體微粒子所構成且載持光增感色素之氧化物半導體多孔膜62者；及反電極64，係設置為面對該作用電極63者。於該等作用電極63與反電極64之

間，藉由填充電解液來形成電解質層65。

電極基板61係於玻璃板等基材610上形成由添加錫氧化銦(ITO)或添加氟氧化錫(FTO)等所構成之透明導電層611者。為了提昇來自氧化物半導體多孔膜62之集電效率，於透明導電層611上設置有由金、鉑、銀等所構成之格子狀金屬配線層612。再者，為了抑制金屬配線層612之腐蝕、與電解質層65間之短路或漏洩電流(反電子移動)等所造成之輸出降低等問題，金屬配線層612與透明導電層611之表面被由ITO、FTO、氧化鈦、氧化鋅等氧化物半導體所構成之遮蔽層613覆蓋，又，亦可使用由p型半導體等所構成之固體電荷移送層66來取代電解質層65。若從基材610側射入太陽光等光線，則於作用電極63與反電極64間產生電動勢。

遮蔽層613之形成係利用濺鍍法或噴霧熱分解法(SPD)等薄膜形成法，藉由將氧化物半導體所構成之膜成膜於金屬配線層612上來進行，然而，由於透明導電層611或金屬配線層612之表面會呈現空隙、龜裂或晶粒等微細凹凸形狀(剖面圖)，因此不易形成均勻緻密之遮蔽層613，且因遮蔽層613之形成不良，會產生金屬配線層612露出之未覆蓋部分。此時，抑制金屬配線層612之腐蝕或者因從金屬配線層612朝電解質層65等移動之反電子移動而產生漏洩電流等所造成之輸出降低等問題之效果降低，且有明顯損害太陽電池(cell)之特性之虞。

若為了抑制遮蔽層613之形成不良而增加遮蔽層613之覆蓋厚度，則會有阻礙光電子移動之情形，或者由於透光

率降低反而會有降低光電轉換效率之虞。

舉例言之，使用以金屬微粒子等導電性粒子與玻璃料等結合劑作為主成分之導電性糊來進行金屬配線層612之形成時，若由金屬配線層612之導電率之觀點來看，則結合劑之摻合比係以少者為佳，然而，於金屬配線層612之內部或表面容易產生空隙或針孔等微細且陡峭之凹凸構造、陰影部，且不易形成遮蔽層。若增加結合劑之摻合比，則由於金屬配線層612之導電率降低，因此集電效率降低且有明顯損害電池特性之虞。

若不於電極基板61上設置金屬配線層612而僅藉由透明導電層611進行來自氧化物半導體多孔膜62之集電，則由於構成透明導電層611之FTO等半導體之比電阻係 $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 之約為金、銀等金屬之100倍以上，因此特別是在大面積電池時光電轉換效率會明顯降低。若為了降低透明導電層611之電阻而增加其厚度，則透明導電層611之透光性會明顯降低，且太陽電池之光電轉換效率仍會降低。

從製膜方向觀察時，若金屬電路表面有成為陰影之部分(例如，電路壁面之伸入等)，則有可能產生未被遮蔽層覆蓋之部分。由於此會引起電路腐蝕、朝電解液移動之反電子移動等，因此會有明顯損害電池特性之情形。特別是作為遮蔽層之一般FTO、ITO、 TiO_2 之膜之形成法係適合使用濺鍍法、噴霧熱分解(SPD)法，然而，於此種方法中，對於陰影部進行均勻製膜極為困難，例如，在藉由添加劑電鍍法進行電路形成時，因抗電鍍塗料特性之不同，電路壁面

形狀會有形成錐形之情形，若抗蝕圖案底部產生折邊貼邊，則於電路形成後會構成伸入狀陰影部。依此，於金屬電路表面形成緻密之遮蔽層薄膜是困難的。

5 欲維持盡量不會損害透光率之開口率且賦予充分之導電性時，金屬配線層必須具有一定程度之高度，因此，若形成金屬配線層，則基板表面會構成具有多數凹凸之構造，因此，例如於形成色素太陽電池用半導體多孔膜時，亦會產生損害膜厚均勻性之凹凸部容易變成膜龜裂、剝離等原因之問題。

10 舉例言之，若為印刷以導電粒子與玻璃料黏結劑作為主成分之糊並以500°C燒結之電路時，為了不阻礙導電粒子間之熔合而得到高導電性，故減少玻璃料之摻含量，因此，一般而言，於塗膜表面、內部產生空隙或針孔等急遽之凹凸構造或陰影，且形成遮蔽層極為困難。反之，若為了抑
15 制此種塗膜表面之缺陷而增加構成黏結劑之玻璃料之摻含量時，則塗膜導電率明顯降低且有無法發揮電路原本之機能之傾向。

如第27圖所示，於以編號71表示之玻璃板之單面上形成摻入銦之氧化錫(ITO)、摻入氟之氧化錫(FTO)等厚度1 μ m
20 之透明導電膜72，且構成導電性玻璃73。於該導電性玻璃73之透明導電膜72上，形成有由氧化鈦、氧化鋁等氧化物半導體微粒子所構成且載持光增感色素之氧化物半導體多孔質膜74。編號75係構成反電極之導電性玻璃，且於反電極75與氧化物半導體多孔質膜74間填滿由含有碘/碘離子

等氧化還原對之非水溶液所構成之電解液，並形成電解質層76。又，亦可設置由碘化銅、硫氰化銅等固體p型半導體所構成之電洞輸送層以取代電解質層76。於該色素增感太陽電池中，若太陽光等光線從導電性玻璃73側射入，則透明導電膜72與反電極75間會產生電動勢。

然而，實際之色素增感太陽電池係於透明導電膜上形成電路電極且於其上設置氧化物半導體多孔質膜並填充含有碘等之電解液，因此，電路電極透過氧化物半導體多孔質膜而與電解液接觸，故產生電子從電路電極逆流至電解液之漏洩電流流動之情形，此係起因於若比較電路電極與電解液間之能位時電解液之能位較低之故。因此，於電路電極與電解液之界面形成由半導體材料或絕緣體材料所構成之障壁層以阻止漏洩電流，然而，該障壁層係藉由各種薄膜形成法來進行，因此針孔問題重新產生，故而進行檢討用以解決該針孔問題之方法，此時，構成一種不會成為成本大幅提高之高價製法者在實用上是重要的(參照特公平8-15097號公報)。

【發明內容】

發明之揭示

本發明之電極基板係一種於基材上具有金屬配線層與透明導電層，且金屬配線層與透明導電層為電連接之電極基板，又，至少金屬配線層之表面以絕緣層絕緣並覆蓋。

若利用此種電極基板，則可確實地從電解質溶液等中遮蔽金屬配線層等，且可有效地抑制其腐蝕或漏洩電流，

因此，可構成導電性優異之電極基板。

絕緣層宜藉由含有玻璃成分之材料形成，特別是宜藉由含有玻璃料之糊之印刷來形成，藉此，可輕易地形成確實地將金屬配線層絕緣並遮蔽之絕緣層。

- 5 金屬配線層宜藉由印刷法形成，藉此，可輕易地形成具有所期望之圖案之金屬配線層。

本發明之一實施態樣之光電轉換元件或色素增感太陽電池係具有前述電極基板，藉此，可抑制電極基板之金屬配線層之腐蝕或漏洩電流等所造成之輸出降低，且提高光
10 電轉換效率。

本發明之其他實施態樣之電極基板係於透明基板上具有金屬配線層與透明導電層，且金屬配線層至少由內層與外層二層構成。

前述外層宜藉由印刷法形成。前述內層之體積電阻率
15 宜小於外層之體積電阻率。前述外層宜藉由至少含有導電粒子與黏結材之糊組成物來構成，且糊組成物之黏結材摻合比大於形成金屬配線層中其他層之組成物中之黏結材摻合比。

形成前述金屬配線層之組成物宜含有銀或鎳。於由前
20 述金屬配線層及/或透明導電層所構成之導電層表面亦可具有遮蔽層。

本發明之其他實施態樣之光電轉換元件或色素增感太陽電池係具有前述電極基板。

本發明之其他實施態樣之電極基板係於透明基板上具

有金屬配線層與透明導電層。金屬配線層係沿著於透明基板上進行溝加工之配線圖案而形成，且金屬配線層之至少一部分達到透明基板表面以下之高度。

又，至少金屬配線層之表面宜被遮蔽層覆蓋。前述遮蔽層宜含有玻璃成分、金屬氧化物成分或電化學上不活性之樹脂成分中之至少1種。

本發明之光電轉換元件或色素增感太陽電池係具有前述電極基板。

本發明之其他實施態樣之導電性玻璃基板包含有：業已施行透明導電膜之玻璃板；導電性電路層，係設置於該玻璃板上，且由鈍態金屬與具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料所構成者；及絕緣性電路保護層，係形成於前述導電性電路層上者。又，於前述電路保護層上所產生之針孔部係形成鈍態金屬。

前述導電性電路層之開口率宜為75%以上，且亦可為90~99%，此在任一實施形態中皆適用。

前述導電性電路層亦可藉由含有選自於金、銀、鉑、鈦、銅及鋁之至少1種之導電性糊來構成。

前述絕緣性電路保護層亦可藉由絕緣性糊材料來構成。

前述鈍態金屬亦可藉由無電電鍍金屬處理來形成。前述無電電鍍金屬處理可為無電鍍鎳、無電鍍鈷或無電鍍錫。

本發明之其他實施態樣之色素增感太陽電池係具有前述導電性玻璃基板。

本發明一實施態樣之導電性玻璃基板之製造方法係，於玻璃板表面形成透明導電膜層，且使用具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料，藉由電鍍或網版印刷，於透明導電膜層上形成導電性電路層，再藉由絕緣性糊於導電性電路層上形成電路保護層，隨後藉由鎳、鈷或錫金屬之無電電鍍處理形成鈍態金屬。

本發明之其他實施態樣之電極基板係包含有基材、設置於該基材上之金屬配線層，及與該金屬配線層電連接之透明導電層。前述金屬配線層係藉由以耐熱陶瓷作為主成分之絕緣層絕緣並覆蓋。

前述耐熱陶瓷可使用含有如氧化鋁、氧化鋯、二氧化矽之至少1種者。

前述絕緣層可使用含有如矽酸鹽、磷酸鹽、膠體二氧化矽、烷基矽酸鹽、金屬烷氧化物之至少1種以作為結合材者。前述絕緣層宜藉由印刷法形成。又，前述金屬配線層宜藉由印刷法形成。

前述金屬配線層之至少一部分可位於基材表面所形成之凹部內。

本發明之其他實施態樣之光電轉換元件及色素增感太陽電池係具有前述電極基板。

若利用前述電極基板，則可確實地進行金屬配線層之遮蔽，且可解決金屬配線層之腐蝕、因與構成金屬配線層之金屬接觸所造成之電解質之變質、漏洩電流等問題，且可高度發揮高導電率之透明電極基板之機能。故，例如於

100mm之四方形等級之大面積電池中，相較於具有未配線基板之電池，可增加光電轉換效率。

圖式簡單說明

第1A圖係顯示本發明光電轉換元件之一實施形態之截面圖。

第1B圖係顯示電極基板之一例之截面圖。

第2圖係顯示金屬配線層之一例之平面圖。

第3至7圖係分別顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第8至11圖係進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第12A至12C圖係進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第12D圖係顯示光電轉換元件之其他實施形態之截面圖。

第13圖係本發明導電性玻璃基板之一實施形態之截面圖。

第14圖係進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第15圖係顯示金屬配線層平面形狀之一例之平面圖。

第16至24圖係顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第25圖係顯示本發明光電轉換元件之其他實施形態之截面圖。

第26A及26B圖係顯示習知光電轉換元件之一例之截面圖。

第27圖係習知色素增感太陽電池之截面圖。

【實施方式】

5 發明之較佳實施形態

以下參照圖式說明本發明之較佳實施例，然而，本發明並不限於下述各實施例，例如，亦可組合該等實施例之構成要素間。

第1A圖係顯示本發明光電轉換元件之一例之截面圖，
10 第1B圖係顯示用於該光電轉換元件之電極基板1之截面圖。

該光電轉換元件係如下述之色素增感太陽電池，即，從基材10側射入太陽光等光線時，於作用電極3與反電極4間產生電動勢，藉此可得到電力者。

該實施形態之光電轉換元件中，如第1B圖所示，電極
15 基板1係於基材10上具有透明導電層11、形成於該透明導電層11上之金屬配線層12及僅覆蓋該金屬配線層12表面之絕緣層14。藉由絕緣層14，覆蓋除了金屬配線層12下面以外之全面。於該實施形態中，在金屬配線層12彼此間之透明導電層11表面未形成絕緣層14。

20 基材10之材料在用途上宜為透光性高者，具體而言，可使用玻璃、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯二甲酸乙二酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚醚砜(PES)等透明塑膠片、氧化鈦、氧化鋁等陶瓷研磨板等。

透明導電層11係於基材10上在比金屬配線層12之形成

領域更廣之領域形成。透明導電層11之材料並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：添加錫氧化銦(ITO)、氧化錫(SnO_2)、添加氟氧化錫(FTO)等導電性金屬氧化物。

5 形成透明導電層11之方法可依照透明導電層11之材料而使用適當之方法，舉例言之，可列舉如：濺鍍法、蒸鍍法、SPD法、CVD法等。若考慮透光性與導電性，則透明導電層11通常形成為 $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之膜厚，然而，並未限於該範圍。

10 金屬配線層12係藉由金、銀、鉑、鋁、鎳、鈦等金屬而形成為構成如第2圖所示之格子狀、帶狀或梳形等圖案之配線。為了不會明顯損害電極基板1之透光性，金屬配線層12之配線寬度宜設為 $1000\mu\text{m}$ 以下。金屬配線層12之各配線厚度(高度)並無特殊之限制，但宜為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

15 形成金屬配線層12之方法可列舉如：摻合為導電粒子之金屬粉與玻璃微粒子等之結合劑並構成糊狀，且利用網版印刷法、金屬掩模法、噴墨法等印刷法將其塗膜成形成預定圖案，加熱後藉由焙燒使導電粒子熔合之方法。焙燒溫度係，例如，在基材10為玻璃時係 600°C 以下，且以 550°C 以下尤佳。此外，亦可使用濺鍍法、蒸鍍法、電鍍法等
20 形成方法。

若由導電性之觀點來看，則金屬配線層12之體積電阻率宜為 $10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。金屬配線層12之表面宜平滑，但若存在些許起伏或凹凸等亦無妨。

絕緣層14係使用1種或複數種樹脂、陶瓷、玻璃等之絕

緣材料，且以1層或複數層來重疊、成膜於形成金屬配線層12之領域上。形成絕緣層14之領域係只要不是那麼阻礙光射入或阻礙朝透明導電層11移動之電荷移動，則亦可露出金屬配線層12圖案之周邊。

- 5 絕緣層14之形成方法未必要受限，舉例言之，可使用於玻璃料中摻合適當之增黏劑、結合劑、分散劑、溶劑等而構成之玻璃糊，並藉由網版印刷法、金屬掩模法、噴墨法等印刷法塗膜成與金屬配線層12之圖案重疊，且於加熱後進行焙燒。該方法若從圖案形成容易性、成本面等觀點
- 10 來看則較為理想。焙燒溫度係600°C以下，且以550°C以下為佳。

- 就可藉由此種溫度焙燒之玻璃而言，作為非晶質或結晶性玻璃系係，除了可使用氧化鉛系、硼酸鉛系、硼酸鉛鈹系之市售含鉛系焊接玻璃外，尚可使用非鉛系焊接玻璃
- 15 等。絕緣層14之層數可構成1層，亦可構成複數層，構成複數層時，可將1種玻璃糊成膜2次以上，或者亦可使用2種以上熔融溫度相異之玻璃糊。

- 於電極基板1之表面上形成載持增感色素之氧化物半導體多孔膜2，且藉由電極基板1與氧化物半導體多孔膜2，
- 20 構成光電轉換元件之作用電極3。

氧化物半導體多孔膜2係由複合氧化鈦(TiO_2)、氧化錫(SnO_2)、氧化鎢(WO_3)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈮(Nb_2O_5)等之1種或2種以上且平均粒徑1~1000nm之氧化物半導體微粒子所構成，且例如厚度為0.5~50 μm 之多孔質薄膜，然而，並

不限於該範圍。

為了形成氧化物半導體多孔膜2，可應用如下述之方法，即：於依需要添加所期望之添加劑後，藉由網版印刷法、噴墨印刷法、輥塗法、刮刀法、旋轉塗布法、噴霧塗布法等公知塗布法，塗布使市售氧化物半導體微粒子分散於所期望之分散介質之分散液或可藉由溶膠－凝膠法調整之膠態溶液之方法；將電極基板1浸漬於膠態溶液中，並利用電泳使氧化物半導體微粒子附著於電極基板1上之泳動電附著法；將發泡劑混合於膠態溶液或分散液並塗布後燒結而多孔質化之方法；混合、塗布聚合物微粒後，藉由加熱處理或化學處理除去該聚合物微粒並形成空隙且進行多孔質化之方法等。

