

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年2月8日 (08.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/015342 A1

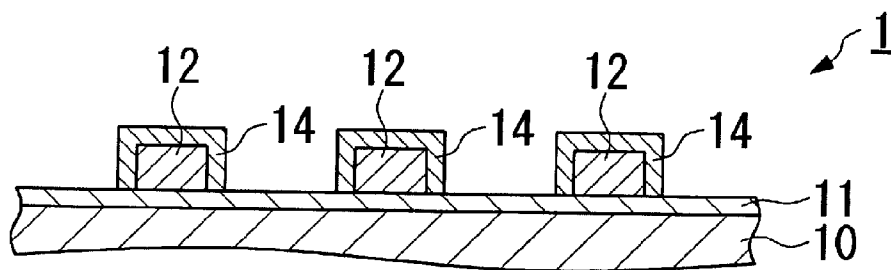
- (51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/312548
- (22) 国際出願日: 2006年6月22日 (22.06.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-223920 2005年8月2日 (02.08.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社フジクラ (FUJIKURA LTD.) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井 浩志 (MAT-SUI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 岡田 顕一 (OKADA, Kenichi) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo

- (JP). 江連 哲也 (EZURE, Tetsuya) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP). 田辺 信夫 (TANABE, Nobuo) [JP/JP]; 〒1358512 東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外 (SHIGA, Masatake et al.); 〒1048453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE SUBSTRATE AND PHOTOELECTRIC CONVERTER

(54) 発明の名称: 電極基板および光電変換素子



(57) Abstract: Disclosed is an electrode substrate (1) comprising, on a base (10), a transparent conductive layer (11), a metal wiring layer (12) formed on the transparent conductive layer (11), and an insulating layer (14) covering the metal wiring layer (12). This electrode substrate (1) is characterized in that the transparent conductive layer (11) has a thickness of 0.05-5 μm , and when the thermal expansion coefficient of the base (10) is α and the thermal expansion coefficient of the insulating layer (14) is β , it is satisfied $\alpha > \beta$. This electrode substrate (1) is decreased in the resistance, and enables to suppress deterioration in characteristics due to electric leakage from the metal wiring to the electrolyte solution or corrosion of the metal wiring layer. Also disclosed is a photoelectric converter using the electrode substrate (1) which is suitably applicable to solar cells.

(57) 要約: 基材10上に、透明導電層11と、透明導電層11上に設けられた金属配線層12と、金属配線層12を被覆する絶縁層14とを有し、基材10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β と定義すると、 $\alpha > \beta$ を満たし、透明導電層11の厚みが0.05~5 μm である電極基板1を提供する。本電極基板1は、電極基板1の抵抗の低下を図ることができる。更に、前記電極基板1を用いた、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる電極基板および太陽電池に好適に用いられる光電変換素子を提供可能である。



WO 2007/015342 A1



KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

電極基板および光電変換素子

技術分野

- [0001] 本発明は、色素増感太陽電池等の光電変換素子等に好適に用いられる電極基板に関するものであり、特に金属配線層と透明導電層とを有し、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる電極基板に関する。

本願は、2005年8月2日に日本に出願された特願2005-223920号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらにより開発されたものであり、光電変換効率が高く、製造コストが安い等の利点をもち、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている(例えば、特許文献1、非特許文献1参照)。
- [0003] 色素増感太陽電池は、電極基板上に酸化物半導体微粒子からなる光増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜を有する作用極と、この作用極に対向して設けられた対極と、作用極と対極との間に電解液が充填されることにより形成された電解質層とを備えている。

この種の色素増感太陽電池は、太陽光などの入射光を吸収した光増感色素により酸化物半導体微粒子が増感され、作用極と電解液中のレドックス対との間に起電力が生じることにより、光エネルギーを電力に変換する光電変換素子として機能する(例えば、特許文献1、非特許文献1など参照)。

特許文献1: 日本国特許出願公開公報 特開平01-220380号

非特許文献1: ミカエル・グレッツェル(M. Graetzel)ら、ネイチャー(Nature)誌、(英国)、1991年、第353号、p. 737

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 上述のような色素増感太陽電池で用いられる透明電極基板としては、スズ添加酸

化インジウム(ITO)やフッ素添加酸化スズ(FTO)などの透明導電膜を基板の表面に成膜したものが一般的である。しかしながら、ITOやFTOの比抵抗は、 $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度と、銀や金などの金属の比抵抗に比べて、約100倍もの値を示すことから、特に大面積のセルとした場合に、光電変換効率の低下を招く一因となる。

