

(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2006-196330

(P2006-196330A)

(43) 公開日 平成18年7月27日(2006.7.27)

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

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-7218 (P2005-7218)  
 (22) 出願日 平成17年1月14日 (2005.1.14)

(71) 出願人 000183303  
 住友金属鉱山株式会社  
 東京都港区新橋5丁目11番3号  
 (74) 代理人 100095223  
 弁理士 上田 章三  
 (72) 発明者 高塚 裕二  
 千葉県市川市中国分3丁目18番5号 住  
 友金属鉱山株式会社市川研究所内  
 Fターム(参考) 5F051 AA14 GA03 GA06  
 5H032 AA06 AS16 BB05 CC16 EE01  
 EE08 EE16 EE20 HH01

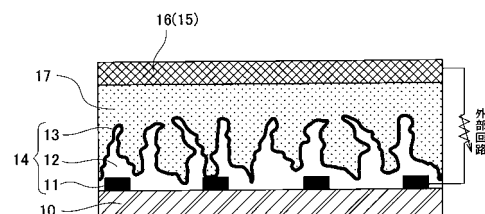
(54) 【発明の名称】 色素増感型太陽電池用電極

## (57) 【要約】

【課題】 基板上に形成された金属膜がヨウ素イオンで腐食あるいは溶解せずしかも基板との密着性も良好な色素増感型太陽電池用電極を提供する。

【解決手段】 基板10上に設けられた金属製グリッド11とこの上に設けられた多孔質半導体膜12とこの半導体膜に担持された色素13とで構成される光電極14と、光電極に対向して配置された基板上の光電極側に設けられた金属膜16により構成される金属電極15と、光電極と金属電極との間に封入されたヨウ素系電解質層17とを具備する色素増感型太陽電池の電極であって、金属製グリッド11が、気相成膜法により形成された化学式 $A_1 - x B_x$  (但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは0.05以上0.30以下である)で表される合金により構成されていることを特徴とする。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に設けられた網状構造を有する金属膜と、この金属膜上に設けられた多孔質半導体膜と、この多孔質半導体膜に担持された色素とで構成される光電極と、

上記光電極に対向して配置された基板上的光電極側に設けられた金属膜により構成される金属電極と、

上記光電極と金属電極との間に封入されたヨウ素系電解質層とを具備する色素増感型太陽電池の電極において、

光電極の網状構造を有する金属膜が、気相成膜法により形成された化学式  $A_{1-x}B_x$  (但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは0.05以上0.30以下である) で表される合金により構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。 10

## 【請求項 2】

上記金属電極の金属膜が、気相成膜法により形成された化学式  $A_{1-x}B_x$  (但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは0.05以上0.30以下である) で表される合金により構成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の色素増感型太陽電池用電極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

20

## 【0001】

本発明は色素増感型太陽電池に係り、特に、色素増感型太陽電池における電極の改良に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

色素増感型太陽電池はスイスのグレッツェル等が開発したもので、光電変換効率が高く、製造コストが安い等の利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている(非特許文献1参照)。

## 【0003】

図1は、色素増感型太陽電池の一例を示すものである。ガラスや有機樹脂等から成る基板(図示せず)の一面には透明導電膜1が形成されている。また、この透明導電膜1上には酸化チタン等の酸化物半導体微粒子から成る多孔質半導体膜2が形成され、その上に有機色素3が担持されて光電極4を構成している。 30

## 【0004】

他方、上記光電極4の対極となる金属電極5は、光電極4に対向して配置された基板(図示せず)上の光電極4側に設けられた金属膜6にて構成されており、上記光電極4と金属電極5との間にはヨウ素/ヨウ素イオン等のレドックス対を含む非水溶液から成る電解液が封入されてヨウ素系電解質層7を構成している。

## 【0005】

そして、この色素増感型太陽電池においては、太陽光等の光が光電極4の透明導電膜1側から入射されると、透明導電膜1と金属電極5との間に起電力が生じる。 40

## 【0006】

尚、この色素増感型太陽電池において、 $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 等の酸化物半導体微粒子で構成される多孔質半導体膜2は、光増感用の有機色素3の担持量を高めるために多孔質となっており、上記酸化物半導体微粒子が分散された分散液を塗布し、焼成する方法によって作製されている。

## 【0007】

ここで、有機色素で増感された酸化物半導体が適用された色素増感型太陽電池として、従来、金属酸化物半導体の表面に遷移金属錯体等の分光増感色素層を有するもの(特許文献1参照)、金属イオンでドーブした酸化チタン半導体層の表面に遷移金属錯体等の分光 50

増感色素層を有するもの（特許文献2参照）等が知られている。

【0008】

また、上記金属電極5の金属膜6として、特許文献3に、金、銀、プラチナ等の貴金属、ニッケル、アルミニウム、鉄、亜鉛等の一般金属、更に、銀とプラチナの合金、金と銀合金や銀/プラチナ積層膜または金/銀積層膜等が挙げられ、また、金属膜の成膜方法として気相成膜法、特に、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法またはプラズマCVD法等が挙げられている。