載持於氧化物半導體多孔膜2之增感色素並無特殊之限制，舉例言之，以具有含聯吡啶構造、三聯吡啶構造等之配位體之鈦錯合物或鐵錯合物、卟啉系或酞花青系之金屬錯合物為代表，且可依照用途或氧化物半導體多孔膜之材料，從朝紅、玫紅、酞花青等有機色素等中適當地選擇使用。

用以形成電解質層5之電解液可使用含有氧化還原對之有機溶媒或室溫熔融鹽等。有機溶媒可列舉如：乙腈、甲氧乙腈、丙腈、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、 γ -丙烯酸正丁酯等。室溫熔融鹽可列舉如四級化咪唑鎊鹽系陽離子與碘化物離子或雙三氟甲基磺醯亞胺陰離子等所構成之鹽類。

電解液中所含有之氧化還原對並無特殊之限制，例如可為碘/碘化物離子、溴/溴化物離子等之對。碘化物離子或溴化物離子之供給源可單獨或複合使用鋰鹽、四級化咪唑鎊鹽、四丁基銨鹽等。

- 5 於該電解液中，依需要亦可添加tert-丁基吡啶等添加物，亦可使用藉由適當之膠凝劑使其凝膠化而抑制流動性者。

又，亦可使用由p型半導體等所構成之固體電荷移送層6以取代電解質層5。p型半導體宜使用如碘化銅、硫氰化銅
10 等一價銅化合物。電荷移送層6之形成方法並無特殊之限制，可應用公知之方法，例如，可列舉如：澆鑄法、濺鍍法、蒸鍍法等。依照層形成之需要，於該電荷移送層6中亦可含有添加物。

反電極4可使用如：於由玻璃等非導電性材料所構成之
15 基板上形成ITO或FTO等導電性氧化物半導體所構成之薄膜者；或於基板上藉由將金、鉑、碳系材料等導電性材料進行蒸鍍、塗布等而形成電極者。又，亦可構成於ITO或FTO等導電性氧化物半導體之薄膜上形成鉑、碳等層者。

製作此種反電極4之方法可列舉如：於塗布氯鉑酸後藉
20 由熱處理來形成鉑層之方法，或者亦可藉由蒸鍍法或濺鍍法於基板上形成電極。

使用電荷移送層6來取代電解質層5時，亦可利用如下述之方法，即：於電荷移送層6上直接藉由濺鍍或塗布等方法將構成反電極4之電極之導電性材料進行層形成。

若利用該實施形態之電極基板，則由於透明導電層11與金屬配線層12接觸且電連接，因此可藉由透明導電層11將來自氧化物半導體多孔膜2之電子集電，更可透過金屬配線層來提高集電效率。又，可確實地從電解質層5之溶液中遮蔽金屬配線層12，且可有效地抑制其腐蝕或漏洩電流，因此，可構成導電特性優異之電極基板1，故，藉由利用該實施形態之電極基板來構成光電轉換元件之作用電極，可防止金屬配線層12與電解質層5之接觸，並抑制腐蝕或漏洩電流所造成之輸出降低，且可製造光電轉換效率高之光電轉換元件。

第3圖係顯示本發明電極基板之第2實施形態之概略截面圖。該例之電極基板1中，金屬配線層12係設置於基材10上，且透明導電層11跨過金屬配線層12上，並於比形成金屬配線層12之領域更廣之領域形成。絕緣層14係與金屬配線層12之圖案疊合，且於透明導電層11上形成為覆蓋金屬配線層12之上面與側面，即，絕緣層14係透過透明導電層11設置於金屬配線層12上。

若利用此種電極基板1，則與前述第1實施形態之電極基板1相同，由於可藉由絕緣層14絕緣並遮蔽金屬配線層12，因此可抑制漏洩電流之產生，且可構成導電特性優異之電極基板1。利用該電極基板1，亦可製造光電轉換效率高之光電轉換元件。

又，顯示本發明電極基板之其他實施形態。

第4圖所示之實施形態係於基材10上形成透明導電層

11，且於該透明導電層11上以格子狀等之圖案形成金屬配線層12。於透明導電層11上設置有由氧化物半導體薄膜所構成之遮蔽層13，且於金屬配線層12上形成絕緣層14。

第5圖之實施形態係於基材10上以格子狀等之圖案形成金屬配線層12，且於該金屬配線層12上在比形成金屬配線層12之領域更廣之領域形成透明導電層11。於透明導電層11上設置有由氧化物半導體薄膜所構成之遮蔽層13。再者，絕緣層14係與金屬配線層12之圖案疊合，且於遮蔽層13上形成為覆蓋金屬配線層12之上面與側面。

10 若與金屬配線層12比較則問題小，然而，由於亦指出有來自透明導電層11之反電子移動，因此，如第4或5圖所示，藉由於透明導電層11上設置遮蔽層13，可得到更高之遮蔽效果。

15 遮蔽層13之材料係選擇與含有氧化還原物種之電解液間之電子移動反應速度慢且透光性或光電子移動能高之化合物，可列舉如：氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、氧化錫、添加氟氧化錫(FTO)、添加錫氧化銦(ITO)等。

20 遮蔽層13必須薄狀形成為不會妨礙朝透明導電層11移動之電子移動，且以構成10~3000nm之厚度者為佳。遮蔽層13之形成方法可列舉如：濺鍍法、蒸鍍法、SPD法、旋轉塗布法、浸漬法、刮刀法等，然而，該等方法在遮蔽層13之緻密度或對基材10之表面形狀之合適性未必足夠，不易得到充分之金屬配線層12之遮蔽性能，因此，形成遮蔽層13時亦必須直接或者透過透明導電層11或遮蔽層13等而

於金屬配線層12上形成絕緣層14，藉此，可充分地進行金屬配線層12之絕緣遮蔽。

形成遮蔽層13之方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：藉由濺鍍法、蒸鍍法、CVD法等乾式法(氣相法)，
5 將目的化合物之氧化物半導體或其先質進行製膜之方法。例如，在將金屬等之先質進行製膜時，可藉由加熱處理或化學處理等使其氧化，藉此，可得到遮蔽層13。

若為濕式法時，在藉由旋轉塗布法、浸漬法、刮刀塗布法等方法塗布含有目的化合物或其先質之液體後，可藉
10 由加熱處理或化學處理等使其化學變化為目的之化合物，藉此，可得到遮蔽層13。先質可列舉如具有目的化合物之構成金屬元素之鹽類、錯合物等。為了得到緻密之膜，故溶液比分散液理想。

其他形成遮蔽層13之方法亦可使用如下述之方法，
15 即：利用噴霧熱分解法(SPD)，於加熱具有透明導電層11之基材10之狀態下，對該基材10噴霧構成遮蔽層13先質之物質後使其熱分解，且使其變化為目的之氧化物半導體，藉此來形成遮蔽層13。

依此，藉由設置用以遮蔽透明導電層11之遮蔽層13，
20 可抑制來自透明導電層11之反電子移動，因此，藉由使用該實施形態之電極基板，可製作光電轉換效率高之光電轉換元件。

依照特性上之需要，舉例言之，亦可使遮蔽層13具有不同於絕緣層14之目的而作為保護層之效果。

舉例言之，於第6圖之實施形態中，遮蔽層13不僅形成於透明導電層11上，甚至亦形成於金屬配線層12與絕緣層14上，藉此，遮蔽層13亦可作為金屬配線層12與絕緣層14之保護層使用。

5 第7圖之實施形態之電極基板1中，金屬配線層12係以格子狀、帶狀、梳形等配線狀之圖案形成於第1透明導電層11a上，且於該金屬配線層12上設置用以覆蓋金屬配線層12之絕緣層14。再者，於金屬配線層12與絕緣層14上形成第2透明導電層11b。即，金屬配線層12與絕緣層14夾在第1透明導電層11a與第2透明導電層11b之間。第1及第2透明導電層11a、11b係與前述透明導電層11相同，為ITO、FTO等導電性金屬氧化物所構成之薄膜。

10 若利用此種電極基板1，則可藉由絕緣層14進行金屬配線層12之絕緣遮蔽，同時藉由第2透明導電層11b保護金屬配線層12與絕緣層14。藉由同時具有第1透明導電層11a與第2透明導電層11b，可期待集電效率之提昇。

20 該實施形態之電極基板亦可應用於光化學電池或光感測器等太陽電池以外之光電轉換元件，此時，由於電極基板1之金屬配線層12被絕緣層14覆蓋且可防止電解質溶液等與金屬配線層12接觸，因此可抑制腐蝕或短路等問題，且可抑制品質變差或光轉換特性、光反應性等之降低。

說明對應前述實施形態之實施例。

〈實施例A1〉

〔電極基板之製作〕

透明導電層 11(11a)及基材 10 係使用 100mm×100mm 之具有 FTO 膜之玻璃基板，且於其表面將印刷用銀糊(燒結後之體積電阻率為 $3 \times 10^{-6} \Omega$ 者)呈格子狀地進行網版印刷。在 10 分鐘之整平後，於熱風循環爐以 135°C、20 分鐘進行乾燥，並經過 550°C、15 分鐘焙燒後形成由銀電路所構成之金屬配線層 12。金屬配線層 12 之電路寬度為 150 μm ，膜厚為 5 μm 。

利用 CCD 照相機，一面對準一面藉由網版印刷與金屬配線層 12 疊合並印刷玻璃糊，在 10 分鐘之整平後，於熱風循環爐以 135°C、20 分鐘進行乾燥，並經過 550°C、15 分鐘焙燒後形成絕緣層 14。所得到之絕緣層 14 之寬度為 250 μm ，從玻璃基板表面起之膜厚為 10 μm 。故，於金屬配線層 12 上會以大約 5 μm 之厚度形成絕緣層 14。

利用掃瞄電子顯微鏡(SEM)觀察該絕緣層 14 表面時，可知玻璃料粒熔融且相互熔合，同時絕緣層 14 之表面緻密而沒有顯著之針孔等缺陷。

再者，藉由 SPD 法，形成跨過金屬配線層 12 與絕緣層 14 上且兼作保護層、遮蔽層 13 之構成第 2 透明導電層 11b 之 FTO 膜，並製作第 6 圖(及第 7 圖)所示構造之電極基板 1。

20 [光電轉換元件之製作]

於所得到之電極基板 1 上塗布氧化鈦(平均粒徑 25nm)之分散水溶液，乾燥後以 450°C 加熱處理 1 小時，藉此，形成厚度 10 μm 之氧化物半導體多孔膜 2。再者，於釘聯吡啶錯合物(N3 色素)之乙醇溶液中浸漬 8 小時而使色素載持，並

製作作用電極3。

反電極4係使用鉑濺鍍FTO玻璃電極基板，且以夾有厚度 $50\mu\text{m}$ 之熱可塑性聚烯烴樹脂片來作為間隔件之狀態下使該反電極4與作用電極3相對，並藉由樹脂片之熱熔融固定兩電極3、4。此時，為了構成電解質之注液口，空出反電極4側之一部分。從該注液口注入主成分含有 0.5M 之碘化物鹽與 0.05M 之碘之甲氧乙腈溶液並形成電解質層5後，藉由環氧系密封樹脂正式密封周邊部與注液口，且於集電部塗布銀糊並製作試驗電池之光電轉換元件。

10 藉由大氣質量(AM)1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，轉換效率為3.0%。

〈實施例A2〉

[電極基板之製作]

15 基材10係使用 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 之耐熱玻璃基板，且於其表面藉由與實施例A1相同之順序，在利用印刷用銀糊形成電路寬度 $50\mu\text{m}$ 、膜厚 $5\mu\text{m}$ 之金屬配線層12後，藉由SPD法於該金屬配線層12上形成構成透明導電層11之FTO膜。再者，利用與實施例A1相同之方法，藉由玻璃糊之印刷，配合金屬配線層12之圖案來形成絕緣層14，並製作第3圖所示
20 構造之電極基板1。

[光電轉換元件之製作]

利用該電極基板1，藉由與實施例A1相同之順序，製作試驗電池之光電轉換元件。藉由大氣質量(AM)1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，轉換效率為2.5

%。

〈實施例A3〉

〔電極基板之製作〕

透明導電層11及基材10係使用100mm×100mm之具有
5 FTO膜之玻璃基板，且藉由添加劑電鍍法，於其表面形成
電路寬度50 μ m、膜厚5 μ m之由金電路所構成之金屬配線層
12。又，於該金屬配線層12上，利用與實施例A1相同之方
法，藉由玻璃糊之印刷，配合金屬配線層12之圖案來形成
絕緣層14，並製作第1B圖所示構造之電極基板1。

10 〔光電轉換元件之製作〕

利用該電極基板1，藉由與實施例A1相同之順序，製作
試驗電池之光電轉換元件。藉由大氣質量(AM)1.5之模擬太
陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，轉換效率為3.3
%。

15 〔比較例A1〕

〔電極基板之製作〕

基材10係使用100mm×100mm之耐熱玻璃基板，且於其
表面藉由與實施例A1相同之順序，在利用印刷用銀糊形成
電路寬度100 μ m、膜厚5 μ m之金屬配線層12後，藉由與實施
20 例A2相同之順序，於該金屬配線層12上形成構成透明導電
層11及遮蔽層13之FTO膜，並製作電極基板1。

〔光電轉換元件之製作〕

利用該電極基板1，藉由與實施例A1相同之順序，製作
試驗電池之光電轉換元件。觀察注入該試驗電池之電解質

時，雖然在注液後緊接著呈現出茶褐色，但在數分鐘後變成大致透明。一般認為此係由於銀電路之遮蔽不足，因此電解質中之 I_3^- 離子與露出之銀反應而還原為 I^- 之故。又，藉由大氣質量(AM)1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，光電轉換效率為0.24%。

由此可知，未設置絕緣層14時，銀電路之遮蔽不足，且光電轉換元件之光電轉換效率容易降低。

〈比較例A2〉

〔電極基板之製作〕

10 透明導電層11及基材10係使用100mm×100mm之具有FTO膜之玻璃基板，且藉由添加劑電鍍法，於其表面形成電路寬度50 μ m、膜厚5 μ m之由金電路所構成之金屬配線層12。又，利用與實施例A2相同之方法，於該金屬配線層12上形成構成透明導電層11及遮蔽層13之厚度300nm之FTO
15 膜，並製作電極基板1。

藉由SEM、EDX觀察依此所形成之電極基板1表面時，於金屬配線層12之底部產生被認為起因於抗電鍍塗料之折邊貼邊所造成之伸入，且於該伸入陰影部分未覆蓋FTO。

〔光電轉換元件之製作〕

20 利用該電極基板1，藉由與實施例A1相同之順序，製作試驗電池之光電轉換元件。藉由大氣質量(AM)1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，轉換效率為0.30%。由此可知，若遮蔽導電層時不設置絕緣層14而僅設置遮蔽層13，則金屬配線層12容易露出，且若金屬配線層12

露出，會有光電轉換元件之光電轉換效率明顯降低之問題。

〈比較例A3〉

〔電極基板之製作〕

透明導電層11及基材10係使用100mm×100mm之具有
5 FTO膜之玻璃基板，且於其表面不設置金屬配線層12，並
利用具有FTO膜之玻璃基板本身來作為電極基板1，藉由與
實施例A1相同之順序，製作試驗電池之光電轉換元件。藉
由大氣質量(AM)1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電
轉換特性時，轉換效率為0.11%。由此可知，由於未設置金
10 屬配線層12時電極基板1之電阻大，因此光電轉換元件之光
電轉換效率降低。

本發明其他實施形態之電極基板係於透明基板上具有
金屬配線層與透明導電層，且金屬配線層至少由內層與外
層二層構成。具體而言，如第8圖所示，可為於透明基板22
15 單面上所形成之透明導電層23上配置有金屬配線層24之構
造，或者如第9圖所示，亦可為於配置有金屬配線層24之透
明基板22上形成透明導電層23之構造。第9圖中與第8圖相
同之編號係指與第8圖之構造相同之構造。

透明基板22之材料可與前述基材10相同，且以透光性
20 高者為佳。

形成透明導電層23之材料可與前述透明導電層11相
同，宜依照材料之組合或用途盡量適當地選擇透光率高者。

於透明基板22上形成透明導電層23之方法可依照形成
透明導電層23之材料等而例如由濺鍍法、蒸鍍法等公知方

法中使用適當之方法。

形成金屬配線層24之內層24a之材料並無特殊之限制，例如可使用金、銀、鉑、鋁、鎳、鈦等，其中，若由作為廣泛使用之印刷糊而較廉價且容易取得之觀點來看，
5 則宜使用銀或鎳。

於不會損害導電率等特性之範圍內，可添加黏結材或適當之添加劑。

形成內層24a之方法並無特殊之限制，可列舉如：印刷法、濺鍍法、蒸鍍法、電鍍法等，其中尤以印刷法為佳。

10 依此形成之內層24a係以其體積電阻率小於外層24b之體積電阻率者為佳。於本實施形態中，內層24a之塗膜表面係以平滑者為佳，然而，由於該層係依據本來之目的之作為降低電極基板21之電阻之金屬配線層而形成，因此以具有高導電率者為優先。另一方面，於後段所說明之外層24b
15 雖為導電層，但由於其主要目的係使配線表面平滑化且可輕易地形成遮蔽層25，因此體積電阻率比內層24a大亦無妨。

內層24b之體積電阻率宜至少為 $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下。若為該條件，則即使塗膜表面產生些許針孔或龜裂，亦可
20 藉由外層24b來修正，因此不成問題。若金屬配線層24中具有該層，則依照某些目的亦可於內層24a內外形成與外層24b相異之其他層。

