

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578786号
(P4578786)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 14/00	(2006.01)	HO 1 M 14/00		P
HO 1 L 31/04	(2006.01)	HO 1 L 31/04		Z

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-200627 (P2003-200627)	(73) 特許権者	000005186
(22) 出願日	平成15年7月23日(2003.7.23)		株式会社フジクラ
(65) 公開番号	特開2005-44544 (P2005-44544A)		東京都江東区木場1丁目5番1号
(43) 公開日	平成17年2月17日(2005.2.17)	(74) 代理人	100064908
審査請求日	平成18年6月20日(2006.6.20)		弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100108578
			弁理士 高橋 詔男
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100101465
			弁理士 青山 正和
		(72) 発明者	岡田 顕一
			東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 色素増感太陽電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基材上に第1の透明導電膜が形成され、該第1の透明導電膜上に第2の透明導電膜が形成され、該第2の透明導電膜上に不動態化金属の膜からなるグリッドが形成されてなり、前記第1の透明導電膜がインジウム・スズ・オキサイド膜であり、前記第2の透明導電膜がフッ素ドーパ酸化スズ膜からなり、前記第2の透明導電膜の膜厚が100~350nmである透明電極用基材を透明電極板として備えた色素増感太陽電池の製造方法であって

透明基材上に第1の透明導電膜を形成する工程と、該第1の透明導電膜上に第2の透明導電膜を形成する工程と、前記透明基材上に不動態化金属の膜からなるグリッドを形成する工程と、透明電極用基材上に酸化物半導体多孔質膜を形成する工程と、を備え、

前記酸化物半導体多孔質膜を形成する工程において、前記酸化物半導体多孔質膜の形成材料と、前記グリッドを形成する金属とを同時に加熱処理することを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項2】

前記不動態化金属が、ニッケル、クロム、コバルトからなる群から選択される金属またはこれらの2種以上の合金である請求項1に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【請求項3】

前記グリッドの平面形状が格子状または櫛歯状である請求項1または2に記載の色素増感太陽電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、液晶表示素子や色素増感太陽電池などの透明電極板等として使用される透明電極用基材を用いた色素増感太陽電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

透明電極用基材に関して、本出願人が先に特願2001-400593号として特許出願した先願発明がある。

図1は、この先願発明に開示された導電性ガラスを示すものである。

10

図1において、符号11はガラス板を示す。このガラス板11は、厚さ1～5mm程度のソーダガラス、耐熱ガラス、石英ガラスなどの板ガラスからなるものである。

【0003】

このガラス板11の上には、このガラス板11の全面を被覆する透明導電膜12が設けられている。この透明導電膜12は、ITO（酸化スズドープ酸化インジウム）、FTO（フッ素ドープ酸化スズ）などの透明で導電性を有する薄膜からなり、厚さが0.2～1μm程度のもので、スパッタ、CVDなどの薄膜形成方法により形成されたものである。

【0004】

この透明導電膜12上には、金属膜からなるグリッド13がこれに密着して設けられている。このグリッド13は、この導電性ガラスを色素増感太陽電池に用いた際に酸化物半導体多孔質膜で発生した電子の通路として、前記透明導電膜12とともに働くものである。このグリッド13は、その平面形状が、例えば図2に示すような格子状のものや、図3に示すような櫛歯状になっている。

20

【0005】

図2に示す格子状のグリッド13では、縦450～2000μm、横2000～2000μmの長方形の開口部14...が多数形成されており、格子をなす縦横の金属膜からなる線15の線幅は、10～1000μmとなっている。また、その一辺には集電用の幅広の集電極16が縦方向に伸びて形成されている。

【0006】

図3に示す櫛歯状のグリッド13では、櫛歯をなす金属膜からなる幅10～1000μmの多数の線15...が互いに平行に450～2000μmの間隔をあけて形成されて、無数の開口部14...が形成されており、それらの一端には集電用の幅広の集電極16が形成されている。

30

【0007】

このグリッド13は、例えばメッキ法などで形成されたものであり、金、銀、白金、クロム、ニッケルなどの金属の1種または2種以上の合金からなり、その線15の厚さは1～20μm、好ましくは3～10μmとなっている。

また、このグリッド13の開口率は、90～99%とされる。ここでの開口率とは、単位面積中に占める線15の平面視全面積の比で定義されるものである。

【0008】

このような導電性ガラスの全表面における透明導電膜12とグリッド13とを加味した全体の表面抵抗（シート抵抗と言う。）は、1～0.01/Ωとなり、ITO、FTOなどの透明導電膜を設けた透明導電ガラスに比べて、約10～100分の1となっている。このため、極めて導電性の高い導電性ガラスとすることができる。

40

【0009】

さらに、このような導電性ガラスでは、全表面の平均した光線透過率が高い。

すなわち、グリッド13の存在により導電性が格段に向上するので、透明導電膜12の厚さを薄くすることができ、しかもグリッド13の開口率が90～99%であるので、グリッド13の存在による入射光の遮断も殆どない。