透明電極基板の抵抗を下げる手法として、透明導電膜(ITO, FTO等)の形成厚さを厚くすることが考えられるが、抵抗値が十分に下がるほどの厚さで膜形成すると、透明導電層による光吸収が大きくなってしまう。そのため、入射光の透過効率が著しく低下するので、やはり光電変換効率の低下が生じやすい。

[0005] この問題に対する解決策として、透明電極基板の表面に、開口率を著しく損なわない程度に金属配線を設けることにより、電極基板の抵抗の低下を図る検討がなされている(例えば、日本国特許出願公開公報、特開2003-203681号参照)。この場合、電解液による金属配線の腐食や、金属配線から電解液への漏電を防止するため、少なくとも金属配線の表面部分が、何らかの遮蔽層により保護されている必要がある。この遮蔽層は、回路基板を緻密に被覆でき、電解質層を構成する電解液などに対する耐薬品性に優れることが要求される。このような要求を満たす材質としては、絶縁樹脂やガラス等が挙げられるが、酸化物半導体多孔膜を形成する際などに、基板が熱履歴を経る場合があるため、絶縁樹脂よりも耐熱性に優れるガラスを用いることが望ましい。

[0006] しかしながら、ガラスからなる遮蔽層は、変形に弱く、遮蔽層を形成する際や遮蔽層形成後の熱処理に伴う体積変化により容易に亀裂を生じやすい。遮蔽層に生じた亀裂が金属配線に達すると、金属配線から電解液への漏電や、電解液による金属配線の腐食により、セルの機能が損なわれる虞がある。

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、電極基板の抵抗の低下を図ることができ、しかも、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる電極基板および太陽電池に好適に用いられる光電変換素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る電極基板は、基材上に、透明導電層と、前記透明導電層上に設けら

れた金属配線層と、前記金属配線層を被覆する絶縁層とを有し、前記基材の熱膨張率を α 、前記絶縁層の熱膨張率を β と定義すると、 $\alpha > \beta$ を満たしていることを特徴とする。

本発明に係る電極基板は、前記透明導電層の厚みが $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であることを特徴とする。

[0009] 本発明に係る電極基板は、前記絶縁層が、低融点ガラスからなることを特徴とする。

本発明に係る電極基板は、前記基材が、高歪点ガラスからなることを特徴とする。

[0010] 本発明に係る光電変換素子は、前記のいずれかの電極基板を有することを特徴とする。

[0011] 本発明に係る色素増感太陽電池は、前記の光電変換素子からなることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明の電極基板によれば、電極基板の低抵抗化を図ることができるとともに、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の電極基板の第1例を示す断面図である。

[図2]金属配線層の平面形状の一例を示す部分平面図である。

[図3]本発明の電極基板の第2例を示す断面図である。

[図4]本発明の光電変換素子の一実施形態例を示す断面図である。

[図5]図5Aは実験例2、実験例3の電極基板1の一部を拡大して示した金属配線層12の幅方向の断面図であり、図5Bは実験例5の電極基板1の一部を拡大して示した金属配線層12の幅方向の断面図である。

符号の説明

[0014] 1…電極基板、2…酸化物半導体多孔膜、3…作用極、4…対極、5…電荷移送層、6…光電変換素子、10…基材、11…透明導電層、12…金属配線層、13…遮蔽層、14…絶縁層、21…亀裂、31…腐食

発明を実施するための最良の形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。

図1は、本発明の電極基板1の一例を示す断面図である。図1に示す電極基板1は、基材10上に、透明導電層11と、この透明導電層11の上に形成された金属配線層12と、この金属配線層12の表面を被覆する絶縁層14とを備えたものであり、基板10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β と定義すると、 $\alpha > \beta$ を満たすものとされている。

[0016] 基材10の材料としては、熱膨張率が絶縁層14より大きく、光透過性を有するものであれば、特に限定されるものではないが、用途上、光透過性ができるだけ高いことが好ましい。具体例としては、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、高歪点ガラスを用いることができる。高歪点ガラスは、熱処理による変形が少なく、耐熱性に優れているため好ましい。ホウケイ酸ガラスとしては、例えば、熱膨張率が 72×10^{-7} のものを用いることができ、ソーダライムガラスとしては、例えば、熱膨張率が 86×10^{-7} のものを用いることができ、高歪点ガラスとしては、例えば、熱膨張率が 85×10^{-7} のものを用いることができる。