金屬配線層24之外層24b宜藉由至少含有導電粒子與黏結材之糊組成物來構成。導電粒子並無特殊之限制，舉

例言之，可列舉如：銀、鎳、金、鉑等，其中，若由作為廣泛使用之印刷糊而較廉價且容易取得之觀點來看，則宜使用銀或鎳。

黏結材並無特殊之限制，舉例言之，使用作為色素增感太陽電池之電極基板21時，由於製造程序中包含400~500°C之熱處理，因此糊組成物選擇焙燒型者，例如宜為玻璃料等。若構成黏結材之玻璃料係可於前述焙燒溫度以下熔融者則無特殊之限制。

形成外層24b之糊組成物中之黏結材摻合比宜大於形成金屬配線層24中其他層之組成物中之黏結材摻合比。依此，藉由調整黏結材之摻合比，使外層24b之塗膜表面不含有針孔或龜裂等，且可抑制從上面觀察時成為陰影之明顯凹凸構造之產生並輕易地形成遮蔽層25。

相對於導電粒子，形成外層24b之糊組成物中之黏結材摻合比依質量比宜為10%以上，且以20%以上尤佳，然而，由於隨著黏結材摻合比之增加會使膜(外層24b)之導電率顯著降低，因此，於表面狀態滿足前述要求之範圍內，黏結材之摻合比係以少者為佳，且以90%以下尤佳，尤以70%以下為佳。

形成外層24b之方法宜為印刷法，若為印刷法則無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：網版印刷法、噴墨法、金屬掩模方式等。

依此，藉由以印刷法來形成外層24b，可縮小表面粗度(粗糙)且不會產生龜裂或針孔，故，可使金屬配線層24之表

面平滑化且可輕易地形成遮蔽層25。

再者，若藉由印刷法，則可降低製造成本並提昇製造效率。

5 本說明書中所謂外層24b係指依前述目的而藉由印刷法形成之印刷層，於金屬配線層24中未必要配置於最表面，依需要亦可於更外側依照某些目的而形成其他層。

比較內層24a與外層24b之塗膜厚度時，外層24b之厚度係以不超過內層24a厚度之100%為佳，若外層24b之厚度大於內層24a厚度之100%，則由於電路平均體積之導電率降低，因此容易產生電路厚度過厚或導電率不足等問題。

無論是內層24a、外層24b之任一者，在需要例如以導電粒子之熔合等為目的之焙燒程序時，若考慮對於玻璃基材等之適用性，則宜為可藉由600°C(較佳者為550°C)以下之焙燒溫度得到必要之特性者。

15 本實施形態中，於由金屬配線層24及/或透明導電層23所構成之導電層表面宜具有遮蔽層25。

形成遮蔽層25之材料若為具有下述特性者即無特殊之限制，即：與構成太陽電池時接觸之含有氧化還原對之電解液間之電子移動反應速度慢且透光性優異，同時不會妨礙所產生之光電子移動者，舉例言之，可列舉如：氧化鈦、氧化鋅、氧化鈮、氧化錫、添加氟氧化錫(FTO)、添加錫氧化銮(ITO)等。

形成遮蔽層25之方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：藉由濺鍍法、蒸鍍法、CVD法等乾式法(氣相法)，

將目的化合物或其先質進行製膜之方法。例如，在將金屬等之先質進行製膜時，可藉由加熱處理或化學處理使其氧化，藉此，可形成遮蔽層25。

5 若為濕式法時，在藉由旋轉塗布法、浸漬法、刮刀塗布法等方法塗布使目的化合物或其先質溶解、分散之溶液後，可藉由加熱處理或化學處理等使其化學變化為目的之化合物，藉此，可形成遮蔽層25。先質可列舉如具有目的化合物之構成金屬元素之鹽類、錯合物等。若由所謂得到緻密之膜(遮蔽層25)之目的來看，則溶解狀態比分散狀態理想。

10

若為噴霧熱分解法(SPD)等時，則於加熱具有透明導電層23之透明基板22之狀態下對其噴霧構成遮蔽層25先質之物質並使其熱分解，藉此，使其變化為目的之氧化物半導體並可形成遮蔽層25。

15 遮蔽層25之厚度並無特殊之限制，於可發揮效果之範圍內以薄者為佳，較佳者為10~3000nm。

於本實施形態之電極基板21中，如第9圖所示，於形成金屬配線層24後在基板上形成透明導電層23之構造中，透明導電層23亦可兼作遮蔽層25之用。

20 如前所述，由於本實施形態之電極基板21不會於金屬配線層24之外層24b表面產生針孔或龜裂等成為陰影之部分，因此可藉由緻密層25緻密地覆蓋其表面。

其次，說明利用前述電極基板21之色素增感太陽電池。

本實施形態之色素增感太陽電池包含有：於前述電極

基板21上具有載持色素之氧化物半導體多孔膜之作用電極；及配置為面對該作用電極之反電極，又，於作用電極與反電極間設置有含有氧化還原對之電解質層。

半導體多孔膜之材料可列舉如：氧化鈦(TiO_2)、氧化錫
5 (SnO_2)、氧化鎢(WO_3)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈮(Nb_2O_5)等，且該等材料可單獨或組合2種以上來使用，又，亦可從市售之微粒子或藉由溶膠－凝膠法而得之膠態溶液等中取得。

半導體多孔膜之製造方法係如：除了利用網版印刷法、噴墨印刷法、輥塗法、刮刀法、旋轉塗布法、噴霧塗
10 布等各種塗布法塗布膠態溶液或分散液(依需要含有添加劑)之外，尚可應用微粒子之泳動電附著、發泡劑之併用、與聚合物微粒等複合(之後僅除去模型成分)等方法。

載持於半導體多孔膜之色素係以配位體中含有聯吡啶構造、三聯吡啶構造等之鈎錯合物、卟啉、酞花青等含金
15 屬錯合物為代表，亦可使用朝紅、玫紅、部花青等有機色素等，且並無特殊之限制，可選擇採取適合用途、使用半導體之激勵動作者。

用以形成電解質層之電解液可使用含有氧化還原對之有機溶媒、室溫熔融鹽等，舉例言之，可列舉如：乙腈、
20 甲氧乙腈、丙腈、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、 γ -丙烯酸正丁酯等有機溶媒；四級化咪唑鎊鹽系陽離子與碘化物離子、雙三氟甲基磺醯亞胺陰離子等所構成之室溫熔融鹽等。

又，亦可使用藉由於此種電解液中導入適當之膠凝劑而構成似固體化者，即所謂凝膠電解質。

氧化還原對並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：碘/碘化物離子、溴/溴化物離子等，前者之具體例可列舉如：碘化物鹽(可單獨或複合使用鋰鹽、四級化咪唑鎊鹽、四丁基鎊鹽等)與碘之間之組合。於電解液中更可依需要添加

5 加tert-丁基吡啶等各種添加物。

又，亦可使用p型半導體等來作為電荷移送層以取代由電解液所構成之電解質層。p型半導體並無特殊之限制，宜使用如碘化銅、硫氰化銅等一價銅化合物。又，機能上可依製膜上之需要含有各種添加劑。

10 電荷移送層之形成方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：澆鑄法、濺鍍法、蒸鍍法等製膜方法。

舉例言之，反電極可藉由蒸鍍、濺鍍等方法於導電性或非導電性基板上形成各種碳系材料或鉑、金等。

使用固體系之電荷移送層時，可於其表面直接進行濺

15 鍍，或者亦可利用塗布等方法。

由於本實施形態之色素增感太陽電池具有電極基板

21，因此可抑制因電解液所造成之金屬配線之腐蝕或從金屬配線層24朝電解液移動之反電子移動，且可進一步提昇光電轉換元件之輸出效果。

20 其次，說明前述實施形態之實施例。

〈實施例B1〉

於100mm×100mm之具有FTO膜之玻璃表面，將用以形成內層24a之銀糊(銀粒子92/玻璃料8(質量比))呈格子狀地進行網版印刷，在將其放置10分鐘之整平時間後，藉由熱

風循環爐進行135°C、20分鐘之乾燥，然後以550°C焙燒15分鐘，接著，利用CCD照相機，一面對準一面重疊印刷用以形成外層24b之銀糊(銀粒子55/玻璃料45(質量比))，在放置10分鐘之整平時間後，藉由熱風循環爐進行135°C、20分鐘之乾燥，然後以550°C焙燒15分鐘並形成銀電路。又，構成為電路寬度250 μ m(外層24b)、150 μ m(內層24a)、膜厚8 μ m(外層3 μ m+內層5 μ m)。

藉由噴霧熱分解法，於依此製作之具有配線之基板表面形成FTO膜300nm且構成遮蔽層25，並得到電極基板(i)。

10 分別以SEM觀察電極基板(i)之銀電路之內層24a表面、外層24b表面時，於內層24a表面玻璃料未流入之部分觀察到無數約1~8 μ m之小孔，相對於此，於外層24b表面則幾乎沒有看到小孔，且可得到Ra0.4 μ m之較平滑膜面。

於電極基板(i)上塗布平均粒徑25nm之氧化鈦分散液並乾燥，且以450°C加熱、燒結1小時，又，使其於釘聯吡啶錯合物(N3色素)之乙醇溶液中浸漬一晚而使色素載持，並透過厚度50 μ m之熱可塑性聚烯烴樹脂片，配置為與鉑濺鍍FTO基板相對，且使樹脂片熱熔融後固定兩電極板。又，預先於鉑濺鍍電極側空出電解液之注入口，並於電極間注入主成分含有0.5M之碘化物鹽與0.05M之碘之甲氧乙腈溶液。利用環氧系密封樹脂正式密封周邊部及電解液注入口，且於集電端子部塗布銀糊並構成配線型電池(i)。

利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，配線型電池(i)之轉換效率為2.7%。

〈實施例B2〉

與實施例B1相同，於耐熱玻璃基板上形成銀電路，且於該基板表面形成FTO膜，又，將其作為透明導電層23並兼作遮蔽層25，且得到電極基板(ii)。

- 5 利用該電極基板(ii)，藉由與實施例B1相同之要領，得到配線型電池(ii)。利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，配線型電池(ii)之轉換效率為2.5%。

〈實施例B3〉

- 於100mm之四方形之FTO玻璃基板上，藉由添加劑電
10 鍍法形成金電路。金電路係於基板表面上形成為格子狀，且構成電路寬度50 μ m。自金電路上重疊印刷銀印刷電路來作為外層24b，且藉由與實施例B1相同之要領乾燥、燒結。銀糊係使用含有銀粒子55/玻璃料45(質量比)者，且構成膜厚8 μ m(外層3 μ m+內層5 μ m)。與實施例B1相同，於其表面
15 形成300nm之FTO層並構成遮蔽層25，且得到電極基板(iii)。

利用該電極基板(iii)，藉由與實施例B1相同之要領，得到配線型電池(iii)。利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，配線型電池(iii)之轉換效率為3.1%。

〈比較例B1〉

- 20 於100mm之四方形之FTO玻璃基板上，將銀糊(銀粒子92/玻璃料8(質量比))印刷為電路寬度250 μ m、膜厚8 μ m，並藉由與實施例B1相同之要領乾燥、燒結。與實施例B1相同，於其表面形成300nm之FTO層並構成遮蔽層25，且得到電極基板(iv)。

利用該電極基板(iv)，藉由與實施例B1相同之要領，得到配線型電池(iv)。著眼於注入該配線型電池(iv)之電解液時，雖然在注液後緊接著呈現出茶褐色，但在數分鐘後變成大致透明，此係由於電解液中之 I_3^- 與未遮蔽而露出之銀反應而還原為 I^- 之故。

利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，配線型電池(iv)之轉換效率為0.29%。

〈比較例B2〉

於100mm之四方形之FTO玻璃基板上，將銀糊(銀粒子55/玻璃料45(質量比))印刷為電路寬度 $250\mu\text{m}$ 、膜厚 $8\mu\text{m}$ ，並藉由與實施例B1相同之要領乾燥、燒結。與實施例B1相同，於其表面形成300nm之FTO層並構成遮蔽層25，且得到電極基板(v)。

利用該電極基板(v)，藉由與實施例B1相同之要領，得到配線型電池(v)。利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，配線型電池(v)之轉換效率為0.18%。

〈比較例B3〉

於100mm之四方形之FTO玻璃基板上，藉由添加劑電鍍法形成金電路。金電路係於基板表面上形成為格子狀，且構成電路寬度 $50\mu\text{m}$ 、膜厚 $5\mu\text{m}$ 。與實施例B1相同，於其表面形成300nm之FTO層並構成遮蔽層25，且得到電極基板(vi)。利用SEM、EDX確認該電極基板(vi)之截面時，於電路(配線)底部產生被認為起因於抗電鍍塗料之折邊貼邊所造成之伸入，且於陰影部分未覆蓋FTO。

利用電極基板(vi)，藉由與實施例B1相同之要領，得到配線型電池(vi)。利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，配線型電池(vi)之轉換效率為0.3%。

〈比較例B4〉

- 5 利用100mm之四方形之FTO玻璃基板，於未配線之狀態下直接藉由與實施例B1相同之方法，得到試驗電池(vii)。利用AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換特性時，試驗電池(vii)之轉換效率為0.11%。

實施例B1~B3之配線型電池皆具有優異之光電轉換效率，相對於此，比較例B1之配線型電池(iv)則由於金屬配線層24係由1層來構成且藉由遮蔽層25之遮蔽不足，因此無法導出電極基板之特性且轉換效率不良。比較例B2之配線型電池(v)係由於金屬配線層24由1層來構成且其體積電阻率高，因此無法降低電極基板之電阻且無法得到高輸出，故轉換效率不良。比較例B3之配線型電池(vi)係由於金屬配線層24由1層來構成且藉由遮蔽層25之遮蔽不足，因此無法導出電極基板之特性且轉換效率不良。

電極基板21係提供一種縮小金屬配線層24之表面粗度(粗糙)且可形成無針孔等之緻密遮蔽層25。若利用具有此種電極基板21之色素增感太陽電池，則可抑制因電解液所造成之金屬配線之腐蝕或從金屬配線層24朝電解液移動之反電子移動，且可進一步提昇光電轉換元件之輸出效果。

第10圖係顯示本發明其他實施形態之概略截面圖。

透明基板32係具有藉由雷射或蝕刻等進行溝加工之配

線圖案。藉由溝加工形成之凹形部係指達到透明基板32表面下之狀態，並未限制為透鏡狀、凹狀、V谷狀等形狀。稱作表面者係指基材面中形成半導體多孔膜等且配置為面對反電極之面。

- 5 透明基板32一般係使用耐熱玻璃等玻璃，然而，除了玻璃以外尚可列舉如：聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯二甲酸乙二酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚醚砜(PES)等透明塑膠或所謂氧化鈦、氧化鋁之陶瓷研磨板等，且宜為透光性高者。
- 10 金屬配線層33係沿著於透明基板32進行溝加工之配線圖案而形成，且只要是金屬配線層33之至少一部分達到透明基板32表面以下之高度之構造則無特殊之限制，舉例言之，如第10圖所示，可為金屬配線層33之表面與透明基板32表面同高者，或者如第11圖所示，亦可為金屬配線層33
- 15 之表面達到高於透明基板32表面之位置者，再者，亦可為金屬配線層33全部形成於透明基板32表面下者(省略圖式)。無論何種實施形態中，從遮蔽層35形成方向觀察時，皆宜為盡量沒有顯著之凹凸構造、成為陰影之伸入或空隙等之平滑形狀。有關金屬配線層33之表面與透明基板32之
- 20 表面間之斷層差則是以縮小為佳。

形成金屬配線層33之材料並無特殊之限制，例如可使用金、銀、鉑、鋁、鎳、鈦等。

形成金屬配線層33之方法係例如以所謂網版印刷、金屬掩模、噴霧等印刷法為代表，且並無特殊之限制，可使

用電鍍法、濺鍍法、蒸鍍法等各種方法，特別適合的是選擇含有電鍍法、印刷法之至少一者之方法。金屬配線層33表面之高度可藉由研磨調整為與透明基板32之表面高度一致等。

- 5 金屬配線層33與透明導電層34之位置關係並無特殊之限制。第10圖之實施形態中，在金屬配線層33埋設於基板32表面所形成之溝內後，於基板32之全面上形成透明導電層34，此時，金屬配線層33之上面全面與透明導電層34下面導通。
- 10 第11圖之實施形態係於基板32之全面上形成透明導電層34後，以構成配線圖案來形成溝，且於該溝內埋設金屬配線層33，此時，為了確實地導通透明導電層34與金屬配線層33，故以金屬配線層33之上端自透明導電層34隆起且於一定寬度覆蓋鄰接之透明導電層34之邊緣者為佳。藉由
- 15 該外罩部33A，可確實地導通。再者，於基板32之全面上形成遮蔽層35。如第11圖所示，遮蔽層35可於金屬配線層33上增高一層，亦可於全面上為平坦面。

- 第12A圖之實施形態係於基板32之表面上形成構成配線圖案之溝後，包含該溝內而於基板32之表面全面上形成
- 20 透明導電層34，再於溝內形成金屬配線層33，此時，為了確實地導通透明導電層34與金屬配線層33，故以金屬配線層33之上端自透明導電層34隆起且於一定寬度覆蓋鄰接之透明導電層34之邊緣者為佳。藉由該外罩部33A，可確實地導通。再者，於金屬配線層33及基板32之全面上形成遮蔽