【0010】

50

このように、この先願発明における導電性ガラスにあっては、導電性、透明性が高いものとなり、これを用いた色素増感太陽電池では光電変換効率が高いものとなる。

しかしながら、この導電性ガラスを用いて組み立てた色素増感太陽電池では、グリッド13と電解液との間で、グリッド13から電解液に電子が逆流し、漏れ電流が流れることがある。これは、グリッド13と電解液との間のエネルギーレベルを比較すると、電解液のエネルギーレベルが低いためである。

【0011】

この漏れ電流を防止するため、グリッド13と電解液との界面に酸化チタン、酸化スズなどの半導体あるいは絶縁体からなるバリアー層を新たに設ける必要があり、このバリアー層の形成により、かかるグリッド13から電解液に向かって流れる漏れ電流を阻止できることが予想される。

10

【0012】

このバリアー層の形成は、スパッタ法、錯体焼結法、スプレー熱分解法、CVD法などに行うことができる。しかし、このような薄膜形成法によって得られたバリアー層では、どうしてもわずかながらピンホールが生じる恐れがあり、1カ所でもピンホールが生じると、そこから漏れ電流が流れてしまう。

【0013】

また、このバリアー層は、グリッド13以外の透明導電膜12上にも形成されることから、色素増感太陽電池としたときに、その酸化物半導体多孔質膜において発生した電子が透明導電膜12に流れることが妨害されることになり、これに起因して発電電流量が減少したり、形状因子(Fill Factor: FF)が低下したりすることになる。

20

【0014】

このような不都合を解決するためには、グリッド13上にのみバリアー層を形成すればよいことになるが、ピンホールの問題は依然として残り、その形成にはホトリソグラフなどの面倒な作業が必要になり、コスト的に不利となるなどの欠点がある。このため、グリッド13上にバリアー層を新たに設けることは、実用上困難であった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における課題は、ガラス上に透明導電膜を設け、この透明導電膜上に金属膜からなるグリッドを設けた透明電極用基材、光電変換素子及び色素増感太陽電池において、この透明電極用基材を色素増感太陽電池などの光電変換素子に組み立てた際にグリッドから電解液に流れる漏れ電流を防止するための新しい手段を得ることにある。

30

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明は、透明基材上に第1の透明導電膜が形成され、該第1の透明導電膜上に第2の透明導電膜が形成され、該第2の透明導電膜上に不動態化金属の膜からなるグリッドが形成されてなり、前記第1の透明導電膜がインジウム・スズ・オキサイド膜であり、前記第2の透明導電膜がフッ素ドープ酸化スズ膜からなり、前記第2の透明導電膜の膜厚が100～350nmである透明電極用基材を透明電極板として備えた色素増感太陽電池の製造方法であって、

40

透明基材上に第1の透明導電膜を形成する工程と、該第1の透明導電膜上に第2の透明導電膜を形成する工程と、前記透明基材上に不動態化金属の膜からなるグリッドを形成する工程と、透明電極用基材上に酸化物半導体多孔質膜を形成する工程と、を備え、

前記酸化物半導体多孔質膜を形成する工程において、前記酸化物半導体多孔質膜の形成材料と、前記グリッドを形成する金属とを同時に加熱処理することを特徴とする色素増感太陽電池の製造方法を提供する。

【0017】

また本発明において、前記不動態化金属が、ニッケル、クロム、コバルトからなる群から選択される金属またはこれらの2種以上の合金であることが好ましい。

さらに前記グリッドの平面形状が格子状または櫛歯状であることが好ましい。

50

【 0 0 1 8 】

【 発明の実施の形態 】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

図 4 は、本発明に係る透明電極用基材の一例を示す断面図であり、図中符号 2 0 は透明電極用基材である。

この透明電極用基材 2 0 は、透明基材 2 1 上に不動態化金属の膜からなるグリッド 2 2 が形成され、該グリッド 2 2 及び前記透明基材 2 0 の表面が第 1 の透明導電膜である酸化スズドープ酸化インジウム膜（以下、ITO 膜 2 3 と記す。）により被覆され、該 ITO 膜 2 3 上に第 2 の透明導電膜であるフッ素ドープ酸化スズ膜（以下、FTO 膜 2 4 という）が形成された構成になっている。

10

この透明基材 2 1 としては、例えば、ソーダガラス、耐熱ガラス、石英ガラスなどのガラスからなる厚さが 0 . 3 ~ 5 mm 程度のガラス板が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

本発明における不動態化金属とは、大気中などの酸化性雰囲気中においてその表面に緻密な酸化物被膜を形成しうる金属またはこの不動態化金属同士の合金またはこの不動態化金属と他の金属との合金を言う。具体的には、アルミニウム、クロム、ニッケル、コバルト、チタン、マンガン、モリブデン、タングステン、亜鉛、スズや、ニッケル - クロム合金、鉄 - ニッケル - クロム合金、アルミニウム - タングステン合金、ニッケル - 亜鉛合金、銀 - 亜鉛合金など合金が挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