[0017] 透明導電層11は、基材10上に、金属配線層12の形成領域より広い領域に亘って形成されている。透明導電層11は、1層または複数層とすることができる。透明導電層11の材料としては、熱膨張率が絶縁層14より大きく、基材10より小さいものが望ましく、光透過率や導電性などを考慮して用途に応じて選択できる。

また、透明導電層11の厚みは、 $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。透明導電層11の厚みが $0.05 \mu\text{m}$ 未満であると、厚みが $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ の透明導電層11と比較してシート抵抗が大きくなり、光電変換効率の低下を招く虞が生じる。また、透明導電層11の厚みが $5 \mu\text{m}$ を越えると、光透過率が著しく低下して光電変換効率の低下を招く。

[0018] 透明導電層11としては、具体的には、スズ添加酸化インジウム(ITO)、酸化インジウム、酸化スズ(SnO_2)、フッ素添加酸化スズ(FTO)等の導電性金属酸化物からなる1層または複数層とすることができる。酸化インジウムの熱膨張率は 72×10^{-7} 、 SnO_2 の熱膨張率は 35×10^{-7} である。スズ添加酸化インジウム(ITO)は、フッ素添加酸

化スズ (FTO) と比較して、光透過性および導電性に優れているが、耐熱性に劣る。また、フッ素添加酸化スズ (FTO) は、スズ添加酸化インジウム (ITO) と比較して、耐熱性に優れているが、光透過性および導電性に劣る。透明導電層 11 として、フッ素添加酸化スズ (FTO) とスズ添加酸化インジウム (ITO) との複合膜を用いた場合、両者の欠点が相殺され両者の長所を兼ね備えた優れた透明導電層 11 となる。

透明導電層 11 を形成する方法としては、透明導電層 11 の材料に応じた公知の適切な方法を用いればよいが、例えば、スパッタ法、蒸着法、SPD 法、CVD 法などが挙げられる。

[0019] 金属配線層 12 は、金、銀、白金、アルミニウム、ニッケル、チタンなどの金属を、配線として形成したものであり、透明導電層 11 に電氣的に接続され、絶縁層 14 により絶縁被覆されている。金属配線層 12 の配線パターンは、特に限定されるものではなく、図 2 に示すように格子状にしたり、この他、縞状、短冊状、楕型などのパターンにしたりすることができる。

電極基板 1 の光透過性を著しく損ねないためには、例えば、各配線の幅を $1000\ \mu\text{m}$ 以下と、細くすることが望ましい。また、金属配線層 12 の各配線の厚さ (高さ) は、特に制限されないが、 $0.1\sim 50\ \mu\text{m}$ とすることが好ましい。

[0020] 金属配線層 12 を形成する方法としては、例えば、導電粒子となる金属粉とガラス微粒子などの結合剤を配合してペースト状にし、これをスクリーン印刷法、メタルマスク法、インクジェット法などの印刷法を用いて所定のパターンを形成するように塗膜し、加熱、焼成によって導電粒子を融着させる方法が挙げられる。焼成温度としては、例えば、基材 10 がガラスである場合には 600°C 以下、より好ましくは 550°C 以下とすることが好ましい。この他、スパッタ法、蒸着法、メッキ法などの形成方法を用いることもできる。

金属配線層 12 の表面は滑らかであることが好ましいが、これよりも、高い導電性を有することが優先され、多少の起伏や凹凸等の存在は差し支えない。

金属配線層 12 の比抵抗は、少なくとも $9\times 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下、より好ましくは、 $5\times 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 以下であることが望ましい。

[0021] 絶縁層 14 は、非晶質あるいは結晶性、更には複合系の低融点ガラス層からなる。

絶縁層14は、 $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SnF}_2$ や $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ といった酸化鉛を含む低融点ガラス、あるいは、非鉛系の低融点ガラスからなる低融点ガラス層を1層または複数層、金属配線層12が形成された領域の上に印刷法などによって成膜することにより、金属配線層を絶縁被覆するものである。絶縁層14を複数層からなるものとする場合には、例えば、溶融温度の異なる2種以上の低融点ガラスで形成することができる。絶縁層14の材料としては、熱膨張率が基材10より小さい低融点ガラス層が用いられる。低融点ガラス層の熱膨張率は、例えば $65 \times 10^{-7} \sim 69 \times 10^{-7}$ 程度に調整されたものを用いることができる。なお、絶縁層14を複数層とする場合には、最も厚みの厚い層の熱膨張率が基材10より小さいものとされる。