層35。如第12圖所示，遮蔽層35可於金屬配線層33上增高一層，亦可於全面上為平坦面。

第12B圖之實施形態係第11圖之實施形態之變形例，其特徵係遮蔽層35在僅覆蓋金屬配線層33之位置形成。如第12C圖所示，金屬配線層33之上端面亦可藉由形成金屬配線層33時之體積收縮而構成凹面。

第12D圖係使用第12B圖電極基板31之色素增感太陽電池之一例之截面圖。與第1A圖相同之構造係附上相同編號而省略其說明。

10 形成透明導電層34之材料並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：添加錫氧化銦(ITO)、氧化錫(SnO_2)、添加氟氧化錫(FTO)等，宜依照材料之組合或用途盡量適當地選擇透光率高者。

15 形成透明導電層34之方法可依照形成透明導電層34之材料等而例如由濺鍍法、蒸鍍法、CVD法或SPD法等公知方法中使用適當之方法。

於該實施形態之電極基板31中，若於配置有金屬配線層33之基板上形成透明導電層34，則透明導電層34亦可兼作遮蔽層35之用。

20 於由金屬配線層33及/或透明導電層34所構成之導電層表面形成遮蔽層35。遮蔽層35宜為含有玻璃成分、金屬氧化物成分或電化學上不活性之樹脂成分中之至少1種者。玻璃成分係以氧化鉛系或硼酸鉛系為代表之低熔點之非晶性、結晶性玻璃成分，金屬氧化物成分係氧化鈦、氧

化鋅、添加氟氧化錫(FTO)、添加錫氧化銦(ITO)等，電化學上不活性之樹脂成分可列舉如：聚烯烴系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚苯并呋唑系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂等，且該等成分可單獨或組合2種以上來使用。

5 若遮蔽層35之形成範圍為比包含配置金屬配線層33表面及透明導電層34之透明部分更廣之範圍時，則必須選擇不會明顯損害透光性、來自半導體多孔膜之電子移動(即，不會明顯降低電池特性)之材質、厚度。若更詳細說明利用金屬氧化物成分(氧化物半導體)之遮蔽層35，則材質係要求

10 具有如下述之特性，即：與構成色素增感太陽電池時接觸之含有氧化還原物種之電解液間之電子移動反應速度慢且透光性優異，同時不會妨礙所產生之光電子移動者。若滿足此要求之特性，則材料並無特別限制，舉例言之，可列舉如：氧化鈦、氧化鋅、氧化鋯、氧化錫、FTO、ITO等。

15 遮蔽層35之形成範圍只要是至少包含金屬配線層33表面之範圍則無特殊之限制，亦可僅限於金屬配線層33表面，且亦可為比包含配置金屬配線層33表面及透明導電層34之透明部分更廣之範圍。若與金屬配線層33比較則問題小，然而，由於亦指出有來自透明導電層34之反電子移動，

20 因此，藉由於比包含配置有透明導電層34之透明部分更廣之範圍形成遮蔽層35，而可更嚴密地遮蔽。

形成遮蔽層35之方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：藉由濺鍍法、蒸鍍法、CVD法等乾式法(氣相法)，將目的化合物或其先質進行製膜之方法。在將金屬等之先

質進行製膜時，可藉由加熱處理或化學處理使其氧化，藉此，可形成遮蔽層35。

5 若為濕式法時，在藉由旋轉塗布法、浸漬法、刮刀塗布法等方法塗布使目的化合物或其先質溶解、分散之溶液後，可藉由加熱處理或化學處理等使其化學變化為目的之化合物，藉此，可形成遮蔽層35。先質可列舉如具有目的化合物之構成金屬元素之鹽類、錯合物等。若由所謂得到緻密之膜(遮蔽層35)之目的來看，則溶解狀態比分散狀態理想。

10 若為噴霧熱分解法(SPD)等時，則於加熱具有透明導電層34之透明基板32之狀態下對其噴霧構成遮蔽層35先質之物質並使其熱分解，藉此，使其變化為目的之氧化物半導體並可形成遮蔽層35。

15 若藉由該實施形態，則可抑制金屬配線層33之逆錐形構造、底部伸入等製膜時成為陰影之部分之遮蔽不良，且可抑制起因於此之電池特性降低。關於電極基板31表面之凹凸構造，由於不會增加斷層差且可增加電路厚度，因此可增加電極基板31之開口率(非配線部比例)且達成低電阻化。

20 其次，說明利用前述電極基板31之色素增感太陽電池。

本實施形態之色素增感太陽電池包含有：於前述電極基板31上具有載持色素之氧化物半導體多孔膜之作用電極；及配置為面對該作用電極之反電極，又，於作用電極與反電極間設置有含有氧化還原對之電解質層。

半導體多孔膜之材料可與前述實施形態相同。半導體
多孔膜之製造方法係如：除了利用網版印刷法、噴墨印刷
法、輥塗法、刮刀法、旋轉塗布法、噴霧塗布等各種塗布
法塗布膠態溶液或分散液(依需要含有添加劑)之外，尚可應
5 用微粒子之泳動電附著、發泡劑之併用、與聚合物微粒等
複合(之後僅除去模型成分)等方法。

載持於半導體多孔膜之色素、用以形成電解質層之電
解液可與前述實施形態相同。又，亦可使用藉由於電解液
中導入適當之膠凝劑而構成似固體化者，即所謂凝膠電解
10 質。氧化還原對亦可與前述實施形態相同。

又，亦可使用p型半導體等來作為電荷移送層以取代由
電解液所構成之電解質層。p型半導體並無特殊之限制，宜
使用如碘化銅、硫氰化銅等一價銅化合物。又，機能上可
依製膜上之需要含有各種添加劑。電荷移送層之形成方法
15 並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：澆鑄法、濺鍍法、
蒸鍍法等製膜方法。

舉例言之，反電極可藉由蒸鍍、濺鍍等方法於導電性
或非導電性基板上形成各種碳系材料或鉑、金等。

再者，使用固體系之電荷移送層時，於其表面亦可直
20 接利用濺鍍、塗布等方法。

由於該實施形態之色素增感太陽電池具有前述電極基
板31，因此可抑制因電解液所造成之金屬配線之腐蝕或從
金屬配線層33朝電解液移動之反電子移動，且可進一步提
昇光電轉換元件之輸出效果。

其次，說明對應前述實施形態之實施例。

〈實施例C1〉

於100mm×100mm之具有FTO膜之玻璃表面，呈格子電
路圖案狀形成深度5 μ m之溝，為了可形成鍍層，藉由濺鍍
5 法於該具有FTO膜之玻璃上形成金屬導電層(添加劑層)，更
藉由添加劑電鍍法形成金屬配線層33。金屬配線層33係從
透明基板32表面起呈凸透鏡狀地形成至高度3 μ m為止。電
路寬度為60 μ m。從金屬配線層33上，藉由SPD法以400nm
之厚度形成FTO膜以作為遮蔽層35，並構成電極基板(i)。
10 電極基板(i)之截面形狀係構成依據第11圖者。

於電極基板(i)上塗布平均粒徑25nm之氧化鈦分散液
並乾燥，且以450 $^{\circ}$ C加熱、燒結1小時，又，使其於鈦聯吡
啶錯合物(N3色素)之乙醇溶液中浸漬一晚而使色素載持，
並透過厚度50 μ m之熱可塑性聚烯烴樹脂片，配置為與鉑濺
15 鍍FTO基板相對，且使樹脂片熱熔融後固定兩電極板。又，
預先於鉑濺鍍電極側空出電解液之注液口，並於電極間注
入主成分含有0.5M之碘化物鹽與0.05M之碘之甲氧乙腈溶
液，再利用環氧系密封樹脂正式密封周邊部及電解液注液
口，且於集電端子部塗布銀糊並構成試驗電池(i)。藉由
20 AM1.5之模擬太陽光評價試驗電池(i)之光電轉換特性時，
轉換效率為2.8%。

〈實施例C2〉

於100mm×100mm之耐熱玻璃表面，利用雷射雕刻機雕
刻電路圖案，並形成與實施例C1相同之金屬配線層33。從

金屬配線層33上，藉由SPD法以1000nm之厚度形成FTO膜以作為透明導電層34並兼作遮蔽層35，且構成電極基板(ii)。除了透明導電層34達到金屬配線上之外，電極基板(ii)之截面形狀係構成依據第11圖者。

- 5 利用電極基板(ii)，藉由與實施例C1相同之要領來製作試驗電池(ii)。藉由AM1.5之模擬太陽光評價試驗電池(ii)之光電轉換特性時，轉換效率為3.0%。

〈實施例C3〉

- 10 於耐熱玻璃表面形成與實施例C1相同之金屬配線層33後，利用晶圓研磨機將金屬配線層33研磨成大致與基板表面同高。從金屬配線層33上，藉由SPD法以1000nm之厚度形成FTO膜以作為透明導電層34並兼作遮蔽層35，再藉由濺鍍法以30nm之厚度於透明導電層34上形成氧化鈦膜以作為遮蔽層35，且構成電極基板(iii)。電極基板(iii)之截面形
15 狀係構成依據第10圖者。

利用電極基板(iii)，藉由與實施例C1相同之要領來製作試驗電池(iii)。藉由AM1.5之模擬太陽光評價試驗電池(iii)之光電轉換特性時，轉換效率為3.1%。

〈比較例C1〉

- 20 於100mm之四方形之FTO玻璃基板上，藉由添加劑電鍍法形成金屬配線層33(金電路)。金屬配線層33(金電路)係於基板表面上形成為格子狀，且構成電路寬度50 μ m、電路厚度5 μ m。藉由SPD法，於其表面形成厚度300nm之FTO膜以作為遮蔽層35，並構成電極基板(iv)。利用SEM、EDX確

認電極基板(iv)之截面時，於配線底部產生被認為起因於抗電鍍塗料之折邊貼邊所造成之伸入，且於陰影部分未覆蓋FTO。

5 利用電極基板(iv)，藉由與實施例C1相同之要領來製作試驗電池(iv)。藉由AM1.5之模擬太陽光評價試驗電池(iv)之光電轉換特性時，轉換效率為0.3%。

〈比較例C2〉

10 利用100mm之四方形之FTO玻璃基板，於未配線之狀態下直接藉由與實施例C1相同之方法來製作試驗電池(v)以作為比較。藉由AM1.5之模擬太陽光評價試驗電池(v)之光電轉換特性時，轉換效率為0.11%。

15 由以上結果可知，實施例C1~C3中所得之試驗電池(i)~(iii)皆具有優異之光電轉換效率，相對於此，比較例C1中所得之試驗電池(iv)則由於藉由遮蔽層35之遮蔽不足，因此無法導出電極基板之特性且轉換效率不良。

從與比較例C2之對比可知，若藉由使用有關本發明實施形態之電極基板之試驗電池，則於100mm之四方形等級之大面積電池中可大幅增加光電轉換效率。

20 本發明之其他實施形態係構成一種光電轉換元件用導電性玻璃基板，該導電性玻璃基板係於業已施行透明導電膜之玻璃板上具有導電性電路層與形成於前述導電性電路層上之絕緣性電路保護層，且該導電性電路層係由鈍態金屬與具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料所構成，又，於前述電路保護層上所產生之針孔部係形

成鈍態金屬。此時，可得到高透明性且具有優異之耐藥品性、漏洩電流特性或導電性之光電轉換元件用導電性玻璃基板。

利用第13圖來說明，編號41係玻璃板，且通常由厚度1
5 ~5mm之焊接玻璃、耐熱玻璃等所構成。編號42係設置於玻璃板41上之透明導電膜，且通常為厚度0.2~1 μ m之摻入錫之氧化錫(ITO)或摻入氟之氧化錫(FTO)等所構成之透明導電性薄膜。於透明導電膜42上形成導電性電路44，導電性電路44係利用之後施行的鈍態金屬與具有觸媒作用或取
10 代型之金屬或是具有前述金屬之材料來形成。導電性電路44係藉由電鍍或網版印刷等而以緣寬10~1000 μ m來形成，通常平面形狀係形成為格子狀或梳齒狀，本發明並不限於此。導電性電路44之開口率宜為75%以上，亦可為90~99%，若開口率小於75%，則光線透射率降低而入射光
15 量不足，若大於99%，則有導電性不足之虞，舉例言之，開口率可為75~85%，然而並不限於該範圍。所謂開口率係定義為單位面積中所佔前述電路全面積之比。

前述導電性電路層係藉由金、銀、鉑、鈮、銅或鋁金屬，進而藉由含有該等金屬之至少1種之導電性糊來形成。
20 前述導電性糊係接著成分由玻璃料所構成且含有導電性微粒子，而該導電性微粒子係對於同時或之後施行的鈍態金屬具有作為觸媒之作用或取代型之金屬，且以含有金、銀、鉑、鈮、銅或鋁金屬之至少1種者為佳，其中又以添加有銀微粒子者為佳。

於導電性電路44上形成絕緣性電路保護層45。該絕緣性電路保護層45係形成來防止電子從導電性電路44逆流至電解液中之漏洩電流，且形成為充分地將電路41絕緣覆蓋。一般來說，由於與電路41間之密著性等問題，因此使用將接著成分構成玻璃料之糊材料，然而，在藉由導電性糊形成導電性電路44時，該絕緣性糊材料宜為可藉由比導電性糊更低之低溫進行焙燒處理者，具體而言，可使用硼矽酸鉛玻璃料、無機接著劑、有機接著劑等。該絕緣性糊通常藉由網版印刷於電路41上形成為完全覆蓋電路，其覆蓋形成處理亦以進行複數次者為佳。原本於該階段宜充分具有作為絕緣性電路保護層45之機能，然而，由於該保護層為薄層且為使用玻璃料之焙燒型層，因此於該電路保護層45容易產生針孔，此時則會產生漏洩電流之問題。

為了解決該針孔問題，對絕緣性電路保護層45形成鈍態金屬，具體而言，可藉由無電電鍍金屬處理來形成，此係利用確認可作為低電阻化電路使用之鎳、銅或鋁等鈍態金屬，然而，由於為了構成廉價之製造成本等，因此宜選擇可藉由無電電鍍金屬形成金屬之鈍態者，即，前述無電電鍍金屬處理係無電鍍鎳、無電鍍鈷或無電鍍錫。藉由進行此種無電鍍鎳處理、無電鍍鈷處理或無電鍍錫處理，使針孔部分析出鎳、鈷或錫之鈍態金屬，藉此，形成鈍態金屬，並阻斷導電性電路44與電解液間之導通，形成如第13圖中記載為編號46之狀態。此種現象係利用如下述之作用，即：添加形成前述電路41所使用之金屬之選自於鈮、

鉑、金、銀、銅或鋁金屬之1種來作為觸媒金屬乃至取代型金屬。即，由於前述觸媒型或前述取代型之無電電鍍金屬處理於具有前述觸媒作用之金屬上析出金屬鍍層之故。由於該等觸媒型或取代型金屬皆為導電性元素，因此可利用來添加在電路形成用之導電性糊中。依此，藉由應用無電電鍍鎳處理、無電鍍鈷處理或無電鍍錫處理來作為形成鈍態金屬之無電電鍍金屬處理，可得到完全防止電路保護層之針孔之光電轉換元件用導電性玻璃基板43。此種光電轉換元件用導電性玻璃基板係具有高透明性，且具有優異之漏洩電流特性或導電性，同時亦具有優異之耐藥品性。

其次，說明利用前述導電性玻璃基板之色素增感太陽電池。於光電轉換元件用導電性玻璃基板上，形成厚度5~50 μm 之氧化物半導體多孔質膜，再於氧化物半導體多孔質膜上方設置作為反電極之電極電路，且於該反電極與前述氧化物半導體多孔質膜間填充電解液，又，前述光電轉換元件用導電性玻璃基板係於業已施行透明導電膜之玻璃板上，由導電性電路層、絕緣性電路保護層、形成於前述電路保護層之針孔之鈍態金屬所構成，且前述導電性電路層係由鈍態金屬與具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料所構成，又，前述氧化物半導體多孔質膜係於氧化鈦、氧化錫、氧化鎢、氧化鋅、氧化鋁、氧化鈮等金屬氧化物微粒子上，載持稱作光增感色素之含有聯吡啶構造、三聯吡啶構造等之配位體之鈎錯合物、卟啉、肽花青等金屬錯合物、朝紅、玫紅、部花青等有機色素。該電

解液通常使用含有氧化還原對之非水系電解液，再者，亦可使用由p型半導體所構成之電洞輸送層來取代電解液。若使用此種電洞輸送層，則沒有像電解液般漏液之問題。於此種構造之色素增感太陽電池中，由於藉由無電電鍍金屬處理而完全地阻塞電路保護層上所產生之針孔，因此完全沒有漏洩電流之問題，且導電性電路亦不會受到電解液侵蝕，又，此種太陽電池可藉由較低廉之成本來製造，可謂是相當實用。