これらの不動態化金属のなかでも、グリッド 2 2 の形成方法としてメッキによるアディティブ法が主に採用されることから、メッキが可能な金属であって、かつグリッド 2 2 自体の電気抵抗が低く、体積抵抗率が低い金属、例えばニッケル、クロム、コバルトあるいはこれらの金属の合金が最も望ましい。

【 0 0 2 1 】

また、グリッド 2 2 は、その内層が金、銀、白金などの不動態化金属以外の金属からなり、その表層が前記不動態化金属からなる多層構造のものであってもよい。この不動態化金属からなるグリッド 2 2 の形成は、前記メッキによるアディティブ法が好ましいが、スパッタ法、蒸着法などの各種の薄膜形成方法によっても可能である。

30

【 0 0 2 2 】

このような不動態化金属からなるグリッド 2 2 では、グリッド 2 2 の製膜直後からその表面に自然に絶縁体の酸化物被膜が形成され、この絶縁性の酸化物被膜がバリアー層となって、漏れ電流防止層として機能することになる。また、この導電性ガラスを用いて色素増感太陽電池を組み立てるときには、この導電性ガラス板上に酸化チタンなどからなる酸化物半導体多孔質膜を焼成する際に、必然的に高温に曝されるため、グリッド 2 2 表面には十分な厚さの酸化物被膜が形成されることになり、高いバリアー性を発揮する。

このように形成される酸化物被膜の厚さは、ほぼ 5 0 ~ 2 0 0 nm 程度となる。グリッド 2 2 の平面形状は特に限定されないが、例えば図 2 に示すような格子状、または図 3 に示すような櫛歯状とすることができる。

40

【 0 0 2 3 】

このグリッド 2 2 及び透明基材 2 0 の表面は、第 1 の透明導電膜としての ITO 膜 2 3 により被覆されている。この ITO 膜 2 3 は、スパッタ法、CVD 法、スプレー熱分解堆積法（SPD 法）などの薄膜形成手段により形成された薄膜である。この ITO 膜 2 3 は、導電性、光透過性が良好であり、膜厚が厚くなれば透明導電膜としての導電性が高くなり好ましいが、光透過性が低下してくるので、その膜厚は 1 0 0 ~ 1 0 0 0 nm とされる。この ITO 膜 2 3 は耐熱性が低く、3 0 0 以上での加熱により、その電気抵抗値が 1 . 5 倍以上に上昇する。

【 0 0 2 4 】

この ITO 膜 2 3 の上には、第 2 の透明導電膜としての FTO 膜 2 4 が積層状態で形成されている。この FTO 膜 2 4 は、フッ素を数 ppm 程度ドープした酸化スズからなり、耐

50

熱性、耐薬品性の優れた薄膜である。このFTO膜24は、耐熱性が高く、300～700での加熱によりその電気抵抗値の上昇が2倍以内に抑えられるものである。

【0025】

このFTO膜24の厚さは、下層のITO膜23を保護するために、少なくとも30nmは必要とされるが、余り厚くすると全体の透明性が低下することになり、その上限は350nmとされる。そして、このFTO膜24の膜厚は、透明導電膜としての耐熱性を大きく左右する。

【0026】

例えば、FTO膜24の膜厚を30～350nmとすると、温度250～700での1時間の加熱によっても導電性は低下しない。また、その膜厚を100～350nmとすると、温度450～700での1時間の加熱によっても導電性は低下しない。さらに、その膜厚を150～350nmとすると、温度650～700での1時間の加熱によっても導電性は低下しない。したがって、透明電極用基材に要求される耐熱性に応じて、FTO膜24の膜厚を決定することができる。

【0027】

このFTO膜24は、SPD法、スパッタ法、CVD法などの薄膜形成手段により形成されたものであるが、なかでもSPD法を用いて形成することが好ましい。このSPD法とは、原料化合物溶液を加熱された基材上に噴霧し、基材上で熱分解反応を生起せしめて酸化物微粒子を生成し、この酸化物微粒子を基材表面に堆積させて成膜を行う薄膜形成手段の1種である。かかるSPD法によって、FTO膜24を形成するには、塩化第2スズなどの塩化スズとフッ化アンモニウムなどのフッ素化合物との溶液を原料化合物溶液として用いることにより可能となる。

【0028】

図5及び図6は、本発明の透明電極用基材の製造方法の一例を、これらの図中(a)～(g)の順に説明するための図である。

透明電極用基材20を作製するには、ガラス板などの適当な材質と寸法の透明基材21を用意し(図5(a))、次いでこの透明基材21の片側にRFスパッタ法などの薄膜形成手法を用いてNiメッキのシード層となるCr膜25を成膜する(図5(b))。次いで、このCr膜25上にレジスト26を積層する(図5(c))。ここで用いるレジスト26は特に限定されず、従来より周知のネガ型またはポジ型のレジスト材料の中から選択して使用することができる。次いで、形成するべきグリッド22の形状に沿って、紫外線照射などによりグリッド22形成位置以外のレジスト26を硬化させ、硬化していないグリッド22形成位置のレジスト26を除去することで凹部27を形成する(図5(d))。この凹部27は、レジスト26が除去されてCr膜25が露出した状態になっている。