[0022] 本実施形態の電極基板1によれば、透明導電層11上に金属配線層12が設けられているので、電極基板1の抵抗の低下を図ることができる。また、本実施形態の電極基板1によれば、基板10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β と定義すると、 $\alpha > \beta$ を満たし、透明導電層11の厚みが $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ であるのものとされているので、熱処理に伴う体積変化に起因する亀裂が生じにくく、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる。しかも、本実施形態の電極基板1は、絶縁層14が低融点ガラス層であるので、金属配線層12を緻密に被覆でき、電解質層を構成する電解液などに対する耐薬品性に優れたものとなる。

[0023] 以下、本発明の電極基板の改変例を説明する。以下の改変例の電極基板において、図1と同一の符号を付したものは、図1に示す電極基板と同一または同様の構成によることを示し、重複する説明を省略することがある。

[0024] 図3に示す電極基板が図1に示す電極基板と異なるところは、透明導電層11の上に遮蔽層13が設けられているところである。金属配線層12と比較すれば問題は小さいが、透明導電層11からの漏電も指摘されていることから、透明導電層11の上を覆うように遮蔽層13を設けることにより、より高い遮蔽効果を得ることができる。

[0025] 遮蔽層13の材料としては、酸化還元種を含む電解液との電子移動反応速度が低く、かつ光透過性や光電子の移動能が高い化合物が選択され、酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化スズ(SnO_2)などの酸化物半導体が例

示される。

遮蔽層13は、透明導電層11への電子移動を妨げない程度に薄く形成されていることが必要であり、1～1000nm程度の厚さとするのが好ましい。

[0026] 遮蔽層13を形成する方法としては、特に限定はなく、例えば、目的化合物である酸化物半導体またはその前駆体をスパッタ法、蒸着法、CVD法などの乾式法(気相法)により製膜する方法が挙げられる。例えば金属などの前駆体を製膜した場合には、加熱処理または化学処理などにより酸化させることにより、遮蔽層13を得ることができる。湿式法の場合、目的化合物またはその前駆体を含有する液をスピコート法、ディッピング法、ブレードコート法などの方法により塗布したのち、加熱処理や化学処理などにより目的の化合物に化学変化させることにより、遮蔽層13を得ることができる。前駆体としては、目的化合物の構成金属元素を有する塩類、錯体などが例示される。緻密な膜を得るためには、分散液よりも、溶液のほうが好ましい。遮蔽層13を形成する他の方法として、例えば、スプレー熱分解法を用い、透明導電層11を有する基材10を加熱した状態で、この基材10に向けて遮蔽層13の前駆体となる物質を噴霧して熱分解させ、目的とする酸化物半導体に変化させることにより、遮蔽層13を形成する方法を用いることもできる。

このようにして、透明導電層11を遮蔽するための遮蔽層13を設けることにより、透明導電層11からの漏電を抑制することができるので、より光電変換効率の高い光電変換素子を作製することができる。

[0027] 次に、本発明の光電変換素子について説明する。

図4に、色素増感太陽電池を構成する光電変換素子の一例を示す。この光電変換素子6は、図1に示す電極基板1上に酸化物半導体多孔膜2を有する作用極3と、作用極3に対向して設けられた対極4とを備える。そして、作用極3と対極4との間には、電解液等の電解質などからなる電荷移送層5が形成されている。図4に示す光電変換素子6において、電極基板1の表面上には、増感色素が担持された酸化物半導体多孔膜2が形成されており、電極基板1と酸化物半導体多孔膜2とにより、光電変換素子6の作用極3が構成される。

なお、図4において、電極基板1は、図1に示す構成の電極基板1を図示したが、特

にこれに限定されるものではない。

[0028] 酸化物半導体多孔膜2は、酸化チタン(TiO_2)、酸化スズ(SnO_2)、酸化タングステン(WO_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)などの1種または複数種を複合させた酸化物半導体微粒子からなる多孔質の薄膜である。酸化物半導体微粒子の平均粒径は、1～1000nmの範囲内が好ましい。また、酸化物半導体多孔膜2の厚さは、0.5～50 μm 程度が好ましい。