再者，說明該實施形態之製造方法。於玻璃板表面形成透明導電膜層，接著，使用具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料，且藉由電鍍法或網版印刷法，於前述透明導電膜層上形成導電性電路層，再者，於前述導電性電路層上，例如，使用絕緣性糊，並藉由網版印刷或旋轉塗布、刮刀等塗布方法呈薄狀地形成來設置電路保護層，接著，藉由鎳、鈷或錫之無電電鍍處理，於前述電路保護層之針孔上形成鈍態金屬。若利用該方法，則可構成高透明性且具有優異之漏洩電流特性或導電性，同時亦具有優異之耐藥品性之光電轉換元件用導電性玻璃基板，且可廉價地製造光電轉換元件用導電性玻璃基板。即，使用金、銀、鉑、鈮、銅或鋁金屬，進而使用含有該等金屬之至少1種之導電性糊，並藉由電鍍法或網版印刷法，形成目的之導電性電路層41，再者，於前述導電性電路層41上，利用絕緣性糊並藉由網版印刷法或旋轉塗布、刮刀等塗布方法呈薄狀地形成以形成電路保護層，接著，較為理

想的是藉由進行鎳、鈷或錫之無電電鍍處理來製造，因此可藉由較簡單之方法製造高性能之光電轉換元件用導電性玻璃基板。由於所得到之光電轉換元件用導電性玻璃基板係藉由無電電鍍金屬形成金屬之鈍態，來阻塞前述電路保護層之針孔部分，因此可排除針孔且可充分地阻斷導電性電路與電解液。

〈實施例D1〉

顯示對應於該實施形態之實施例D1並說明其效果。於形成有摻入氟之氧化錫(FTO)層之玻璃板(旭硝子公司製造)上，使用燒結型印刷用銀糊，並藉由網版印刷，以線寬100 μ m形成開口率為90%、95%及99%之3種格子狀導電性電路，接著，使用含有低溫燒結型硼矽酸鉛玻璃料之糊，於前述電路上以線寬200 μ m進行網版印刷後，以550 $^{\circ}$ C進行1小時之燒結處理。反覆該操作2次，形成絕緣性電路保護層，接著，將形成有該電路保護層之玻璃基板浸漬於90 $^{\circ}$ C之無電鍍鎳槽(「頂尼科綸(トップニコロン)TOM-S」奧野製藥公司製造)、無電鍍鈷槽(由硫酸鈷、甘胺酸、檸檬酸銨及二甲硼烷所構成)及無電鍍錫槽中5分鐘，並分別形成鎳、鈷及錫金屬，得到光電轉換元件用導電性玻璃基板。接著，洗淨該導電性玻璃基板後，浸漬於碘電解液中60分鐘後乾燥，並藉由SEM(掃描型電子顯微鏡)觀察前述電路保護層之狀態。

〈比較例D1〉

又，比較例D1係將形成前述絕緣性電路保護層之階段

以前者與實施例D1相同地浸漬於碘電解液中，並同樣進行觀察。

結果，於實施例D1之經無電鍍鎳處理、無電鍍鈷處理及無電鍍錫處理之導電性玻璃基板上，在前述絕緣性電路保護層上完全未檢測出針狀之銀、鈷及錫金屬，有關漏洩電流方面則皆為 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下而良好。相對於此，於比較例D1則看見許多在前述電路保護層上析出針狀之銀之部分，且漏洩電流亦為 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以上。

依此，藉由於形成電路保護層之玻璃基板上形成鈍態金屬而阻塞針孔，使光電轉換元件用導電性玻璃基板幾乎沒有漏洩電流而亦具有優異之導電性，且更具有高透明性及耐藥品性，又，其製造方法亦利用無電鍍金屬處理來進行，藉此，可以較簡單之製造方法，提供廉價之光電轉換元件用導電性玻璃基板。

如前所述，該實施形態之導電性玻璃基板係於業已施行透明導電膜之玻璃板上具有導電性電路層與形成於前述導電性電路層上之絕緣性電路保護層，且該導電性電路層係由鈍態金屬與具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料所構成，又，由於前述電路保護層上所產生之針孔部會形成鈍態金屬，因此可進一步減輕漏洩電流之問題，又，亦具有優異之導電性，且亦具有高透明性及優異之耐藥品性。

藉由無電鍍金屬處理形成鈍態金屬時，可完全地阻塞絕緣性電路保護層上所產生之針孔。又，可較簡單且廉

價地製造具有優異之導電性且高透明性及耐藥品性優異之導電性玻璃基板。

於利用光電轉換元件用導電性玻璃基板之色素增感太陽電池中，由於藉由前述無電電鍍金屬處理而完全地阻塞絕緣性電路保護層上所產生之針孔，因此，可藉由較低之成本，製造幾乎沒有漏洩電流問題之色素增感太陽電池。

於該實施形態之導電性玻璃基板之製造方法係於玻璃板表面形成透明導電膜層，接著，使用具有觸媒作用或取代型之金屬或是具有前述金屬之材料，並藉由電鍍或網版印刷，於前述透明導電膜層上形成導電性電路層，再藉由絕緣性糊，於前述導電性電路層上形成電路保護層，接著，藉由鎳、鈷或錫金屬之無電電鍍處理，形成鈍態金屬。若利用該方法，則不會產生漏洩電流之問題，且可藉由較低之成本，製造導電性優異之光電轉換元件用導電性玻璃基板。

藉由構成一種如下述之光電轉換元件用導電性玻璃基板之製造方法，即：前述導電性電路使用鈍態金屬與作為以觸媒來作用之金屬或取代型金屬之金、銀、鉑、鈮、銅或鋁金屬或者具有前述金屬之至少1種之導電性糊者，再者，藉由構成一種前述無電電鍍金屬處理為無電鍍鎳處理、無電鍍鈷處理或無電鍍錫處理之光電轉換元件用導電性玻璃基板之製造方法，而可利用前述無電電鍍金屬處理完全地阻塞絕緣性電路保護層上所產生之針孔。因此，幾乎不會有漏洩電流之問題，且可藉由較低之成本，製造導

電性優異、高透明性且耐藥品性優異之光電轉換元件用導電性玻璃基板，可謂是實用之製造方法。

以下說明本發明之其他實施形態。第14圖係顯示本發明電極基板51之一實施形態之截面圖。

- 5 如第14圖所示，該實施形態之電極基板51係於基材510上具有透明導電層511、形成於該透明導電層511上之金屬配線層512及覆蓋該金屬配線層512表面之絕緣層514。即，金屬配線層512被該絕緣層514絕緣並覆蓋。

基材510之材料可與基材10相同。

- 10 透明導電層511係於基材510上在比金屬配線層512之形成領域更廣之領域形成，其材料並無特殊之限制，在考慮透光率與導電性等後，可選擇適合材料之組合或用途者，具體例可列舉如：添加錫氧化銦(ITO)、氧化錫(SnO_2)、添加氟氧化錫(FTO)等導電性金屬氧化物。

- 15 形成透明導電層511之方法可依照透明導電層511之材料使用公知適當之方法，舉例言之，可列舉如：濺鍍法、蒸鍍法、SPD法、CVD法等。若考慮透光性與導電性，則通常形成為 $0.001\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 之膜厚。

- 20 金屬配線層512係形成金、銀、鉑、鋁、鎳、鈦等金屬以為配線。金屬配線層512之配線圖案並無特殊之限制，可如第15圖所示構成格子狀，此外，可構成帶狀、長方形、梳形等圖案。

為了不會明顯損害電極基板51之透光性，故並無特殊之限制，不過，舉例言之，各配線之寬度宜縮窄為 $1000\mu\text{m}$

以下。金屬配線層512之各配線厚度(高度)並無特殊之限制，但宜為 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 。

形成金屬配線層512之方法可列舉如：摻合為導電粒子之金屬粉與玻璃微粒子等之結合劑並構成糊狀，且利用網版印刷法、金屬掩模法、噴墨法等印刷法將其塗膜成形成預定圖案，並藉由加熱、焙燒使導電粒子熔合之方法。焙燒溫度係，例如，在基材510為玻璃時係 600°C 以下，且以 550°C 以下尤佳。此外，亦可使用濺鍍法、蒸鍍法、電鍍法等形成方法。

10 金屬配線層512之表面宜平滑，但以具有較高之導電性者為優先，且存在些許起伏或凹凸等亦無妨。

金屬配線層512之比電阻至少為 $9\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下，且以 $5\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下為佳。

15 絕緣層514係藉由將含有耐熱陶瓷之絕緣材，以1層或複數層來重疊、成膜於形成金屬配線層512之領域上，藉此，將金屬配線層絕緣並覆蓋。

耐熱陶瓷可列舉如選自氧化鋁、氧化鋯、二氧化矽之至少1種，且可複合使用複數種。耐熱陶瓷之耐熱性宜為可承受製作電極基板時之熱史者。

20 更詳而言之，宜使用由耐熱陶瓷所構成之骨材與含有矽酸鹽、磷酸鹽、膠體二氧化矽、烷基矽酸鹽、金屬烷氧化物之至少一種或複數種之結合材來形成。

此種絕緣層514可藉由構成主成分之骨材與含有前述結合材、硬化劑等之接著性組成物(防護層材料)而得。前述

接著性組成物係藉由水解反應、縮合反應或聚合反應等反應，賦予以氧化鋁、氧化鋯、二氧化矽等耐熱陶瓷或無機聚合物作為主成分之絕緣性硬化薄膜(反應性無機被覆層)者，例如，反應性無機接著劑可使用市售者。

- 5 若考慮程序面、成本面，則防護層材料之成膜方法宜為印刷法，然而並不限於印刷法，亦可為噴霧法、浸漬法、刮刀法等。

前述絕緣層514宜為無顯著之針孔等缺陷之緻密絕緣層。絕緣層514可為單層，亦可構成複數層。

- 10 絕緣層514由複數層構成時，可組合使用複數種類之前述絕緣材。再者，具有複數層之絕緣層中之一層以上可藉由例如 PbO 或 $PbO-B_2O_3$ 之鉛系低熔點玻璃或非鉛系低熔點玻璃等來構成，然而，具有複數層絕緣層時，則至少一層必須為以前述耐熱陶瓷作為主成分之層。

- 15 相較於僅使用低熔點玻璃來形成絕緣層者，前述絕緣層514從耐酸性等方面來看較為優異。

- 若利用該實施形態之電極基板，則由於絕緣層514以耐熱陶瓷作為主成分，因此耐熱性或耐酸性等優異，故不會因製造時之熱史而劣化，因此可確實地從電解液等中遮蔽
20 金屬配線層512，且可有效地抑制金屬配線層512之腐蝕、因與構成金屬配線層512之金屬間之反應所造成之電解質變質、漏洩電流等問題。

依此，絕緣膜可安定地發揮其性能，且更長期地持續優異之特性。

以下說明本發明電極基板之變形例。於下述變形例之電極基板中，附上與第14圖相同之編號者係表示為藉由與第14圖所示第1實施形態之電極基板同一或相同之構造者，且省略重複說明。

5 第16圖係顯示電極基板之其他實施形態之概略截面圖。

該例之電極基板51中，金屬配線層512係設置於基材510上，且透明導電層511跨過金屬配線層512上，並於比形成金屬配線層512之領域更廣之領域形成。絕緣層514係與
10 金屬配線層512之圖案疊合，且於透明導電層511上形成為覆蓋金屬配線層512之上面與側面，即，絕緣層514係透過透明導電層511設置於金屬配線層512上。

若利用此種電極基板51，則與如第14圖所示第1實施形態之電極基板51相同，由於可藉由絕緣層514絕緣並遮蔽金屬配線層512，因此可抑制漏洩電流之產生，且可構成具有
15 優異特性之電極基板51。

於前述電極基板中，金屬配線層512係直接或者透過透明導電層511等以高於基材510表面上之高度形成於基材510上，但本發明之電極基板並不限於此。

20 如第16~19圖所示，金屬配線層512之至少一部分亦可構成為位於基材510上所形成之凹部510a內。

基材表面510b係形成透明導電層511及金屬配線層512側之面。電極基板51利用在色素增感太陽電池時，氧化物半導體多孔層或反電極等係配置於基材表面510b側。

凹部510a係以溝或窪部等凹形部沿著配線圖案形成。凹形部之形成可依據因應基材510之材料之加工方法，舉例言之，可藉由雷射或蝕刻等來進行加工。凹部510a之截面形狀係透鏡狀、半圓狀、U字狀、V谷狀、角狀等，且並無特殊之限制。金屬配線層512之材料及形成方法可與前述材料及形成方法相同。

於該實施形態中，若金屬配線層512係其至少一部分位於在基材510之基材表面510b上進行凹加工之凹部510a內(達到基材表面510b以下之高度)之構造，則無特殊之限制，舉例言之，包括：如第17圖所示，金屬配線層512之表面與基材表面510b同高者；如第18或19圖所示，金屬配線層512之表面達到高於基材表面510b之位置者；及如第20圖所示，金屬配線層512整體位於基材表面510b以下者等。

金屬配線層512與透明導電層511之位置關係並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：如第17圖所示，透明導電層511形成於金屬配線層512及基材表面510b上之構造；如第18圖所示，透明導電層511形成於基材表面510b上且與金屬配線層512連接之構造；及如第19及20圖所示，透明導電層511形成於凹部510a及基材表面510b上，且金屬配線層512形成於透明導電層511上之構造等。

金屬配線層512可與凹部510a之內面連接，亦可使透明導電層511等其他層介於凹部510a之內面與金屬配線層512之間。

絕緣層514至少可重疊形成於形成金屬配線層512之領

域上，又，可直接形成於金屬配線層512上，且亦可使透明導電層511等其他層介於絕緣層514與金屬配線層512之間。

無論於何種形態，皆宜為盡量沒有顯著之凹凸構造、成為陰影之伸入或空隙等之平滑狀態。金屬配線層512之表面與基材510之基材表面510b間之斷層差則宜盡量縮小。

如前所述，若為金屬配線層512之至少一部分達到基材表面510b以下之高度之構造，則不會增加金屬配線層512之表面與基材表面510b間之斷層差且可增加金屬配線層512之厚度，因此，可增加基材510之開口率(未形成金屬配線層512之部分之比例)且可降低電路之電阻。

第21圖所示之電極基板51係於基材510上形成透明導電層511，且於該透明導電層511上以預定圖案形成金屬配線層512。於透明導電層511上設置有由氧化物半導體薄膜所構成之遮蔽層513，且於金屬配線層512上形成絕緣層514。

第22圖所示之電極基板51係於基材510上以預定圖案形成金屬配線層512，且於該金屬配線層512上在比形成金屬配線層512之領域更廣之領域形成透明導電層511。於透明導電層511上設置有由氧化物半導體薄膜所構成之遮蔽層513。再者，絕緣層514係與金屬配線層512之圖案疊合，且於遮蔽層513上形成為覆蓋金屬配線層512之上面與側面。

第23圖所示之電極基板51係於基材510上形成透明導電層511，且於該透明導電層511上以預定圖案形成金屬配

線層512。於該金屬配線層512上形成絕緣層514，又，遮蔽層13不僅形成於透明導電層511上，甚至亦形成於金屬配線層512與絕緣層514上。

若與金屬配線層512比較則問題小，然而，由於亦指出有來自透明導電層511之反電子移動，因此，藉由設置遮蔽層513來覆蓋在透明導電層511上，可得到更高之遮蔽效果。

遮蔽層513之材料係選擇與含有氧化還原物種之電解液間之電子移動反應速度慢且透光性或光電子移動能高之化合物，可列舉如：氧化鈦(TiO_2)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈮(Nb_2O_5)、氧化錫(SnO_2)、添加氟氧化錫(FTO)、添加錫氧化銦(ITO)等。

遮蔽層513必須薄狀形成為不會妨礙朝透明導電層511移動之電子移動，且以構成10~3000nm之厚度者為佳。遮蔽層513之形成方法可列舉如：濺鍍法、蒸鍍法、噴霧熱分解法(SPD法)、旋轉塗布法、浸漬法、刮刀法等，然而，該等方法在遮蔽層513之緻密度或對基材510之表面形狀之合適性未必足夠，不易得到充分之金屬配線層512之遮蔽性能，因此，形成遮蔽層513時亦必須直接或者透過透明導電層511或遮蔽層513等而於金屬配線層512上形成絕緣層514，藉此，可充分地進行金屬配線層512之絕緣遮蔽。

形成遮蔽層513之方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：藉由濺鍍法、蒸鍍法、CVD法等乾式法(氣相法)，將目的化合物之氧化物半導體或其先質進行製膜之方法。例如，在將金屬等之先質進行製膜時，可藉由加熱處理或

化學處理等使其氧化，藉此，可得到遮蔽層513。

若為濕式法時，在藉由旋轉塗布法、浸漬法、刮刀塗布法等方法塗布含有目的化合物或其先質之液體後，可藉由加熱處理或化學處理等使其化學變化為目的之化合物，
5 藉此，可得到遮蔽層513。先質可列舉如具有目的化合物之構成金屬元素之鹽類、錯合物等。為了得到緻密之膜，故溶液比分散液理想。

其他形成遮蔽層513之方法亦可使用如下述之方法，即：利用噴霧熱分解法，於加熱具有透明導電層511之基材
10 510之狀態下，對該基材510噴霧構成遮蔽層513先質之物質後使其熱分解，且使其變化為目的之氧化物半導體，藉此來形成遮蔽層513。