【0029】

次いで、該透明基材21を、例えばスルファミン酸タイプのNiメッキ浴などの適当なNiメッキ浴に浸漬し、Niメッキを施すことにより、レジスト26の凹部27を埋めるようにNi薄膜が形成され、グリッド22が作製される(図6(e))。次いで、Niメッキ浴から取り出し、洗浄し、必要に応じて乾燥したグリッド形成済み基材から、レジスト26を全て除去するとともに、余分なCr膜25(グリッド22下側以外のCr膜)をエッチングにより除去する(図6(f))。これによって、透明基材21上に所望のパターンでNiからなるグリッド22が形成される。

【0030】

次いで、図6(f)に示すグリッド形成済み基材のグリッド22側に、前述したようにスパッタ法、CVD法、スプレー熱分解堆積法(SPD法)などの薄膜形成手段によりITO膜23を形成し、続いて該ITO膜23上にSPD法、スパッタ法、CVD法などの薄膜形成手段によりFTO膜24を形成し、本発明に係る透明電極用基材20を得る(図6(g))。

【0031】

前記第2の透明導電膜としてのFTO膜24の形成は、第1の透明導電膜としてのITO

10

20

30

40

50

膜 2 3 の成膜後にこれに連続して行うことが好ましい。その理由は、ITO 膜 2 3 が 4 5 0 ~ 5 5 0 の高温に曝されると 2 ~ 3 分程度の極めて短時間で酸化して、その導電性が低下するため、一旦 ITO 膜 2 3 を形成した基材を再度常温から FTO 膜 2 4 の成膜に必要な 5 0 0 ~ 6 0 0 に加熱しただけで、第 2 の透明導電膜としての FTO 膜 2 4 を成膜する以前に ITO 膜 2 3 が劣化してしまうのを防止するためである。

【0032】

このため、ITO 膜 2 3 を形成した直後の、未だ 4 0 0 ~ 5 0 0 程度にある透明基材 2 1 に直ちに FTO 膜 2 4 となる原料化合物溶液を噴霧して、ITO 膜 2 3 が劣化する前に SPD 法によって FTO 膜 2 4 を成膜することが望ましい。

したがって、第 1 の透明導電膜としての ITO 膜 2 3 の成膜終了後、1 ~ 3 分以内に第 2 の透明導電膜となる FTO 膜 2 4 の原料化合物溶液の噴霧を開始することが好ましい。

10

【0033】

このような連続的な成膜操作を採用することにより、ITO 膜 2 3 の酸化劣化が生じないうちに、この ITO 膜 2 3 の表面が耐熱性の高い FTO 膜 2 4 で被覆されることとなる。この連続的な成膜操作は、SPD 法以外の薄膜形成方法を採用する場合も、FTO 膜 2 4 の成膜時の温度を 3 0 0 以下とすることができない限り、同様とされる。

【0034】

また、透明基材 2 1 上に SPD 法により ITO 膜 2 3 を設け、この ITO 膜 2 3 上に引き続いて SPD 法により FTO 膜 2 4 を設けて透明電極用基材 2 0 を製造する際、ITO 膜 2 の成膜温度を 2 8 0 以上、好ましくは 2 8 0 ~ 4 6 0 とする方法が採用される。また、FTO 膜 2 4 の成膜温度を 3 6 0 ~ 4 4 0 とする方法が採用される。

20

【0035】

このように、ITO 膜 2 3 の成膜温度を 2 8 0 以上とすることで、高導電性で低抵抗の透明導電膜が形成できる。また、FTO 膜 2 4 の成膜温度を 3 6 0 ~ 4 4 0 とすることで、4 5 0 で 1 時間加熱しても抵抗値が増加しない耐熱性の良い透明導電膜が形成できる。

【0036】

このような構造の透明電極用基材にあつては、ITO 膜 2 3 からなる第 1 の透明導電膜上に、耐熱性に優れ、高温下に曝されても電気抵抗が増加しない FTO 膜 2 4 からなる第 2 の透明導電膜が積層され、ITO 膜 2 を被覆しているため、3 0 0 以上の高温に曝されても、ITO 膜 2 3 が酸化されることがなく、ITO 膜 2 3 の高い導電性が損なわれることはない。

30

【0037】

また、第 2 の透明導電膜をなす FTO 膜 2 4 は、ITO 膜に比較して電気抵抗が高く、透明性も劣るが、この FTO 膜 3 の厚さは薄くてよいので、積層膜全体としての電気抵抗、透明性がさほど低下することがない。