【0009】

ところで、従来の色素増感型太陽電池において、図示外の基板とこの上に形成される透明導電膜1は、通常、耐熱ガラス板（基板）と、この表面に蒸着、スパッタ、熱分解法等の薄膜形成方法により予め形成されたインジウムドープ酸化錫（ITO）あるいはフッ素ドープ酸化錫（FTO）とで構成される市販の透明導電ガラスが利用されている。

【0010】

しかしながら、上記透明導電ガラスは材料コスト並びに加工コストが高価で、かつ、透明導電膜1を構成する上記ITO、FTOの比抵抗が $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、銀、銅等の金属における比抵抗の約100倍の値を有することから透明導電膜1の抵抗値が高い欠点があり、太陽電池における光電変換効率が悪くなる一因となっていた。

【0011】

そこで、この問題を解決する方法として、特許文献4においては、ITO、FTOの透明導電膜に代えて、アルミニウム、ニッケル、白金、クロム、金、銀、銅、鉄、チタン、タンタル、ルテニウム等から選択された網状構造を有する金属膜（網状導電性体）を適用する方法が提案され、また、特許文献5では、金、銀、白金、パラジウム、銅、チタンのいずれからなる網状構造を有する金属膜（金属製グリッド）を適用する方法が提案されている。

【0012】

また、特許文献6では、上記網状構造を有する金属膜（グリッド電極）を、Pd、Pt、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W、Pbからなる金属コロイドを用い、インクジェット方式等により透明導電膜上に形成する方法が提案されている。

【特許文献1】特開平1-220380号公報

【特許文献2】特表平5-504023号公報

【特許文献3】特開2003-123857号公報

【特許文献4】特開2001-283945号公報

【特許文献5】特開2003-123855号公報

【特許文献6】特開2003-297158号公報

【非特許文献1】O' Regan, Brian、Graetzel, Michael 著 Nature (London, United Kingdom) VOL. 353 (1991年)、Nature Publishing Group 発行、738頁

【非特許文献2】ジャーナル・フィジカルケミストリー (J Phys. Chem. ), 第94巻, 8720頁 (1990年)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

ところで、上記網状構造を有する金属膜を貴金属（Pt、Pd、Ru）以外の金属材料を用いて形成した場合、上記多孔質半導体膜2を介して作用するヨウ素系電解質により網状構造を有する金属膜が腐食され易く、特許文献4～6に挙げられた金属材料として貴金属（Pt、Pd、Ru）以外は現実的に使用できない問題があった。

【0014】

また、基板材料であるガラス表面に上記貴金属（Pt、Pd、Ru）をスパッタリング法等により形成した場合、貴金属と基板との密着性が悪いため、金属膜の網状パターンが所望通りに成形できずかつ上記金属膜が剥離し易い問題も存在した。尚、特許文献5には

10

20

30

40

50

、網状パターンを予め成形したチタン等の金属箔を用いる方法も開示されているが、上記金属箔上に $TiO_2$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 等の酸化物半導体をロールコート等を用いて塗布し、これを焼結処理することは現実には難しく、また、焼結温度が $300 \sim 800$ と高いことから接着剤の選定も現実には難しい問題があった。

【0015】

更に、金属電極5においても、上記金属膜6が、構造上、ヨウ素系電解質層7に接触することから、金属膜6を白金（プラチナ）以外の金属で構成した場合、その金属膜6はヨウ素系電解質層7のヨウ素イオンで溶解してしまうため、特許文献3に挙げられた金属膜材料として白金以外は現実的に使用できない問題があり、かつ、形成された金属膜が基板から剥離し易い問題が存在した。

10

【0016】

本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、ガラスや有機樹脂から成る基板上に形成された金属膜がヨウ素イオンにより腐食あるいは溶解せず、しかも基板との密着性も良好な色素増感型太陽電池用電極を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0017】

そこで、このような課題を解決するため本発明者が鋭意研究を行ったところ、光電極あるいは金属電極の金属膜として、気相成膜法により形成された化学式 $A_{1-x}B_x$ （但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは $0.05$ 以上 $0.30$ 以下である）で表される合金を適用した場合、その金属膜がヨウ素イオンに腐食あるいは溶解され難く、しかも、基板との密着性も良好であることを見出すに至った。本発明はこのような技術的発見に基づき完成されている。

20

【0018】

すなわち、請求項1に係る発明は、

基板上に設けられた網状構造を有する金属膜と、この金属膜上に設けられた多孔質半導体膜と、この多孔質半導体膜に担持された色素とで構成される光電極と、

上記光電極に対向して配置された基板上の光電極側に設けられた金属膜により構成される金属電極と、

上記光電極と金属電極との間に封入されたヨウ素系電解質層とを具備する色素増感型太陽電池の電極を前提とし、

30

光電極の網状構造を有する金属膜が、気相成膜法により形成された化学式 $A_{1-x}B_x$ （但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは $0.05$ 以上 $0.30$ 以下である）で表される合金により構成されていることを特徴とし、