依此，藉由設置用以遮蔽透明導電層511之遮蔽層513，可抑制來自透明導電層511之反電子移動，因此，藉
15 由使用該實施形態之電極基板，可製作光電轉換效率高之光電轉換元件。

依照特性上之需要，舉例言之，亦可使遮蔽層513具有不同於絕緣層514之目的而作為保護層之效果。

舉例言之，於第23圖所示之電極基板51中，亦可使用
20 遮蔽層513來作為金屬配線層512與絕緣層514之保護層。

進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態。第24圖所示之電極基板51係於第1透明導電層511a上以格子狀、帶狀、梳形等配線狀之圖案形成金屬配線層512，且於該金屬配線層512上設置用以覆蓋金屬配線層512之絕緣層514。再

者，跨過金屬配線層512與絕緣層514上，形成第2透明導電層511b。即，金屬配線層512與絕緣層514夾在第1透明導電層511a與第2透明導電層511b之間。第1及第2透明導電層511a、511b係與前述透明導電層511相同，為ITO、FTO等
5 導電性金屬氧化物所構成之薄膜。

若利用此種電極基板51，則可藉由絕緣層514進行金屬配線層512之絕緣遮蔽，同時藉由第2透明導電層511b保護金屬配線層512與絕緣層514。藉由同時具有第1透明導電層511a與第2透明導電層511b，可期待集電效率之提昇。

10 其次，說明本實施形態之光電轉換元件。

第25圖係顯示構成色素增感太陽電池之光電轉換元件之一例。該光電轉換元件56包含有：作用電極53，係於電極基板51上具有由氧化鈦等氧化物半導體微粒子所構成且載持光增感色素之氧化物半導體多孔膜52者；及設置為面
15 對該作用電極53之反電極54。於作用電極53與反電極54間，形成由電解液等之電解質或p型半導體等所構成之電荷移送層55。於本例之光電轉換元件56中，於電極基板51之表面上形成載持增感色素之氧化物半導體多孔膜52，且藉由電極基板51與氧化物半導體多孔膜52，構成光電轉換元
20 件56之作用電極53。

於第25圖中，電極基板51係圖示第14圖所示構造之電極基板51，然而並未特別限定於此，可使用任一實施形態之電極基板。

氧化物半導體多孔膜52係由複合氧化鈦(TiO_2)、氧化錫

(SnO_2)、氧化鎢(WO_3)、氧化鋅(ZnO)、氧化鈮(Nb_2O_5)等之1種或複數種之氧化物半導體微粒子所構成之多孔質薄膜。氧化物半導體微粒子之平均粒徑宜在1~1000nm之範圍內，氧化物半導體多孔膜52之厚度則宜為0.5~50 μm 。

- 5 形成氧化物半導體多孔膜52之方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：於依需要添加所期望之添加劑後，藉由網版印刷法、噴墨印刷法、輥塗法、刮刀法、旋轉塗布法、噴霧塗布法等公知塗布法，塗布使市售氧化物半導體微粒子分散於所期望之分散介質之分散液或可藉由溶膠
- 10 一凝膠法調整之膠態溶液之方法。此外，可應用如下述之方法，即：將電極基板51浸漬於膠態溶液中，並利用電泳使氧化物半導體微粒子附著於電極基板51上之泳動電附著法；將發泡劑混合於膠態溶液或分散液並塗布後燒結而多孔質化之方法；混合聚合物微粒並塗布後，藉由加熱處理
- 15 或化學處理除去該聚合物微粒並形成空隙且進行多孔質化之方法等。

- 載持於氧化物半導體多孔膜52之增感色素並無特殊之限制，舉例言之，係以配位體中含有聯吡啶構造、三聯吡啶構造等之鈦錯合物或鐵錯合物、卟啉系或酞花青系之含
- 20 金屬錯合物為代表，且可從朝紅、玫紅、部花青等有機色素等中，適當地選擇、使用採取適合用途或氧化物半導體之激勵動作者等。

藉由電解質來構成電荷移送層55時，舉例言之，可使用含有氧化還原對之電解液，亦可使用藉由適當之膠凝劑

將前述電解液構成似固體化之凝膠狀電解質。電解液之溶媒可從乙腈、甲氧乙腈、丙腈、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、 γ -丙烯酸正丁酯等有機溶媒，或四級化咪唑鎊鹽系陽離子與碘化物離子或雙三氟甲基磺醯亞胺陰離子等所構成之室溫熔融鹽中選擇使用。

電解質中所含有之氧化還原對並無特殊之限制，可添加碘/碘化物離子、溴/溴化物離子等之對而得。碘化物離子或溴化物離子之供給源可單獨或複合使用鋰鹽、四級化咪唑鎊鹽、四丁基銨鹽等。於電解質中，依需要亦可添加tert-丁基吡啶等添加物。

電荷移送層55亦可使用p型半導體來取代電解質。p型半導體可適當地使用如碘化銅、硫氰化銅等一價銅化合物。由p型半導體形成電荷移送層55之方法並無特殊之限制，舉例言之，可列舉如：澆鑄法、濺鍍法、蒸鍍法等。依照成膜上之需要，於該p型半導體中亦可含有適當之添加物。

反電極54可使用如：於由玻璃等非導電性材料所構成之基板上，形成由各種碳系材料或金、鉑等金屬材料、ITO或FTO等導電性氧化物半導體所構成之電極者。

舉例言之，若電極為鉑膜，則可列舉如塗布氯鉑酸後進行熱處理等之方法，亦可藉由蒸鍍法或濺鍍法形成電極。

電荷移送層55使用固體之p型半導體時，亦可利用如下述之方法，即：於電荷移送層55上直接藉由濺鍍或塗布等方法將構成反電極54之電極之導電性材料進行層形成。

若利用該實施形態之光電轉換元件56，則由於電極基板51之絕緣層514以耐熱陶瓷作為主成分，因此耐熱性或耐酸性等優異，且不會因製造時之熱史而劣化，因此可確實地從電荷移送層55之電解液等中遮蔽金屬配線層512，且可有效地抑制金屬配線層512之腐蝕或漏洩電流。又，可防止金屬配線層512與電解質層55之接觸，並抑制腐蝕或漏洩電流所造成之輸出降低，且可大幅提昇電池特性。

〈實施例E1〉

〔電極基板之製作〕

10 藉由以下順序，製作如第15圖所示之電極基板51。

透明導電層511及基材510係使用100mm×100mm之具有FTO膜之玻璃基板。於玻璃基板之表面，將印刷用銀糊(燒結後之體積電阻率為 $3 \times 10^{-6} \Omega$ 者)進行網版印刷，在10分鐘之整平後，於熱風循環爐以135°C、20分鐘進行乾燥，並經過550°C、15分鐘焙燒後，形成由銀電路所構成之金屬配線層512。金屬配線層512之電路寬度為500 μm ，膜厚為5 μm ，且從集電端子以長方形地延伸之形狀來形成。利用CCD照相機，一面對準一面與金屬配線層512疊合，並藉由網版印刷，分別印刷表1所示之5種防護層材料，藉此，形成絕緣層514。絕緣層514之形成寬度係於金屬配線層512之寬度方向兩側留出每側100 μm ，且從玻璃基板表面起之高度以10 μm 為目標，故，從所得到之絕緣層514之金屬配線層512起之厚度會構成為約5 μm 。

於表1之實施例E1-2中，「氧化鋁+金屬烷氧化物/低

熔點玻璃糊」之記載係表示積層有以「氧化鋁＋金屬烷氧化物」作為主成分之第1絕緣層與以「低熔點玻璃糊」作為主成分之第2絕緣層者。第2絕緣層係使用市售 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系低熔點玻璃糊，並藉由網版印刷積層、形成於第1絕緣層
5 上。此時，第1絕緣層之厚度約為 $5\mu\text{m}$ ，第2絕緣層之厚度約為 $5\mu\text{m}$ 。

〔光電轉換元件之製作〕

於所得到之電極基板51上塗布平均粒徑 $20\sim 25\text{nm}$ 之氧化鈦分散液，乾燥後以 450°C 加熱、燒結1小時，並形成
10 氧化物半導體多孔膜52。再者，於釘聯吡啶錯合物(N3色素)之乙醇溶液中浸漬一晚而使色素載持，並製作作用電極53。

反電極54係使用鉑濺鍍FTO玻璃電極基板，且以夾有厚度 $50\mu\text{m}$ 之熱可塑性樹脂片來作為間隔件之狀態下使該反電極54與作用電極53相對，並藉由樹脂片之熱熔融，固
15 定兩電極53、54。此時，為了構成電解質之注液口，空出反電極54側之一部分。從該注液口注入主成分含有 0.5M 之碘化物鹽與 0.05M 之碘之甲氧乙腈溶液並形成電荷移送層55後，藉由熱可塑性樹脂片及環氧系密封樹脂正式密封周邊部與注液口，且藉由玻璃用焊料形成集電端子部，並製
20 作試驗電池之光電轉換元件。

藉由大氣質量(AM)1.5、 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，得到表1所示之光電轉換效率之結果。

表1

	防護層材料之主成分	光電轉換效率 (%)
實施例E1-1	氧化鋁+金屬烷氧化物	3.9
實施例E1-2	氧化鋁+金屬烷氧化物/低熔 點玻璃糊	3.7
實施例E1-3	氧化鋇	3.5
實施例E1-4	二氧化矽	3.3
實施例E1-5	氧化鋁+烷基矽酸鹽+金屬 烷氧化物	3.5

〈實施例E2〉

〔電極基板之製作〕

藉由以下順序，製作如第16圖所示之電極基板51。

- 5 基材510係使用100mm×100mm之玻璃基板，且於玻璃
基板之表面，藉由電鍍法形成金電路(金屬配線層512)。電
路形狀係與實施例E1相同，且電路厚度為2 μ m。藉由噴霧
熱分解法，從玻璃基板及金電路上形成厚度1000nm之
FTO/ITO複合膜。再者，使用表1之試料1，並構成與實施
10 例E1相同，配合金屬配線層512之圖案來形成絕緣層514。

〔光電轉換元件之製作〕

利用所得到之電極基板51，且藉由與實施例E1相同之
順序，製作試驗電池之光電轉換元件，在評價光電轉換特
性時，光電轉換效率為3.0%。

15 〈實施例E3〉

〔電極基板之製作〕

藉由以下順序，製作如第19圖所示之電極基板51。

基材510係使用100mm×100mm之玻璃基板，且沿著長
方形之配線圖案，於其表面蝕刻形成深度10 μ m、寬度500 μ m

之溝510a。又，藉由噴霧熱分解法，於溝510a上形成厚度1000nm之FTO/ITO複合膜。再者，藉由與實施例E1相同之方法，形成銀印刷配線層。銀配線係藉由多重印刷，以從基材表面510b起 $2\mu\text{m}$ 之高度形成，且相較於溝510a之寬度，

5 金屬配線層512之寬度係每邊各擴大 $200\mu\text{m}$ 。再者，為了覆蓋金屬配線層512，使用表1之試料1並構成與實施例E1相同，配合金屬配線層512之圖案來形成絕緣層514。

[光電轉換元件之製作]

利用所得到之電極基板51，且藉由與實施例E1相同之

10 順序，製作試驗電池之光電轉換元件，在評價光電轉換特性時，光電轉換效率為4.2%。

<比較例E1>

[電極基板之製作]

於 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$ 之耐熱玻璃基板(基材)表面上，藉由

15 與實施例E1相同之順序，在利用印刷用銀糊形成金屬配線層512後，藉由與實施例E2相同之順序，於該金屬配線層512上形成兼作透明導電層與遮蔽層之厚度1000nm之FTO/ITO複合膜，並製作電極基板51。

[光電轉換元件之製作]

20 利用該電極基板51，藉由與實施例E1相同之順序，製作試驗電池之光電轉換元件。觀察注入該試驗電池之電解質時，雖然在注液後緊接著呈現出茶褐色，但在數分鐘後變成大致透明。一般認為此係由於銀電路之遮蔽不足，因此電解質中之 I_3^- 離子與露出之銀反應而還原為 I^- 之故。藉

由AM1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，光電轉換效率為0.20%。

由此可知，未設置絕緣層時，銀電路之遮蔽不足，且無法適當地導出具有金屬配線之基板之特性。

5 〈比較例E2〉

〔電極基板之製作〕

於100mm×100mm之具有FTO膜之玻璃基板表面，藉由電鍍法，與實施例E2相同地形成金電路(金屬配線層)。利用與實施例E2相同之方法，於該金屬配線層上形成兼作透明導電層與遮蔽層之厚度300nm之FTO膜，並製作電極基板51。

藉由SEM、EDX觀察依此所形成之電極基板51表面時，於金屬配線層512之底部產生被認為起因於抗電鍍塗料之折邊貼邊所造成之伸入，且於該伸入成為陰影之部分未覆蓋FTO。

〔光電轉換元件之製作〕

利用該電極基板之51，藉由與實施例E1相同之順序，製作試驗電池之光電轉換元件。藉由AM1.5之模擬太陽光評價光電轉換元件之光電轉換特性時，轉換效率為0.41%，可知此時金屬配線層512之遮蔽不足，且無法充分地導出具有金屬配線之基板之特性。

〈比較例E3〉

〔電極基板之製作〕

於100mm×100mm之具有FTO膜之玻璃基板表面，不設

置金屬配線層而利用具有FTO膜之玻璃基板本身來作為電極基板51，並藉由與實施例E1相同之順序，製作試驗電池之光電轉換元件。藉由AM1.5之模擬太陽光評價該試驗電池之光電轉換特性時，轉換效率為0.23%。由此可知，由於未設置金屬配線層時電極基板51之電阻大，因此光電轉換元件之光電轉換效率降低。

產業上之可利用性

本發明之電極基板係一種於基材上具有金屬配線層及與該金屬配線層電連接之透明導電層，且金屬配線層被絕緣層絕緣並覆蓋，因此，可確實地從電解質溶液等中遮蔽金屬配線層，且可有效地抑制其腐蝕或漏洩電流，相較於僅使用透明導電層作為電極之導電體者更具有優異之導電性。

【圖式簡單說明】

第1A圖係顯示本發明光電轉換元件之一實施形態之截面圖。

第1B圖係顯示電極基板之一例之截面圖。

第2圖係顯示金屬配線層之一例之平面圖。

第3至7圖係分別顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第8至11圖係進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第12A至12C圖係進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第12D圖係顯示光電轉換元件之其他實施形態之截面圖。

第13圖係本發明導電性玻璃基板之一實施形態之截面圖。

5 第14圖係進一步顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

第15圖係顯示金屬配線層平面形狀之一例之平面圖。

第16至24圖係顯示本發明電極基板之其他實施形態之截面圖。

10 第25圖係顯示本發明光電轉換元件之其他實施形態之截面圖。

第26A及26B圖係顯示習知光電轉換元件之一例之截面圖。

第27圖係習知色素增感太陽電池之截面圖。

15 **【圖式之主要元件代表符號表】**

- 1, 21, 31, 51, 61...電極基板
- 2, 52, 62...氧化物半導體多孔膜
- 3, 53, 63...作用電極
- 4, 54, 64, 75...反電極
- 5, 65, 76...電解質層
- 6, 55, 66...電荷移送層
- 10, 510, 610...基材
- 11, 23, 34, 511, 611...透明導電層
- 11a, 511a...第1透明導電層

- 11b, 511b... 第2透明導電層
- 12, 24, 33, 512, 612... 金屬配線層
- 13, 25, 35, 513, 613... 遮蔽層
- 14, 514... 絕緣層
- 22, 32... 透明基板
- 24a... 內層
- 24b... 外層
- 33A... 外罩部
- 41, 71... 玻璃板
- 42, 72... 透明導電膜
- 43... 導電性玻璃基板
- 44... 導電性電路
- 45... 電路保護層
- 46... 鈍態金屬
- 56... 光電轉換元件
- 73... 導電性玻璃
- 74... 氧化物半導體多孔質膜
- 510a... 凹部
- 510b... 基材表面

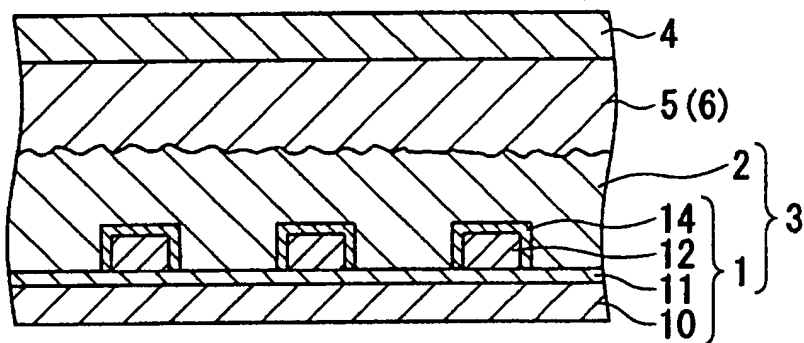
伍、中文發明摘要：

於電極基板中，金屬配線層之表面被絕緣層絕緣並覆蓋，利用該電極基板之光電轉換元件可確實地從電解質溶液等中遮蔽金屬配線層，且可有效地抑制其腐蝕或漏洩電流並提昇光電轉換效率。絕緣層宜藉由含有玻璃成分之材料形成，特別是宜藉由含有玻璃料之糊之印刷來形成。金屬配線層宜藉由印刷法形成。

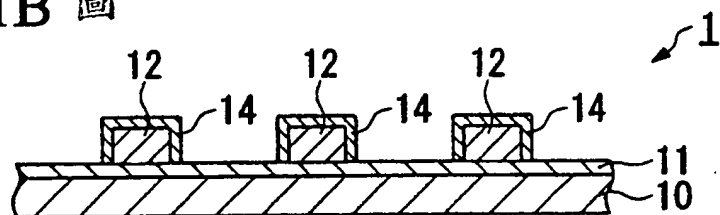
陸、英文發明摘要：

In an electrode substrate 1, the surface of the metal wiring layer 12 is coated and is insulated by an insulation layer 14. In a photoelectric conversion device using this electrode substrate 1, the metal wiring layer 12 is reliably isolated from an electrolyte solution, etc. Thus, it is possible to effectively suppress corrosion of the metal wiring layer 12 and a leakage current therefrom, and the photoelectric conversion efficiency can be improved. The insulation layer 14 is preferably made from a material containing glass components. In particular, the insulation layer 14 is preferably formed by printing a paste containing a glass frit. The metal wiring layer 12 is preferably formed by a printing method.