[0029] 酸化物半導体多孔膜2を形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、市販の酸化物半導体微粒子を所望の分散媒に分散させた分散液、あるいは、ゾルゲル法により調整できるコロイド溶液を、必要に応じて所望の添加剤を添加した後、スクリーンプリント法、インクジェットプリント法、ロールコート法、ドクターブレード法、スピコート法、スプレー塗布法など公知の塗布により塗布する方法が挙げられる。このほか、コロイド溶液中に電極基板1を浸漬して電気泳動により酸化物半導体微粒子を電極基板1上に付着させる泳動電着法、コロイド溶液や分散液に発泡剤を混合して塗布した後、焼結して多孔質化する方法、ポリマーマイクロビーズを混合して塗布した後、このポリマーマイクロビーズを加熱処理や化学処理により除去して空隙を形成させ多孔質化する方法などを適用することができる。

[0030] 酸化物半導体多孔膜2に担持される増感色素は、特に制限されるものではなく、例えば、ビピリジン構造、ターピリジン構造などを配位子に含むルテニウム錯体や鉄錯体、ポルフィリン系やフタロシアニン系の含金属錯体をはじめ、クマリン、エオシン、ローダミン、メロシアニンなどの誘導体である有機色素などから、用途や酸化物半導体に適した励起挙動をとるものなどを、適宜選択して用いることができる。

[0031] 電荷移送層5を電解質により構成する場合、例えば、酸化還元対を含む電解液を用いることができる。また、上記電解液を高分子ゲル化剤、低分子ゲル化剤、各種ナノ粒子、カーボンナノチューブなどの適当なゲル化剤によって疑似固体化したゲル状電解質を用いても良い。電解液の溶媒としては、アセトニトリル、メキシアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトンなどの有機溶媒や、イミダゾリウム系カチオンやピロリジニウム系カチオン、ピロリジニウム系カチオンとヨウ化物イオン、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドアニオン

、ジシアノアミドアニオン、チオシアン酸アニオンなどからなる室温溶融塩から選択して用いることができる。

[0032] 前記電解質に含有される酸化還元対としては、特に限定されることなく、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどのペアを添加して得ることができる。ヨウ化物イオンまたは臭化物イオンの供給源としては、リチウム塩、四級化イミダゾリウム塩、テトラブチルアンモニウム塩などを単独または複合して用いることができる。電解質には、必要に応じて4-tert-ブチルピリジン(TBP)などの添加物を添加しても構わない。

[0033] 対極4としては、例えば、導電性基板またはガラスなどの非導電性材料からなる基板上に、各種炭素系材料や、導電性高分子、金、白金などの金属材料、ITOやFTO等の導電性酸化物半導体からなる電極を形成したものをを用いることができる。

電極は、例えば、白金膜であれば、塩化白金酸を塗布して熱処理する等の方法が例示できる。また、蒸着法やスパッタ法によって電極を形成してもよい。

[0034] 本実施の形態の光電変換素子6によれば、電極基板1が透明導電層11に電氣的に接続された金属配線層12を有しているので、電極基板1の抵抗の低下を図ることができ、セル特性を大幅に向上することができる。しかも、本実施形態の電極基板1によれば、基板10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β と定義すると、 $\alpha > \beta$ を満たすものとされているので、熱処理に伴う体積変化に起因する亀裂が生じにくく、金属配線層12が電荷移送層5の電解液などから確実に遮蔽され、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる。

[0035] <実験例1>

以下の手順により、図1に示す電極基板を作製した。

まず、塩化インジウム(III)四水和物と塩化スズ(II)二水和物とをエタノール中に溶解してITO膜用原料液を作製した。また、塩化スズ(IV)五水和物のエタノール溶液中にフッ化アンモニウムの飽和水溶液を加えて溶解し、FTO膜用原料液を作製した。

次いで、表1の1に示すソーダライムガラスからなる100mm×100mmの厚さ1.1mmの基材10をヒータプレート上に設置して加熱し、スプレーノズルを用いてITO膜用

原料液を基材10上に噴霧して膜厚700nmのITO膜を形成した後、スプレーノズルを用いてFTO膜用原料液を基材10上に噴霧して膜厚100nmのFTO膜を形成し、FTOとITOとの複合膜からなる膜厚800nmの透明導電層11を形成した。

[0036] [表1]

		線膨張率($\times 10^{-6}$)	歪点
1	ソーダ石灰ガラス	86	510
2	高歪点ガラス	85	583
3	高歪点ガラス	83	570
4	耐熱ガラス(TEMPAX)	32	570
5	ホウケイ酸ガラス (アルカリ入り)	72	529
6	低融点ガラス	69	—
7	低融点ガラス	69	—