また、請求項2に係る発明は、

請求項1記載の発明に係る色素増感型太陽電池用電極を前提とし、

上記金属電極の金属膜が、気相成膜法により形成された化学式 $A_{1-x}B_x$ （但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは $0.05$ 以上 $0.30$ 以下である）で表される合金により構成されていることを特徴とするものである。

40

【発明の効果】

【0019】

請求項1記載の発明に係る色素増感型太陽電池用電極によれば、

ガラスや有機樹脂から成る基板上に形成される網状構造を有する金属膜が、気相成膜法により形成された化学式 $A_{1-x}B_x$ （但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは $0.05$ 以上 $0.30$ 以下である）で表される合金により構成されているため、上記金属膜が色素増感型太陽電池における多孔質半導体膜を介しヨウ素系電解質に接触しても、そのヨウ素イオンにより腐食され難く、しかも、上記基板から剥がれ難い効果を有して

50

いる。

【0020】

また、請求項2記載の発明に係る色素増感型太陽電池用電極によれば、

光電極に対向して配置される金属電極の金属膜が、気相成膜法により形成された化学式  $A_{1-x}B_x$ （但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは0.05以上0.30以下である）で表される合金により構成されているため、上記金属膜が色素増感型太陽電池におけるヨウ素系電解質に接触しても、そのヨウ素イオンにより溶解され難く、しかも、上記基板から剥がれ難い効果を有している。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0021】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0022】

尚、図2はこの実施の形態に係る色素増感型太陽電池の概略構成を示す説明図、また、図3はこの色素増感型太陽電池に組み込まれている網状構造を有する金属膜の概略平面図である。

【0023】

まず、この色素増感型太陽電池は、図2に示すようにガラスや有機樹脂から成る基板10上に設けられた網状構造を有する金属膜（以下、金属製グリッドと称する）11とこの金属製グリッド11上に設けられた多孔質半導体膜12とこの多孔質半導体膜12に担持された有機色素13とで構成される光電極14と、この光電極14に対向して配置された基板（図示せず）上の光電極14側に設けられた金属膜16により構成される金属電極15と、上記光電極14と金属電極15との間に封入されたヨウ素系電解質層17とでその主要部が構成されている。

20

【0024】

上記金属製グリッド（網状構造を有する金属膜）11は、厚さ0.1 $\mu$ m～5.0 $\mu$ mの以下に述べる合金膜により形成され、図3に示すように格子形状（グリッド状）を有する導電体部22と複数の矩形状開口部21とで構成されている。そして、上記合金膜は、Ru若しくはIrに、Ti、HfあるいはTaから選択される少なくとも一つの元素を5mol%以上、30mol%以下含ませた合金が適用される。Ti、HfあるいはTaから選択される少なくとも一つの元素の濃度を5mol%以上にすることで基板との密着力を増加させることが可能となる。但し、Ti、HfあるいはTaから選択される少なくとも一つの元素の濃度が30mol%を超えた場合、形成された金属膜がヨウ素系電解質のヨウ素イオンにより腐食され易くなるので好ましくない。Ti、HfあるいはTaから選択される少なくとも一つの元素の特に好ましい濃度は、9mol%以上、20mol%以下である。尚、この合金膜は、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法、プラズマCVD法等の気相成膜法により形成することができる。また、上記開口部21の金属製グリッド11全体に占める割合は、金属製グリッド11全面積の60～95%、好ましくは80%～95%であり、導電膜としての抵抗値等の特性を勘案して決定される。また、金属製グリッド11における格子の間隔は任意であり、開口部21の形状によって、例えば、10 $\mu$ m～500 $\mu$ m程度に設定される。

30

40

【0025】

また、上記金属製グリッド11を形成する方法は任意であり、例えば、ガラスや有機樹脂から成る基板上にフォトレジストを塗り、マスクを介してパターン露光すると共に、フォトレジストの金属製グリッド11パターンに対応する部位をエッチングにより除去し、次いで、例えばスパッタリングにより上記合金膜を一様に成膜した後、リフトオフ法によりフォトレジストを除去して金属製グリッド11を形成する方法が挙げられる。あるいは、上記基板上に合金膜を一様に成膜し、次いで、この合金膜上にフォトレジストを塗りかつマスクを介してパターン露光した後、レジストのポジ部を溶解して取り除き、露出する合金膜をエッチングにより除去して金属製グリッド11を形成する方法でもよい。