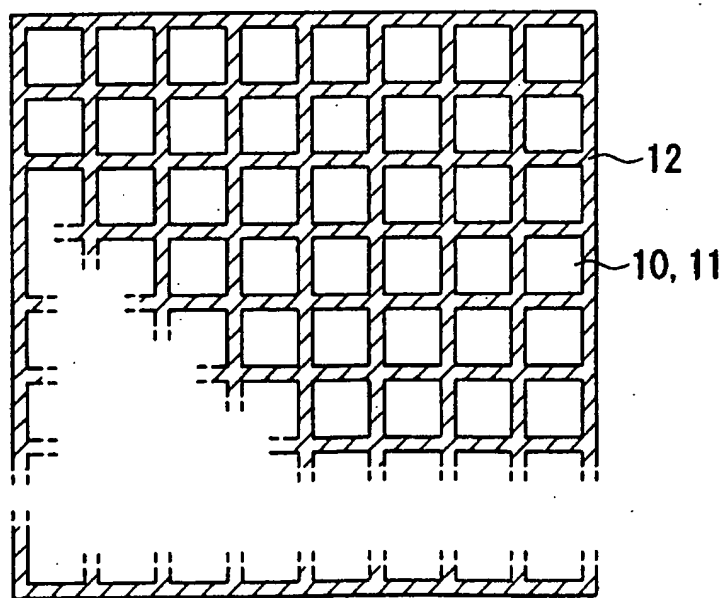
第 1A 圖



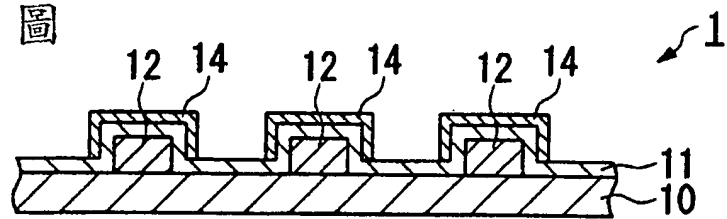
第 1B 圖



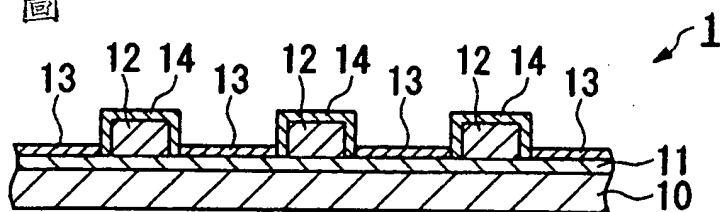
第 2 圖



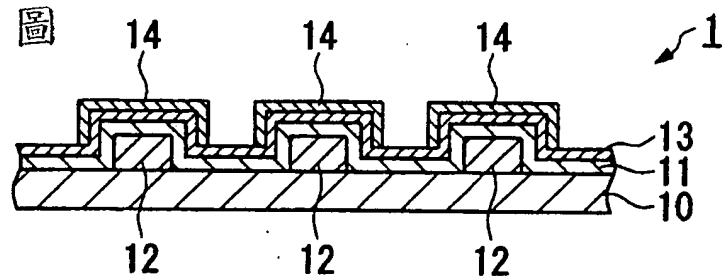
第 3 圖



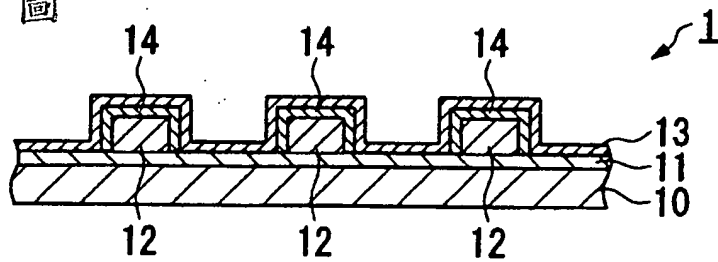
第 4 圖



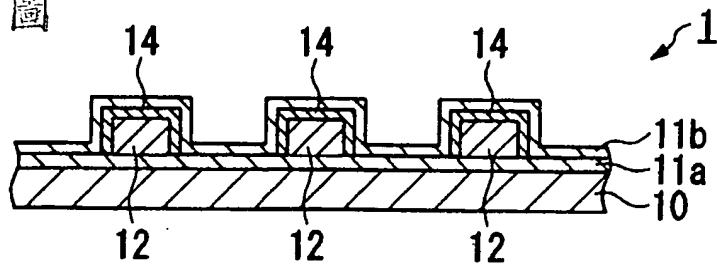
第 5 圖



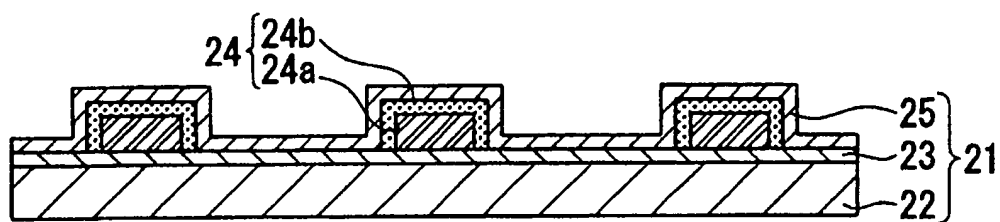
第 6 圖



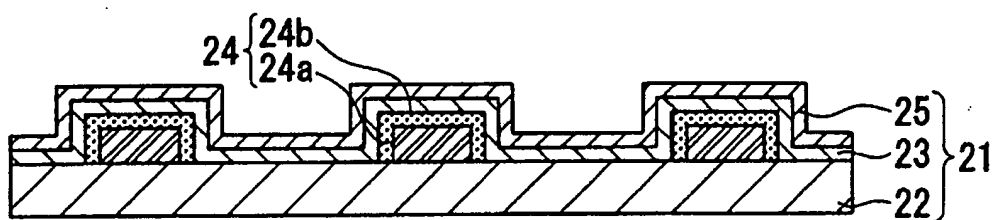
第 7 圖



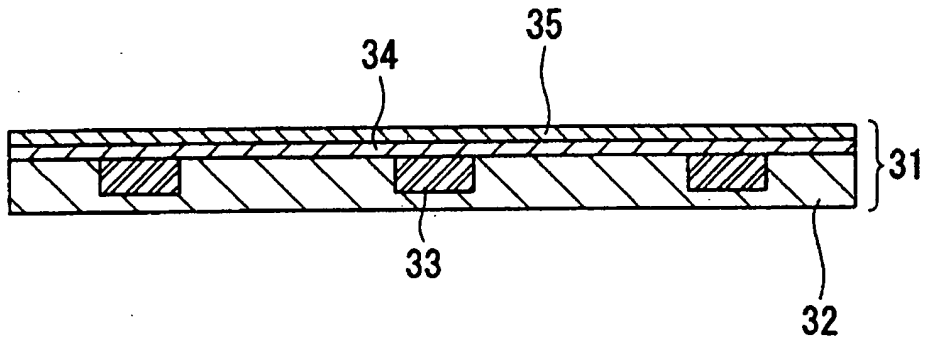
第 8 圖



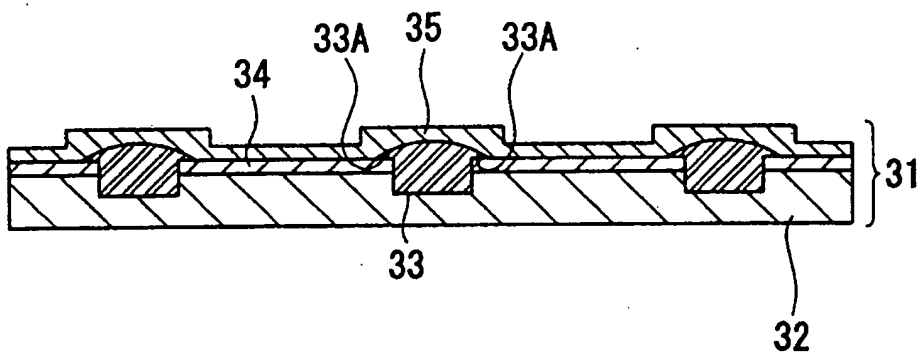
第 9 圖



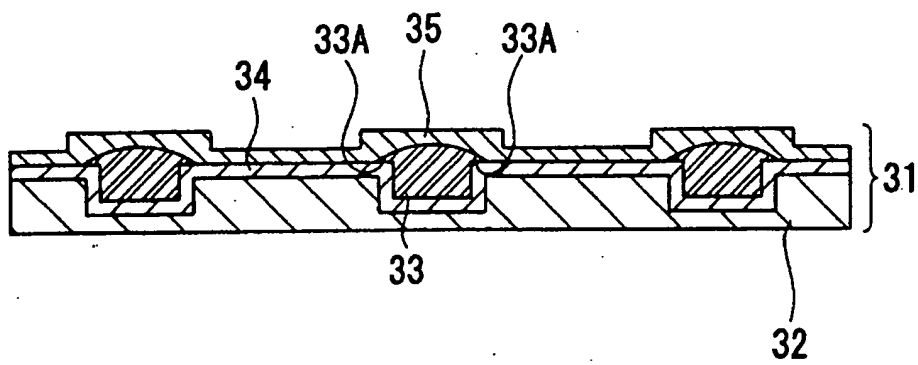
第 10 圖



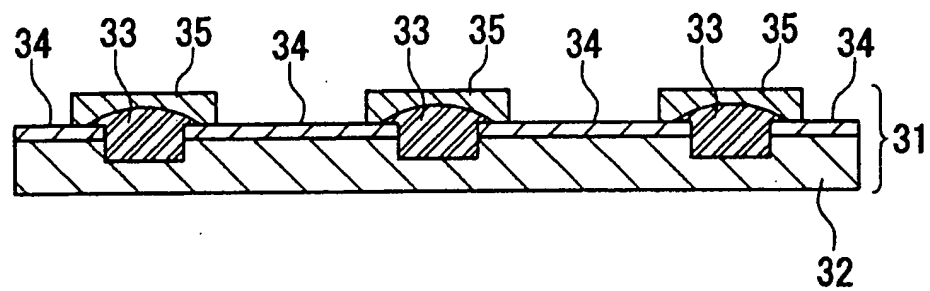
第 11 圖



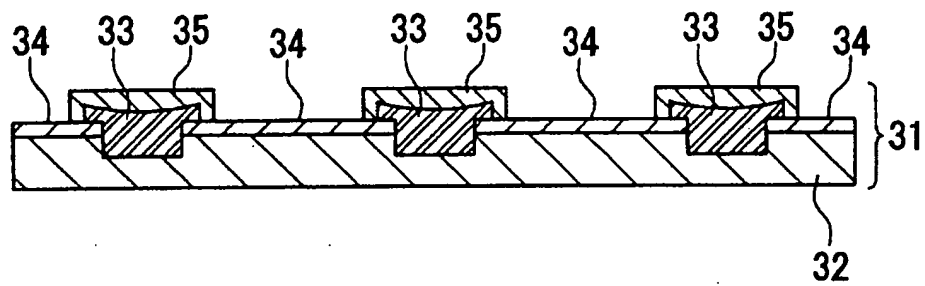
第 12A 圖



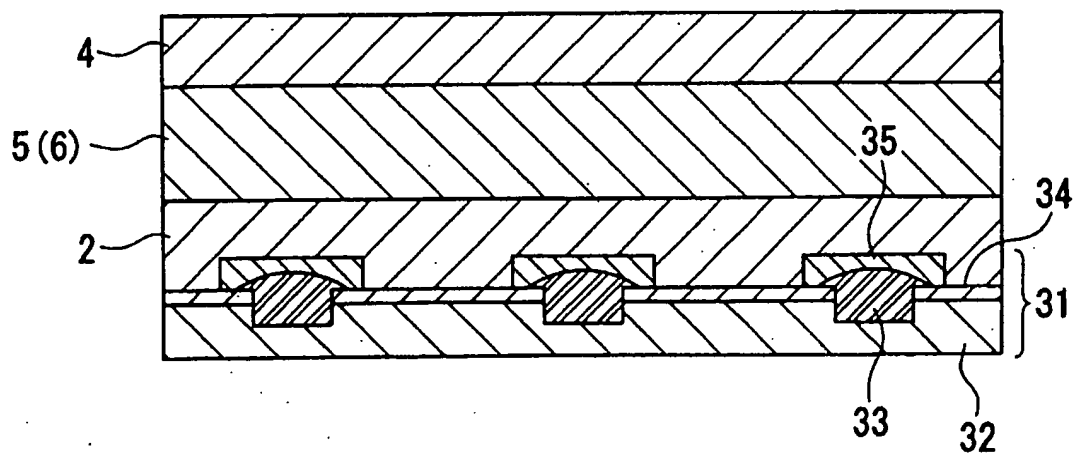
第 12B 圖



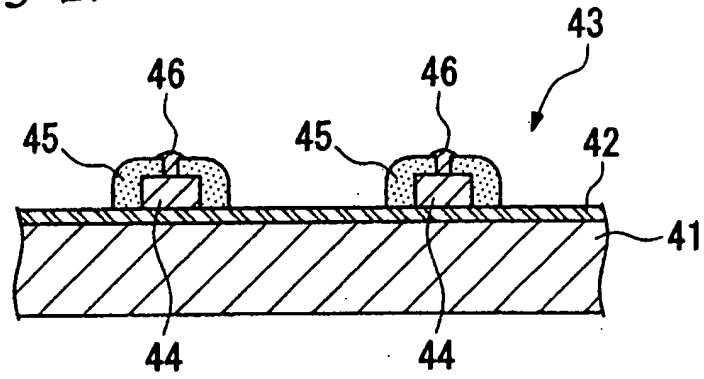
第 12C 圖



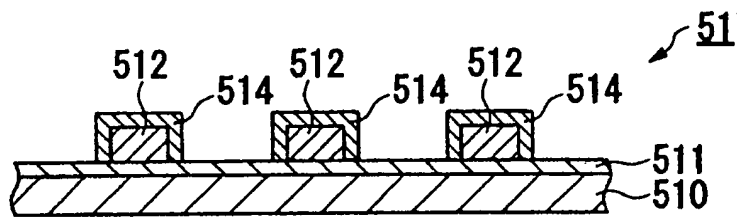
第 12D 圖



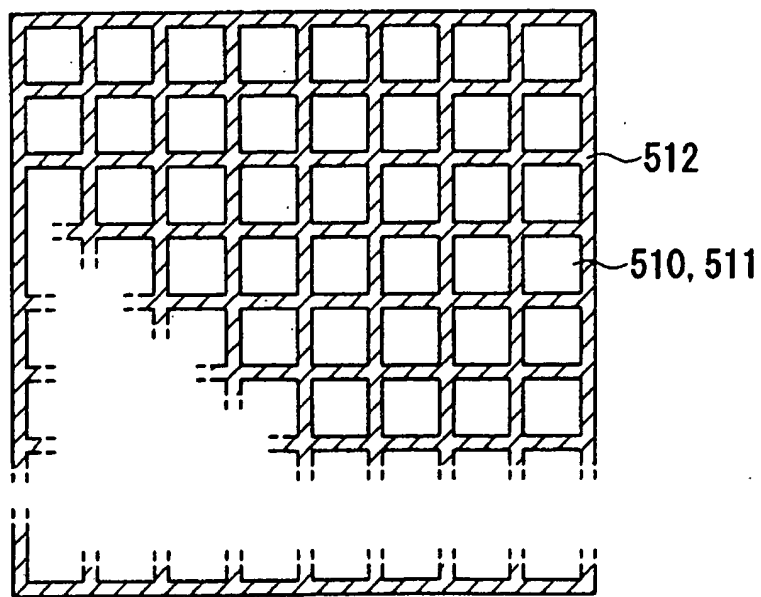
第 13 圖



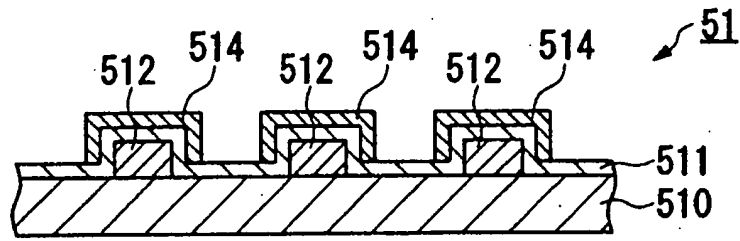
第 14 圖



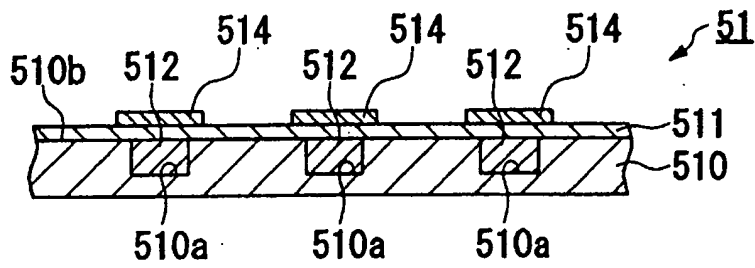
第 15 圖



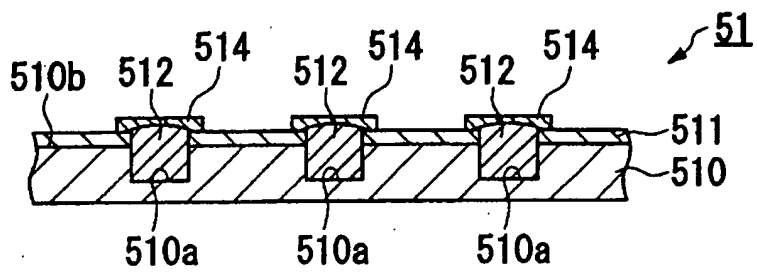
第 16 圖



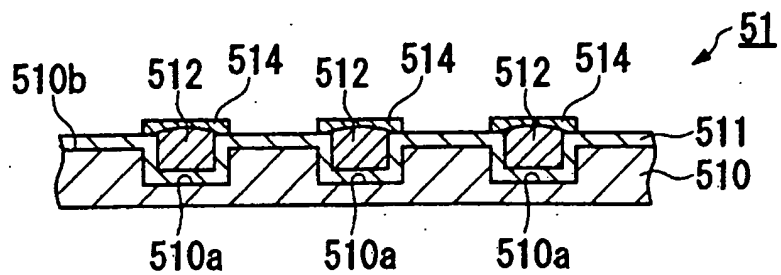
第 17 圖



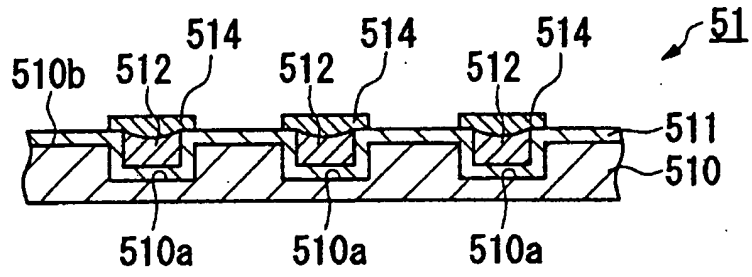
第 18 圖



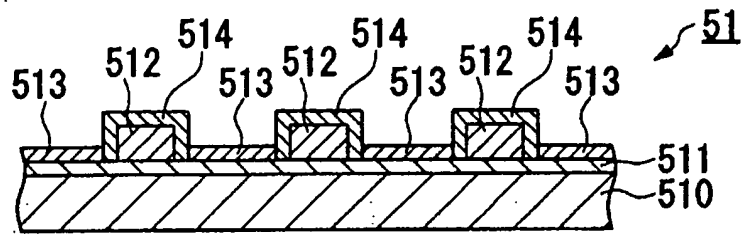
第 19 圖



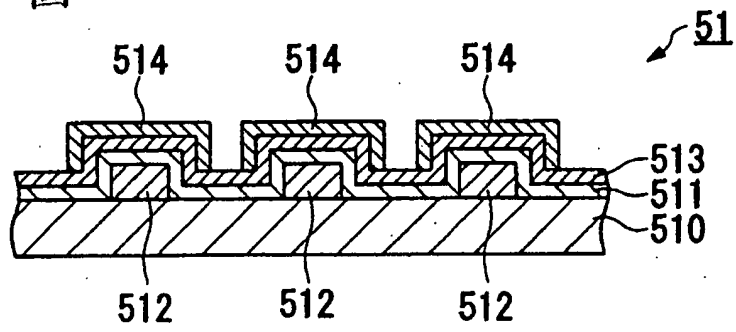
第 20 圖



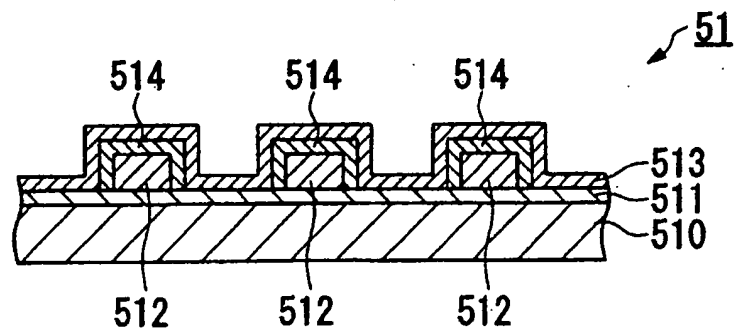
第 21 圖



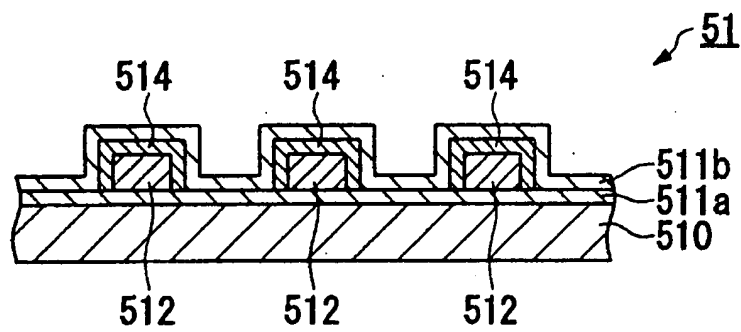
第 22 圖



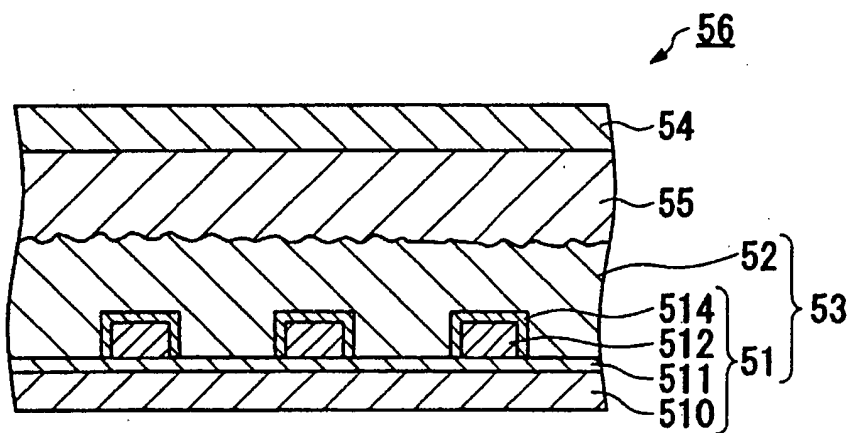
第 23 圖



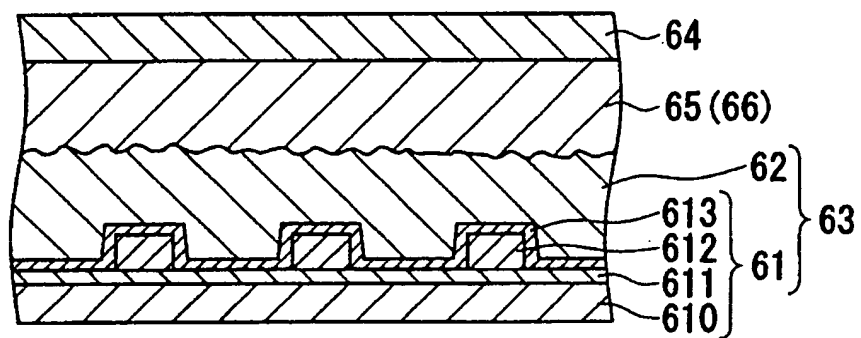
第 24 圖



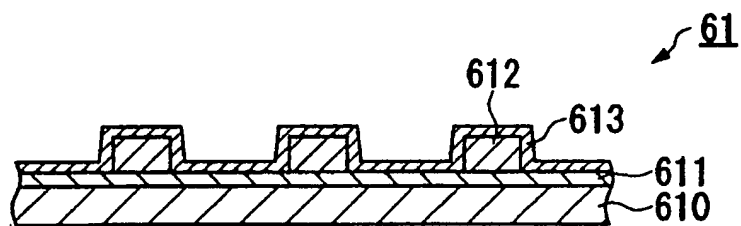
第 25 圖



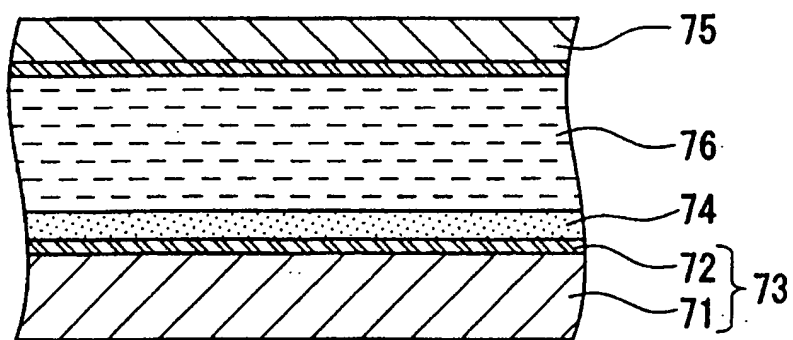
第 26A 圖



第 26B 圖



第 27 圖



柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1...電極基板
- 2...氧化物半導體多孔膜
- 3...作用電極
- 4...反電極
- 5...電解質層
- 6...電荷移送層
- 10...基材
- 11...透明導電層
- 12...金屬配線層
- 14...絕緣層

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

拾、申請專利範圍：

1. 一種光電轉換元件，包含有：

電極基板，係具有基材、設置於前述基材上之金屬配線層、及電連接於前述金屬配線層之透明導電層，且前述金屬配線層被絕緣層覆蓋者；

氧化物半導體多孔質膜，係設置於前述電極基板之前述透明導電層側；

增感色素，係被支持於前述氧化物半導體多孔質膜；

反電極，係配置為面對前述氧化物半導體多孔質膜，且其構成是與前述電極基板不同；及

電解質層或電荷移送層，係設置於前述反電極與形成有前述氧化物半導體多孔質膜之電極基板之間者。

2. 如申請專利範圍第1項之光電轉換元件，其中前述絕緣層係藉由含有玻璃成分之材料形成。

3. 如申請專利範圍第2項之光電轉換元件，其中前述絕緣層係藉由印刷含有玻璃料之糊而形成。

4. 如申請專利範圍第1項之光電轉換元件，其中前述金屬配線層係藉由印刷法來形成。

5. 一種色素增感太陽電池，包含有：

電極基板，係具有基材、設置於前述基材上之金屬配線層、及電連接於前述金屬配線層之透明導電層，且前述金屬配線層被絕緣層覆蓋者；