さらに、FTO 膜は、耐薬品性が高いので、積層膜全体としての耐薬品性が高いものとなる。

【0038】

また、ITO 膜 2 の成膜後に連続して FTO 膜 2 4 を成膜することで、FTO 膜 2 4 の成膜操作時での ITO 膜 2 3 の酸化劣化が防止され、ITO 膜 2 3 の高い導電性が損なわれることがない。

40

【0039】

さらに、本発明では、第 2 の透明導電膜として、FTO 膜以外にこれと同様の特性を有するアンチモンドープ酸化スズ (ATO)、酸化スズ (TO)、フッ素ドープ酸化亜鉛 (FZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZO)、ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO)、ホウ素ドープ酸化亜鉛 (BZO)、酸化亜鉛 (ZO) などからなる厚さ 5 0 ~ 5 0 0 nm の透明導電膜を用いることができる。これらの透明導電膜も FTO 膜 2 4 と同様に耐熱性の高い膜であり、3 0 0 ~ 7 0 0 での加熱によりその電気抵抗値の上昇が 2 倍以内に抑えられるものである。

50

【0040】

また、第2の透明導電膜の上に、さらに第3の透明導電膜、第4の透明導電膜などと、ITO膜以外の前記透明導電膜を複数層積層してもよい。

さらに、クラッド22と透明基材21との直上にITO膜23以外の透明導電膜を形成し、この透明導電膜上にITO膜23を成膜し、このITO膜23上にFTO膜24などのITO膜23以外の透明導電膜を形成してもよい。

また、透明基材21の上にFTO膜を成膜し、そのFTO膜上にグリッド22を形成し、該グリッド22を第1の透明導電膜としてのITO膜で被覆し、さらに第2の透明電極膜としてのFTO膜を形成した構成とすることもできる。

さらに、透明基材21上にITO膜とFTO膜とを順次成膜後、グリッド22を形成して構成してもよい。

10

【0041】

また、透明基材21の形状は、板状に限られるものではない。さらに、本発明の透明電極用基材20は、その用途として色素増感太陽電池の透明電極板以外に、光センサなどの光電変換素子や、液晶表示パネル、プラズマディスプレイパネル、ELディスプレイパネルなどの表示装置用透明電極にも使用できることは言うまでもない。

【0042】

図7は、本発明の透明電極用基材20を用いた光電変換素子の一例を示す図であり、この図中符号30は光電変換素子である。

この光電変換素子30は、図4に示す本発明の透明電極用基材20と、そのFTO膜24上に設けられた酸化物半導体多孔質膜31と、該酸化物半導体多孔質膜31上にスペースを介して対向配置された対極33と、透明電極用基材20と対極33間のスペースに充填された電解質層32とを備えて構成されている。この光電変換素子30は、そのまま、或いはその他の適当な付属機器を取り付けて色素増感太陽電池などとして使用される。

20

【0043】

この酸化物半導体多孔質膜31は、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ニオブなどの半導性を示す金属酸化物微粒子が結合されて構成され、内部に無数の微細な空孔を有し、表面に微細な凹凸を有する多孔質体であって、その厚みが5～50μmものである。

この酸化物半導体多孔質膜31は、第2の透明導電膜であるFTO膜24の表面全体を覆うようにして一体的に結合されている。

30

【0044】

この酸化物半導体多孔質膜31の形成は、前記金属酸化物の平均粒径5～50nmの微粒子を分散したコロイド液や分散液等をFTO膜24の表面に、スクリーンプリント、インクジェットプリント、ロールコート、ドクターコート、スプレーコートなどの塗布手段により塗布し、300～800℃で焼結する方法などで行われる。

【0045】

また、この酸化物半導体多孔質膜31には、光増感色素が担持されている。この光増感色素には、ピリジン構造、ターピリジン構造などの配位子を含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニンなどの金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの有機色素などが用いられ、用途、金属酸化物半導体の種類等に応じて適宜選択することができる。

40

【0046】

対極33は、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレートなどのプラスチックフィルムの一方向の面に銅箔、ニッケル箔などの金属箔を積層した金属箔積層フィルム33aの金属箔の表面に、白金、金などの導電薄膜33bを蒸着、スパッタなどにより形成したものが用いられ、これの導電薄膜33bがこの光電変換素子30の内面側になるように配置されている。

【0047】

また、対極33としては、これ以外に、金属板などの導電性基板あるいはガラス板などの

50

非伝導性基板に白金、金、炭素などの導電薄膜 33b を形成したものをを用いてもよい。また、p 型半導体をホール輸送層とする場合には、p 型半導体が固体であるため、この上に直接白金などの導電薄膜を蒸着、スパッタなどにより形成してこの導電薄膜を対極 33 とすることもできる。

【0048】

この対極 33 と透明電極用基材 20 側の酸化物半導体多孔質膜 31 との間には、電解液が充填された電解質層 24 となっている。この電解液としては、レドックス対を含む非水系電解液であれば、特に限定されるものではない。溶媒としては、例えばアセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトンなどが用いられる。