50

## 【0026】

次に、光電極14の一部を構成する上記多孔質半導体膜12の材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル等が用いられ、この半導体膜12は多孔質として形成することが必要である。このような多孔質半導体膜を表面に有する半導体膜は、例えば非特許文献2に記載されている方法を参考にして得られる。すなわち、2-プロパノールと脱イオン水と硝酸との混合物中にチタンテトライソプロポキシドを溶かし、加水分解して安定な酸化チタンコロイド溶液（粒子径約8nm）を調製し、この溶液を、TiO<sub>2</sub>微粉末（日本エアロジル社製、商品名「P-25」）およびポリエチレングリコールと混合し、この混合物を半導体膜上にスピンコーティングした後、500℃以上で焼成することにより製造することができる。

10

## 【0027】

また、上記多孔質半導体膜12には光増感用の有機色素13が担持される。この色素には、ピペリジン構造、ターピリジン構造等の配位子を含むルテニウム錯体、ポルフィリン、フタロシアニン等の金属錯体、エオシン、ローダミン、メロシアニン等の有機色素等が用いられ、用途、多孔質半導体膜12の種類等に応じて適宜選択することができる。

## 【0028】

他方、光電極14の対極となる金属電極15における上記金属膜16の材料としては、従来と同様、白金（Pt）膜で構成してもよいが、基板との密着性などを考慮した場合、上記金属製グリッド11の構成材料である化学式A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>（但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは0.05以上0.30以下である）で表される合金膜の適用が好ましい。

20

## 【0029】

また、本発明において光電極4の一部を構成する上記多孔質半導体膜12の厚さは、5～30μm、好ましくは10～15μmの範囲に設定され、その微粒子サイズは0.01～0.06μm、好ましくは0.01～0.03μmの範囲に設定される。また、金属電極15における上記金属膜16の厚さについては、0.10～0.30μm、好ましくは0.15～0.25μmの範囲に設定される。

## 【0030】

次に、上記光電極14と金属電極15との間に封入（介挿）されるヨウ素系電解質層17の厚さについては、絶縁性を保持できるのであれば可能な限り薄いことが望ましい。このヨウ素系電解質としては、従来、色素増感型太陽電池のヨウ素系電解質として使用されていたものの中から適宜選択して用いることができる。このようなものとしては、例えば、上述したグレッセル等のルテニウムピペリジンカルボン酸色素を用いた色素増感型太陽電池で用いられているヨウ素系電解質、すなわち、ヨウ素とヨウ化カリウムを、プロピレンカーボネート25質量%と炭酸エチレン75質量%との混合物からなる媒質に溶解させたものが挙げられる。

30

## 【0031】

そして、上記金属製グリッド11と金属電極15が、気相成膜法により形成された化学式A<sub>1-x</sub>B<sub>x</sub>（但し、AはRu若しくはIrから選択されるいずれかの元素、BはTa、Ti、Hfから選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、xは0.05以上0.30以下である）で表される合金膜で構成され、かつ、上記光電極14の多孔質半導体膜12、有機色素13およびヨウ素系電解質層17がそれぞれ上述した従来の材料で構成された色素増感型太陽電池は、図2に示すように光電極14の金属製グリッド11と金属電極15間を導線で接続して電流回路を形成させ、光電極14側から420nmの白色光を照射すると6.6%以上の高い光電変換効率で発電することができる。

40

## 【0032】

この光電変換効率は、各膜の厚さ、多孔質半導体膜の状態、有機色素の吸着量、ヨウ素系電解質の種類等に左右されるので、これらの最適条件を選ぶことにより更に向上させることができる。

50

## 【 0 0 3 3 】

尚、この色素増感型太陽電池においては、金属製グリッド 1 1 が気相成膜法により形成された化学式  $A_{1-x}B_x$  (但し、A は R u 若しくは I r から選択されるいずれかの元素、B は T a、T i、H f から選択される少なくとも一つの元素を示し、かつ、x は 0 . 0 5 以上 0 . 3 0 以下である) で表される合金により構成されているため、上記金属製グリッド電極 1 1 が多孔質半導体膜 1 2 を介してヨウ素系電解質層 1 7 に接触しても、そのヨウ素イオンにより腐食され難くしかも上記基板から剥がれ難いことから、長期に亘って高い光電変換効率を維持しながら発電させることが可能となる。

## 【 0 0 3 4 】

次に、色素増感型太陽電池の光電極に組み込まれる金属製グリッド形成用の金属膜について実施例により具体的に説明する。 10

## 【実施例 1】

## 【 0 0 3 5 】

スライドガラス (MATUNAMI GLASS 社製 S 1 1 1 2) から成る基板上に、スパッタ装置 (芝浦社製 C F S - 8 E P - 5 5) を用いて R u - T a 合金から成る厚さ 2 0 0 n m の金属膜を成膜し、色素増感型太陽電池の光電極に組み込まれる金属製グリッド形成用の実施例 1 に係る金属膜を製造した。