氧化物半導體多孔質膜，係設置於前述電極基板之

前述透明導電層側者；

增感色素，係被支持於前述氧化物半導體多孔質膜者；

5 反電極，係配置為面對前述氧化物半導體多孔質膜，且其構成與前述電極基板不同；及

電解質層或電荷移送層，係設置於前述反電極與形成有前述氧化物半導體多孔質膜之電極基板之間。

6. 一種電極基板，包含有：透明基板；設置於前述透明基板上之金屬配線層；及透明導電層，又，前述金屬配線層至少由內層與外層二層構成。
- 10 7. 如申請專利範圍第6項之電極基板，其中前述外層係藉由印刷法形成。
8. 如申請專利範圍第6項之電極基板，其中前述內層之體積電阻率小於前述外層之體積電阻率。
- 15 9. 如申請專利範圍第6項之電極基板，其中前述外層係藉由至少含有導電粒子與黏結材之糊組成物來構成，且前述糊組成物之黏結材摻合比大於形成前述金屬配線層中其他層之組成物中之黏結材摻合比。
10. 如申請專利範圍第6項之電極基板，其中形成前述金屬配線層之組成物係含有銀及鎳之至少一種。
- 20 11. 如申請專利範圍第6項之電極基板，其中於藉由前述金屬配線層及前述透明導電層之至少一者所構成之導電層之表面上設置有遮蔽層。
12. 一種光電轉換元件，包含有：

如申請專利範圍第6項之電極基板；

反電極，係配置為面對前述電極基板之前述透明導電層側者；及

5 電解質層或電荷移送層，係設置於前述反電極與前述電極基板之間者。

13. 一種電極基板，包含有：透明基板；設置於前述透明基板上之金屬配線層；及透明導電層，又，前述金屬配線層係沿著用來構成配線圖案之溝而形成，且該溝形成於
10 於前述透明基板，又，前述金屬配線層之至少一部分收納於前述溝內。

14. 如申請專利範圍第13項之電極基板，其中至少前述金屬配線層之表面被遮蔽層覆蓋。

15. 如申請專利範圍第14項之電極基板，其中前述遮蔽層係含有玻璃成分、金屬氧化物成分及電化學上不活性之樹脂成分中之至少1種。
15

16. 一種光電轉換元件，包含有：

如申請專利範圍第13項之電極基板；

反電極，係配置為面對前述電極基板之前述透明導電層側者；及

20 電解質層或電荷移送層，係設置於前述反電極與前述電極基板之間者。

17. 一種光電轉換元件用導電性玻璃基板，包含有：

玻璃板；

透明導電膜，係形成於前述玻璃板上者；

導電性電路層，係設置為與前述透明導電膜導通者；及

絕緣性電路保護層，係形成於前述導電性電路層上者，

5 又，於前述電路保護層上所產生之針孔部係形成鈍態金屬。

18. 如申請專利範圍第17項之光電轉換元件用導電性玻璃基板，其中前述導電性電路層含有於前述鈍態金屬之電鍍中具有觸媒作用之觸媒金屬及取代前述鈍態金屬之
10 取代型金屬之至少一者。

19. 如申請專利範圍第17項之光電轉換元件用導電性玻璃基板，其中前述導電性電路層之開口率為75% 以上。

20. 如申請專利範圍第17項之光電轉換元件用導電性玻璃基板，其中前述導電性電路層係含有一種或複數種選自
15 於金、銀、鉑、鈮、銅及鋁之金屬。

21. 如申請專利範圍第17項之光電轉換元件用導電性玻璃基板，其中前述絕緣性電路保護層係由絕緣性糊材料構成。

22. 如申請專利範圍第17項之光電轉換元件用導電性玻璃
20 基板，其中前述鈍態金屬係藉由無電電鍍金屬處理來形成。

23. 如申請專利範圍第22項之光電轉換元件用導電性玻璃基板，其中前述無電電鍍金屬處理係無電鍍鎳、無電鍍鈷或無電鍍錫。

24. 一種色素增感太陽電池，包含有：

如申請專利範圍第17項之導電性玻璃基板；

半導體多孔質膜，係設置於前述電極基板之前述透明導電層側者；

5 增感色素，係載持於前述半導體多孔質膜之表面者；

反電極，係配置為面對前述半導體多孔質膜者；及

電解質層或電荷移送層，係設置於前述反電極與形成前述半導體多孔質膜之前述電極基板之間者。

10 25. 一種光電轉換元件用導電性玻璃基板之製造方法，包含有以下程序，即：

於玻璃板之表面形成透明導電膜層；

15 使用含有於鈍態金屬之電鍍中具有觸媒作用之觸媒金屬及取代前述鈍態金屬之取代型金屬之至少一者之材料，並藉由電鍍或網版印刷，於前述透明導電膜層上形成導電性電路層；

藉由絕緣性糊，於前述導電性電路層上形成電路保護層；及

20 藉由鎳、鈷或錫金屬之無電電鍍處理，以前述鈍態金屬阻塞前述電路保護層上所形成之針孔。

26. 如申請專利範圍第1項之光電轉換元件，其中前述絕緣層係以耐熱陶瓷為主成分。

27. 如申請專利範圍第26項之光電轉換元件，其中前述耐熱陶瓷係含有氧化鋁、氧化鋯及二氧化矽之至少1種。

28. 如申請專利範圍第26項之光電轉換元件，其中前述絕緣層係含有矽酸鹽、磷酸鹽、膠體二氧化矽、烷基矽酸鹽、金屬烷氧化物之至少1種以作為結合材。
29. 如申請專利範圍第26項之光電轉換元件，其中前述絕緣層係藉由印刷法形成。
30. 如申請專利範圍第26項之光電轉換元件，其中前述金屬配線層係藉由印刷法形成。
31. 如申請專利範圍第26項之光電轉換元件，其中前述金屬配線層之至少一部分係位於前述基材表面所形成之凹部內。
32. 一種色素增感太陽電池，係包含有申請專利範圍第26項之光電轉換元件者。