10

【0049】

レドックス対としては、例えばヨウ素/ヨウ素イオン、臭素/臭素イオンなどの組み合わせを選ぶことができ、これを塩として添加する場合の対イオンとしては、前記レドックス対にリチウムイオン、テトラアルキルイオン、イミダゾリウムイオンなどを用いることができる。また、必要に応じてヨウ素などを添加してもよい。また、このような電解液を適当なゲル化剤によりゲル化させた固体状のものを用いてもよい。

【0050】

また、電解質層 32 に代えて、p 型半導体からなるホール輸送層を用いてもよい。この p 型半導体には、例えばヨウ化銅、チオシアン銅などの 1 価銅化合物やポリピロールなどの導電性高分子を用いることができ、なかでもヨウ化銅が好ましい。この p 型半導体からなる固体のホール輸送層やゲル化した電解質を用いたものでは、電解液の漏液の恐れがない。

20

【0051】

このような光電変換素子 30 にあっては、透明基材 21 上に不動態化金属の膜からなるグリッド 23 が設けられ、このグリッド 23 と透明基材 21 の表面を第 1 の透明導電膜としての ITO 膜 23 で被覆し、さらにこの ITO 膜 23 上に第 2 の透明導電膜としての FTO 膜 24 を設けた透明電極用基材 30 を備えているので、導電性が高く、しかも透明性も高いものとなる。また、グリッド 23 が不動態化金属からなるので、その表面には緻密な絶縁性の酸化物被膜が自動的に形成され、この酸化物被膜がバリアー層として機能し、漏れ電流が生じることを防止する。さらに、グリッド 23 が ITO 膜 23 と FTO 膜 24 に

30

より覆われるので、グリッド 22 が電解液に侵食されることを防止できる。また、グリッド 22 に形成される酸化物被膜は極めて緻密であるので、この被膜にピンホールが発生することはほとんどなく、ピンホールに起因する漏れ電流の恐れもない。さらに、特別のバリアー層をグリッド 22 上に形成する必要がなくなり、作業性が高いものとなり、コスト的にも有利となる。

【0052】

【実施例】

(実施例)

厚さ 2 mm のソーダガラス板 (透明基材) 上に、図 5 (a) ~ (d) 及び図 6 (e) ~ (f) に示す手順で Ni 膜から成るグリッドを形成した。グリッドの線の厚さは、5 μ m、線の幅は、40 μ m、開口部の大きさは、縦 860 μ m、横 5000 μ m の長方形で、開口率は 95% とした。

40

【0053】

次に、このグリッド形成済基材に SPD 法により第 1 の透明導電膜である ITO 膜と第 2 の透明導電膜である FTO 膜を順に成膜した。

ITO 膜用原料化合物溶液：塩化インジウム (III) 四水和物 5.58 g と塩化スズ (II) 二水和物 0.23 g とをエタノール 100 ml に溶解して、ITO 膜用原料化合物溶液とした。

FTO 膜用原料化合物溶液：塩化スズ (IV) 五水和物 0.701 g をエタノール 10 ml に溶解し、これにフッ化アンモニウム 0.592 g の飽和水溶液を加え、この混合物を

50

超音波洗浄機に約20分間かけ、完全に溶解して、FTO膜用原料化合物溶液とした。

【0054】

前記グリッド形成済基材を反応器内に置き、ヒータで加熱した。ヒータの加熱温度が450になったところで、ITO膜用原料化合物溶液を、口径0.3mmのノズルから圧力0.06MPaで、ガラス板までの距離を400mmとして、25分間噴霧した。このITO膜用原料化合物溶液の噴霧後、2分(この間ガラス基板表面にエタノールを噴霧し続け、基板表面温度の上昇を抑えるようにした。)経過し、ヒータの加熱温度が530になった時に、FTO膜用原料化合物溶液を同様の条件で2分30秒間噴霧した。これにより、グリッド形成済基材上に、厚さ530nmのITO膜と厚さ170nmのFTO膜とが形成され、本発明による透明電極用基材が得られた。

10

【0055】

次に、この透明電極用基材を用い、色素増感太陽電池(光電変換素子)を作製した。まず、この透明電極用基材のFTO膜上に酸化物半導体多孔質膜を形成した。この酸化物半導体多孔質膜の形成は、粒径約20nmの酸化チタン微粒子をアセチルニトリルに分散してペーストとし、これを前記グリッド上にバーコード法により厚さ15μmに塗布し、乾燥後400で1時間加熱焼成して行った。

焼成後の酸化物半導体多孔質膜にルテニウム色素を担持した。

【0056】

対極として、厚さ2mmのガラス板に厚さ5μmのFTOを設けた透明導電ガラスを用意し、前記透明電極用基材と対極とを貼り合わせ、その間隙にヨウ素/ヨウ化物の電解液を充填して電解質層とし、色素増感太陽電池(光電変換素子)を作製した。得られた太陽電池の平面寸法は、100mm×100mmとした。