## 【 0 0 3 6 】

尚、金属膜の組成を変えるため、直径 5 インチの R u ターゲット上に 3 m m 角の T a チップを、0 枚、2 枚、4 枚、6 枚、8 枚、1 2 枚置いて、A r ガス圧 0 . 8 P a、ターゲット - 基板間距離 1 0 0 m m、2 0 0 W の条件で静止対向させて厚さ 2 0 0 n m の金属膜をそれぞれ成膜した。 20

## 【 0 0 3 7 】

得られた各金属膜の組成を、X 線マイクロアナライザー (E P M A : Electron Probe Micro-Analyzer) で分析した。

## 【 0 0 3 8 】

その結果、T a チップが 0 枚のとき、T a が 0 a t % の R u 膜、T a チップが 2 枚のとき、T a が 4 . 2 a t % の R u - T a 合金膜、T a チップが 4 枚のとき、T a が 8 . 8 a t % の R u - T a 合金膜、T a チップが 6 枚のとき、T a が 1 4 . 5 a t % の R u - T a 合金膜、T a チップが 8 枚のとき、T a が 1 9 . 3 a t % の R u - T a 合金膜、T a チップが 1 2 枚のとき、T a が 3 1 . 9 a t % の R u - T a 合金膜であることが確認された。 30

## 【 0 0 3 9 】

この結果を以下の表 1 に示す。

## 【実施例 2】

## 【 0 0 4 0 】

R u - T a 合金に代えて R u - T i 合金とした以外、実施例 1 と同様にして金属製グリッド形成用の実施例 2 に係る金属膜を製造した。

## 【 0 0 4 1 】

尚、R u ターゲット上に 3 m m 角の T i チップを、0 枚、2 枚、4 枚、6 枚、8 枚、1 2 枚置き、実施例 1 と同一の条件でそれぞれ成膜させ、かつ、X 線マイクロアナライザーで分析した各 R u - T i 合金膜の組成も表 1 に示す。 40

## 【実施例 3】

## 【 0 0 4 2 】

R u - T a 合金に代えて R u - H f 合金とした以外、実施例 1 と同様にして金属製グリッド形成用の実施例 3 に係る金属膜を製造した。

## 【 0 0 4 3 】

尚、R u ターゲット上に 3 m m 角の H f チップを、0 枚、2 枚、4 枚、6 枚、8 枚、1 2 枚置き、実施例 1 と同一の条件でそれぞれ成膜させ、かつ、X 線マイクロアナライザーで分析した各 R u - H f 合金膜の組成も表 1 に示す。

## 【実施例 4】

## 【0044】

Ru-Ta合金に代えてIr-Ta合金とした以外、実施例1と同様にして金属製グリッド形成用の実施例4に係る金属膜を製造した。

## 【0045】

尚、Irターゲット上に3mm角のTaチップを、0枚、2枚、4枚、6枚、8枚、12枚置き、実施例1と同一の条件でそれぞれ成膜させ、かつ、X線マイクロアナライザーで分析した各Ir-Ta合金膜の組成も表1に示す。

## 【実施例5】

## 【0046】

Ru-Ta合金に代えてIr-Ti合金とした以外、実施例1と同様にして金属製グリッド形成用の実施例5に係る金属膜を製造した。 10

## 【0047】

尚、Irターゲット上に3mm角のTiチップを、0枚、2枚、4枚、6枚、8枚、12枚置き、実施例1と同一の条件でそれぞれ成膜させ、かつ、X線マイクロアナライザーで分析した各Ir-Ti合金膜の組成も表1に示す。

## 【実施例6】

## 【0048】

Ru-Ta合金に代えてIr-Hf合金とした以外、実施例1と同様にして金属製グリッド形成用の実施例6に係る金属膜を製造した。

## 【0049】

尚、Irターゲット上に3mm角のHfチップを、0枚、2枚、4枚、6枚、8枚、12枚置き、実施例1と同一の条件でそれぞれ成膜させ、かつ、X線マイクロアナライザーで分析した各Ir-Hf合金膜の組成も表1に示す。 20

## 【実施例7】

## 【0050】

無アルカリガラス(コーニング7059)から成る50mm角の基板上に、スピンコーター(初速:500rpm×3sec、本速:5500rpm×20sec、slope:2sec)でポジ型レジスト(Shipley社製S1818)を均一に塗布し、レジスト層を形成した。

## 【0051】

この基板を110℃で1分間加熱し、次いでフォトリソマスク(クロムにより石英基板上に碁盤の目状に50μm間隔で45μm角の正方形を形成したマスク)を固定し、かつ、露光(25秒間)した後、現像液(Shipley社製MF-319)で30sec、純水で30sec間現像処理した。 30

## 【0052】

次に、現像処理されたレジスト層を表面に有する基板上に、スパッタ装置を用いて厚さ500nmのRu-Ta合金から成る金属膜を成膜した。尚、成膜条件は、直径5インチのRuターゲット上に3mm角のTaチップを4枚置き、Arガス圧0.8Pa、ターゲット-基板間距離100mm、200Wの条件で静止対向させて成膜した。

## 【0053】

この基板を、剥離剤(Shipley社製1165)により60℃で10秒間、アセトン(関東化学社製)、エタノール(和光純薬工業社製)の順で処理し、基板上のレジスト層を剥離して金属製グリッドを形成した。 40

## 【0054】

形成された金属製グリッド(網状構造を有する金属膜)を顕微鏡で観察したところ、所望するパターン通りの導電体部が形成されていた。

## 【0055】

## [比較例1]

白金(Pt)ターゲットを用い、実施例1と同一の条件でスパッタ成膜を行って厚さ200nmの白金(Pt)から成る金属膜を形成し、金属製グリッド形成用の比較例1に係 50

る金属膜を製造した。

【0056】

[比較例2]

Auターゲットを用い、実施例1と同一の条件でスパッタ成膜を行って厚さ200nmのAuから成る金属膜を形成し、金属製グリッド形成用の比較例2に係る金属膜を製造した。

【0057】

[比較例3]

Agターゲットを用い、実施例1と同一の条件でスパッタ成膜を行って厚さ200nmのAgから成る金属膜を形成し、金属製グリッド形成用の比較例3に係る金属膜を製造した。 10

【0058】

[比較例4]

Niターゲットを用い、実施例1と同一の条件でスパッタ成膜を行って厚さ200nmのNiから成る金属膜を形成し、金属製グリッド形成用の比較例4に係る金属膜を製造した。

【0059】

[比較例5]

Tiターゲットを用い、実施例1と同一の条件でスパッタ成膜を行って厚さ200nmのTiから成る金属膜を形成し、金属製グリッド形成用の比較例5に係る金属膜を製造した。 20

【0060】

[比較例6]

比較例4と同一の条件で厚さ180nmのNi膜を成膜し、かつ、このNi膜上に厚さ20nmの白金(Pt)のスパッタ成膜を行って、金属製グリッド形成用の比較例6に係る積層構造の金属膜を製造した。

【0061】

[比較例7]

比較例5と同一の条件で厚さ180nmのTi膜を成膜し、かつ、このTi膜上に厚さ20nmの白金(Pt)のスパッタ成膜を行って、金属製グリッド形成用の比較例7に係る積層構造の金属膜を製造した。 30

【0062】

[比較例8]

ターゲットを白金に変えた以外は実施例7と同様の方法で金属製グリッドを作成した。

【0063】

そして、形成された金属製グリッド(網状構造を有する金属膜)を顕微鏡で観察したところ、白金が部分的に基板から剥離しており、所望するパターン通りの導電体部は形成できなかった。

【0064】

「性能試験」

40

(1) 金属膜の耐腐食性試験

金属製グリッド形成用の実施例1~6と比較例1~7に係る金属膜の耐腐食性を試験した。

【0065】

耐腐食性を調べるための電解質組成は、アセトニトリルの溶媒に、ヨウ化リチウム、1, 2 - ジメチル - 3 - プロピルイミダゾリウムアイオダイド、ヨウ素およびt - ブチルピリジンを、それぞれの濃度が0.1モル/l、0.3モル/l、0.05モル/l、0.5モル/lとなるように溶解したものをを用いた。

【0066】

そして、実施例1~6と比較例1~7に係る金属製グリッド形成用の金属膜上に上記電 50

解質を各 1 c c 滴下し、室内に 1 0 0 0 時間放置して変化を観察した。この結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 7 】

評価結果で、変色がないもの ( A : 変化無し ) および薄く変色したもの ( B : 表面が薄く変色 ) を合格とし、変色したもの ( C : 変色 ) および穴が開いたもの ( D : 穴があいた ) は不合格とした。

( 2 ) 金属膜の密着性試験

金属製グリッド形成用の実施例 1 ~ 6 と比較例 1 ~ 7 に係る金属膜の密着性を J I S K 5 4 0 0 に準じた以下のセロテープ ( 登録商標 ) 剥離試験を行った。

【 0 0 6 8 】

すなわち、金属製グリッド形成用の実施例 1 ~ 6 と比較例 1 ~ 7 に係る金属膜について、カッターナイフを用いて 1 m m 角、1 0 × 1 0 個のマス目状にカットし、次いでセロテープ ( 登録商標 ) を用いて 1 0 × 1 0 個のマス目からいくつ剥離されるかを試験した。この結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 9 】

評価結果で、剥離したマス目が 1 0 個未満を合格とし、それ以上剥離したものを不合格とした。

【 0 0 7 0 】

「評価結果」

( 1 ) 金属膜の耐腐食性試験

表 2 において「 A 」 「 B 」 が付された実施例 1 ~ 6 に係る金属膜 ( 但し、 R u または I r ターゲット上に 3 m m 角の T a 、 T i 、 H f チップを 1 2 枚載せてスパッタ成膜した金属膜については不合格 ) は、ヨウ素系電解質に対する耐腐食性が良好であることが確認される。