20

【0057】

この実施例の太陽電池について、人工太陽光(AM1.5)を照射し、電流-電圧特性を測定し、その光電変換効率を求めた。その結果を図8に示す(図8中の「実施例」の曲線参照)。この実施例の太陽電池の光電変換効率は4.3%であった。

【0058】

(比較例1)

ガラス板上にFTO膜が成膜された市販の透明導電ガラスを透明電極用基材の代わりに用い、それ以外は実施例と同様に太陽電池を作製し、光電変換効率を求めた。その結果を図8に示す(図8中の「比較例1」の曲線参照)。この比較例1の太陽電池の光電変換効率は0.3%であった。

30

【0059】

(比較例2)

ガラス板上に、グリッドを形成せずに、ITO膜とFTO膜を実施例と同様の条件で成膜し、透明電極用基材を作製した。この透明電極用基材を用い、それ以外は実施例と同様に色素増感太陽電池を作製し、光電変換効率を求めた。その結果を図8に示す(図8中の「比較例2」の曲線参照)。この比較例2の太陽電池の光電変換効率は3.0%であった。

【0060】

(比較例3)

ガラス板状に、実施例と同様にグリッドを形成し、ITO膜とFTO膜を成膜せずに透明電極用基材を作製した。この透明電極用基材を用い、それ以外は実施例と同様に色素増感太陽電池を作製し、光電変換効率を求めた。その結果を図8に示す(図8中の「比較例3」の曲線参照)。この比較例3の太陽電池の光電変換効率は3.0%であった。

40

【0061】

(参考例)

比較例1と同じ構成であるが、寸法を5×5mmとしたミニサイズの太陽電池を作製した。この光電変換効率は5.7%であった。

【0062】

図8の結果から、実施例の太陽電池は、透明基材上にNi膜からなるグリッドが設けられ

50

、このグリッドと透明基材の表面をITO膜で被覆し、さらにFTO膜を設けた本発明に係る透明電極用基材を用いたことによって、グリッドを持たない比較例1, 2の太陽電池及びグリッドを有するがITO膜とFTO膜を持たない比較例3の太陽電池と比べ、光電変換効率を向上できた。

【0063】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の透明電極用基材は、透明基材上に不動態化金属の膜からなるグリッドが設けられ、このグリッドと透明基材の表面が第1の透明導電膜で被覆され、更にその上に第2の透明導電膜が形成された構成なので、透明電極用基材としての電気伝導度が高いものとなる。

10

また、不動態化金属からグリッドを構成したので、このグリッドの表面に絶縁性の緻密な酸化物被膜が形成され、この酸化物被膜がバリアー層として機能し、この透明電極用基材を光電変換素子や色素増感太陽電池に組み込んだ際に、グリッドから電解液に向けて流れる漏れ電流が阻止されるので、光電変換効率の高い光電変換素子や色素増感太陽電池を得ることができる。

さらに、グリッドの表面に絶縁性の緻密な酸化物被膜が形成されるとともに、このグリッドを第1、第2の透明導電膜層で覆っているので、電解液によりグリッドが浸食されることがなく、耐久性を向上できる。

また、本発明の光電変換素子及び色素増感太陽電池は、前記透明電極基材を用いたものなので、第2の透明導電膜上に酸化物半導体多孔質膜を焼成して形成する際、高温に加熱されても透明電極基材の劣化がなく、電気抵抗値が低いものに保たれ、これにより光電変換効率の高い高性能の光電変換素子及び色素増感太陽電池が得られる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の光電変換素子用導電性ガラスの一例を示す断面図である。

【図2】グリッドの平面形状の一例を示す平面図である。

【図3】グリッドの平面形状の他の例を示す平面図である。

【図4】本発明の透明電極用基材の一例を示す断面図である。

【図5】本発明の透明電極用基材の製造方法を説明するための断面図である。

【図6】図5の製造方法の続きを説明するための断面図である。

【図7】本発明の光電変換素子の一例を示す断面図である。

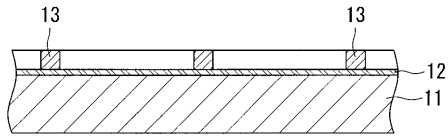
30

【図8】本発明に係る実施例の結果を示すグラフである。

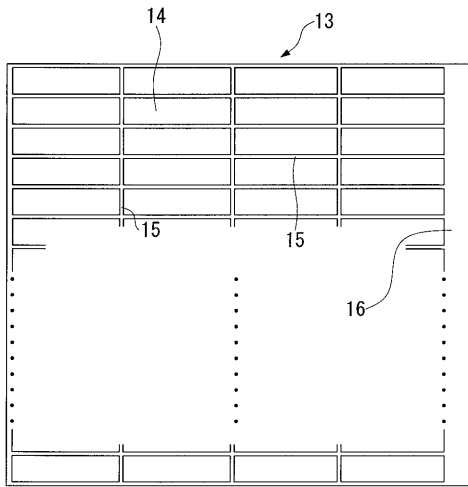
【符号の説明】

11...ガラス板、12...透明導電膜、13...グリッド、14...開口部、15...線、16...集電極、20...透明電極用基材、21...透明基材、22...グリッド、23...ITO膜(第1の透明導電膜)、24...FTO膜(第2の透明導電膜)、25...Cr膜、26...レジスト、27...凹部、30...光電変換素子、31...酸化物半導体多孔質膜、32...電解質層、33...対極、33a...金属箔積層フィルム、33b...導電薄膜。