【 0 0 7 1 】

すなわち、 R u または I r ターゲット上に 3 m m 角の T a 、 T i 、 H f チップを 0 枚、2 枚、4 枚、6 枚、8 枚載せてスパッタ成膜した金属膜 ( 合金中における T a 、 T i 、 H f の割合が 0 a t % ~ 1 9 . 9 a t % ) はヨウ素系電解質に対する耐腐食性が良好であり、 R u または I r ターゲット上に 3 m m 角の T a 、 T i 、 H f チップを 1 2 枚載せてスパッタ成膜した金属膜 ( 合金中における T a 、 T i 、 H f の割合が 3 0 a t % を超える ) は耐腐食性が不良であることが確認される。

【 0 0 7 2 】

他方、比較例に関しては、白金 ( P t ) が適用された比較例 1 を除き比較例 2 ~ 7 全て不合格であることも確認される。

( 2 ) 金属膜の密着性試験

表 3 において剥離したマス目が 1 0 個未満である実施例 1 ~ 6 に係る金属膜 ( 但し、 R u または I r ターゲット上に 3 m m 角の T a 、 T i 、 H f チップを 0 枚、2 枚載せてスパッタ成膜した金属膜については不合格 ) は、基板 ( スライドガラス ) に対する密着性が良好であることが確認される。

【 0 0 7 3 】

すなわち、 R u または I r ターゲット上に 3 m m 角の T a 、 T i 、 H f チップを 4 枚、6 枚、8 枚、1 2 枚載せてスパッタ成膜した金属膜 ( 合金中における T a 、 T i 、 H f の割合が 8 . 1 a t % ~ 3 2 . 2 a t % ) は基板 ( スライドガラス ) に対する密着性が良好であり、 R u または I r ターゲット上に 3 m m 角の T a 、 T i 、 H f チップを 0 枚、2 枚載せてスパッタ成膜した金属膜 ( 合金中における T a 、 T i 、 H f の割合が 4 . 5 a t % 以下 ) は基板 ( スライドガラス ) に対する密着性が不良であることが確認される。

【 0 0 7 4 】

他方、比較例に関しては、白金 ( P t ) と A u が適用された比較例 1 と比較例 2 を除き比較例 3 ~ 7 全て合格であることも確認される。

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

50

【表 1】

|       |       | 0 枚 | 2 枚  | 4 枚  | 6 枚    | 8 枚    | 1 2 枚  |
|-------|-------|-----|------|------|--------|--------|--------|
| 実施例 1 | Ru-Ta | 0   | 4. 2 | 8. 8 | 1 4. 5 | 1 9. 3 | 3 1. 9 |
| 実施例 2 | Ru-Ti | 0   | 4. 5 | 8. 9 | 1 4. 9 | 1 9. 7 | 3 2. 1 |
| 実施例 3 | Ru-Hf | 0   | 4. 3 | 8. 7 | 1 4. 8 | 1 9. 9 | 3 2. 2 |
| 実施例 4 | Ir-Ta | 0   | 3. 9 | 8. 1 | 1 3. 9 | 1 8. 7 | 3 1. 1 |
| 実施例 5 | Ir-Ti | 0   | 3. 7 | 8. 3 | 1 4. 2 | 1 9. 1 | 3 1. 5 |
| 実施例 6 | Ir-Hf | 0   | 3. 6 | 8. 5 | 1 4. 7 | 1 9. 0 | 3 1. 7 |

単位 at%

10

【 0 0 7 6 】

【表 2】

|       |       | 0 枚 | 2 枚 | 4 枚 | 6 枚 | 8 枚 | 1 2 枚 |
|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|
| 実施例 1 | Ru-Ta | A   | A   | A   | B   | B   | C     |
| 実施例 2 | Ru-Ti | A   | A   | A   | B   | B   | C     |
| 実施例 3 | Ru-Hf | A   | A   | A   | B   | B   | D     |
| 実施例 4 | Ir-Ta | A   | A   | A   | A   | B   | C     |
| 実施例 5 | Ir-Ti | A   | A   | A   | A   | B   | C     |
| 実施例 6 | Ir-Hf | A   | A   | A   | B   | B   | C     |
| 比較例 1 | Pt    | A   | —   | —   | —   | —   | —     |
| 比較例 2 | Au    | D   | —   | —   | —   | —   | —     |
| 比較例 3 | Ag    | D   | —   | —   | —   | —   | —     |
| 比較例 4 | Ni    | D   | —   | —   | —   | —   | —     |
| 比較例 5 | Ti    | D   | —   | —   | —   | —   | —     |
| 比較例 6 | Pt/Ni | D   | —   | —   | —   | —   | —     |
| 比較例 7 | Pt/Ti | C   | —   | —   | —   | —   | —     |