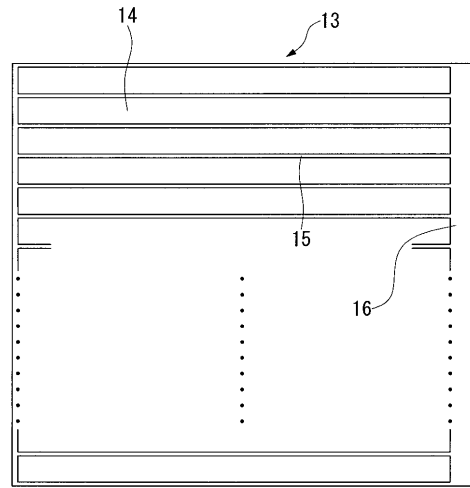
【図 1】



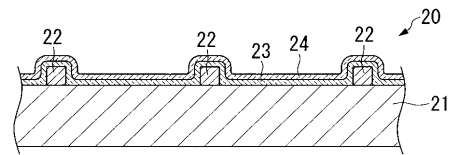
【図 2】



【図 3】

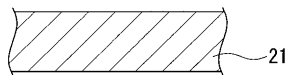


【図 4】

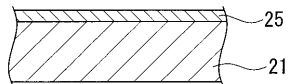


【図 5】

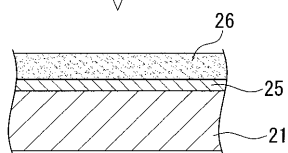
(a)



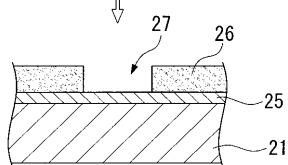
(b)



(c)

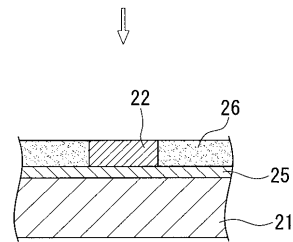


(d)

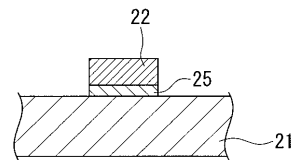


【図 6】

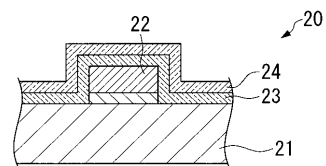
(e)



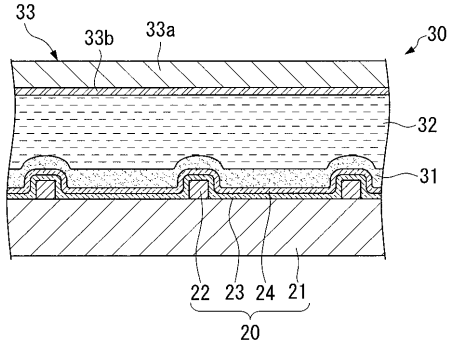
(f)



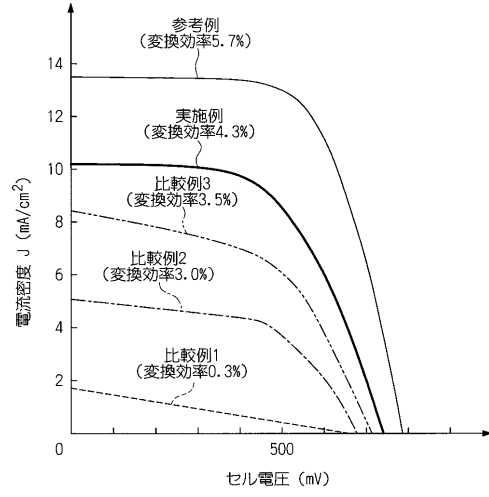
(g)



【図7】



【図8】



フロントページの続き

- (72)発明者 川島 卓也
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内
- (72)発明者 松井 浩志
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内
- (72)発明者 田辺 信夫
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内

審査官 井上 雅博

- (56)参考文献 特開2003-203683(JP,A)
特開2000-040693(JP,A)
特開2000-031270(JP,A)
特開昭61-116883(JP,A)
特開2003-203682(JP,A)
国際公開第03/081609(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 14/00
H01L 31/04