A : 変化無し、B : 表面が薄く変色、C : 変色、D : 穴があいた

20

30

【 0 0 7 7 】

【表 3】

|       |       | 0枚  | 2枚 | 4枚 | 6枚 | 8枚 | 12枚 |
|-------|-------|-----|----|----|----|----|-----|
| 実施例 1 | Ru-Ta | 100 | 91 | 2  | 0  | 0  | 0   |
| 実施例 2 | Ru-Ti | 100 | 90 | 1  | 0  | 0  | 0   |
| 実施例 3 | Ru-Hf | 100 | 95 | 3  | 0  | 0  | 0   |
| 実施例 4 | Ir-Ta | 100 | 97 | 5  | 0  | 0  | 0   |
| 実施例 5 | Ir-Ti | 100 | 96 | 7  | 0  | 0  | 0   |
| 実施例 6 | Ir-Hf | 100 | 95 | 7  | 0  | 0  | 0   |
| 比較例 1 | Pt    | 100 | —  | —  | —  | —  | —   |
| 比較例 2 | Au    | 100 | —  | —  | —  | —  | —   |
| 比較例 3 | Ag    | 5   | —  | —  | —  | —  | —   |
| 比較例 4 | Ni    | 0   | —  | —  | —  | —  | —   |
| 比較例 5 | Ti    | 0   | —  | —  | —  | —  | —   |
| 比較例 6 | Pt/Ni | 0   | —  | —  | —  | —  | —   |
| 比較例 7 | Pt/Ti | 0   | —  | —  | —  | —  | —   |

単位 剥離した数

10

20

## (3) 結果

金属膜の耐腐食性試験と金属膜の密着性試験の結果から比較例 1 ~ 7 に係る金属膜は全て不合格となることが確認される。

## 【0078】

他方、合金中における Ta、Ti、Hf の割合が 5 at% 以上、30 at% 以下である実施例 1 ~ 6 に係る金属膜は全て合格であることが確認される。

## 【0079】

「金属膜のパターン加工精度」

(1) Ru-Ta 合金から成る金属膜を適用した実施例 7 においては、金属製グリッド(網状構造を有する金属膜)のパターンが所望とするパターン通りに加工されていることが確認された。

30

(2) 一方、ヨウ素系電解質に対する耐腐食性が良好である白金(Pt)の金属膜を適用した比較例 8 においては、基板からの金属膜の部分剥離が生じて、所望とするパターン通りに金属製グリッドが形成されないことも確認された。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0080】

本発明に係る色素増感型太陽電池用電極は、その金属膜がヨウ素系電解質に接触してもヨウ素イオンにより腐食あるいは溶解され難く基板との密着性も良好なため、色素増感型太陽電池の電極として好適に利用される。

40

## 【図面の簡単な説明】

## 【0081】

【図 1】色素増感型太陽電池の概略の構成を示す説明図。

【図 2】実施の形態に係る色素増感型太陽電池の概略の構成を示す説明図。

【図 3】実施の形態に係る色素増感型太陽電池に組み込まれている網状構造を有する金属膜(金属製グリッド)の概略平面図。

## 【符号の説明】

## 【0082】

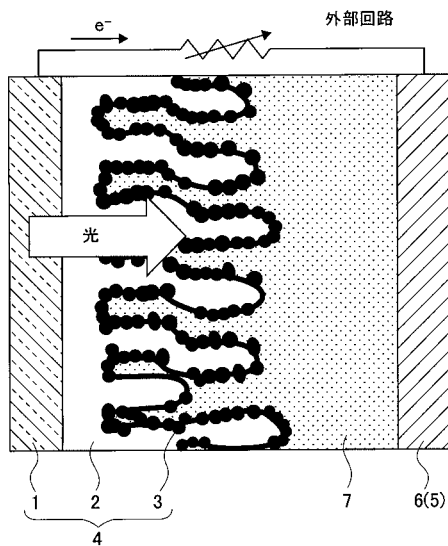
- 1 透明導電膜
- 2 多孔質半導体膜

50

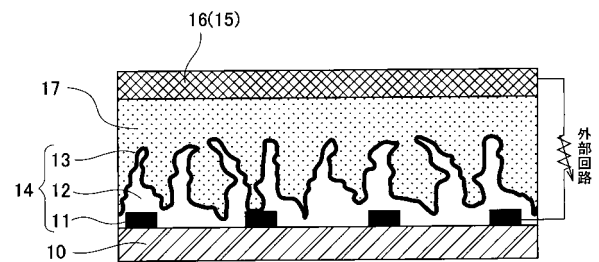
- 3 色素
- 4 光電極
- 5 金属電極
- 6 金属膜
- 7 ヨウ素系電解質層
- 10 基板
- 11 網状構造を有する金属膜（金属製グリッド）
- 12 多孔質半導体膜
- 13 色素
- 14 光電極
- 15 金属電極
- 16 金属膜
- 17 ヨウ素系電解質層
- 21 矩形状開口部
- 22 導電体部

10

【図1】



【図2】



【図3】