[0037] 次いで、FTO膜上に、印刷用銀ペースト(焼結後の体積抵抗率が $3 \times 10^{-6} \Omega$ のもの)をスクリーン印刷し、10分間のレベリング後、135℃、20分間、熱風循環炉で乾燥し、550℃、15分間かけて焼成して、銀回路からなる金属配線層12を形成した。

ここで、金属配線層12の回路幅は300 μm 、膜厚は5 μm とし、集電端子から短冊状に延びる形状にて形成した。続いて、CCDカメラを用いて位置合わせを行いながら、金属配線層12と重ね合わせ、スクリーン印刷により表1の7に示す低融点ガラスを印刷して焼成することにより、絶縁層14を形成し、実験例1の電極基板を得た。

なお、絶縁層14の形成幅は、金属配線層12の幅方向両側に片側あたり100 μm 余剰に形成された500 μm であった。

[0038] <実験例2～実験例8>

表1の2～4に示すいずれかの材料からなる100mm×100mmの厚さ2.8mmの

基材10の上に、実験例1と同様にして、FTOとITOとの複合膜からなる膜厚800nmの透明導電層11、金属配線層12を形成した。続いて、実験例1と同様にして、表1の6または7に示す材料を印刷して焼成することにより、絶縁層14を形成し、実験例2～実験例8の電極基板を得た。

[0039] 実験例1～実験例8で用いた材料の熱膨張率を表1に示す。また、実験例1～実験例8における基材10の材料と絶縁層14の材料との組み合わせを表2に示す。

なお、表1および表2より実験例1～実験例6は、基板10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β としたときに $\alpha > \beta$ を満たす本発明の実施例であり、実験例7および実験例8は、 $\alpha > \beta$ を満たさない比較例である。

[0040] [表2]

実験例	基材	絶縁層	亀裂
1	1	7	なし
2	1	6	なし
3	2	7	なし
4	2	6	なし
5	5	7	なし
6	5	6	なし
7	4	7	あり
8	4	6	あり

[0041] このようにして得られた実験例1～実験例8の電極基板の表面を光学顕微鏡を用いて目視により観察した。その結果、表2に示すように、本発明の実施例である実験例1～実験例4では、表面に亀裂はなく、緻密な表面が形成されていた。これに対し、表2に示すように比較例である実験例7および実験例8では、絶縁層14の表面に亀裂が生じていた。

[0042] <実験例9>

実験例1と同様の基材10上に実験例1と同様の透明導電層11を形成し、実験例9の電極基板を得た。

このようにして得られた実験例2、実験例3、実験例7、実験例9の電極基板をそれぞれ、厚さ50 μ mの絶縁樹脂シートをスペーサーとして介在させた状態で、表面に

白金層とFTO膜とからなる電極が形成されたガラス基板と、電極基板の金属配線層12とガラス基板の電極とを対向させて重ね合わせた。次いで、電極基板とガラス基板との間にメキシアセトニトリル中に0.5 (mol/l) の1, 3-ジアルキルイミダゾリウムヨウ化物塩と0.05 (mol/l) のヨウ素とを溶解し、さらに0.1 (mol/l) のヨウ化リチウム (LiI) と0.5 (mol/l) の4-tert-ブチルピリジン (TBP) とを加えたヨウ素電解液を充填することにより、5分～10分間電極基板の金属配線層12側表面をヨウ素電解液に浸漬させる浸漬試験を行い、ヨウ素電解液の退色の有無と、浸漬試験中の漏れ電流の有無を調べた。

[0043] その結果、比較例である実験例7では、ヨウ素電解液の色が直ちに退色し、絶縁層14の亀裂から侵入したヨウ素電解液が金属配線層12を構成する銀と反応していることがわかった。これに対し、本発明の実施例である実験例2、実験例3ではヨウ素電解液の退色は見られず、ヨウ素電解液が金属配線層12と反応していないことがわかった。

また、実験例7の漏れ電流密度は $1 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ であり、漏れ電流が観測された。これに対し、実験例2および実施例3の漏れ電流密度は、金属配線層12のない実験例9と同じく測定限界レベルである $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ であった。

[0044] また、浸漬試験後、実験例2、実験例3、実験例7の電極基板における金属配線層12の幅方向の断面を走査形電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) により観察した。その結果を図5を用いて説明する。図5Aは実験例2、実験例3の電極基板1の一部を拡大して示した金属配線層12の幅方向の断面図であり、図5Bは実験例7の電極基板1の一部を拡大して示した金属配線層12の幅方向の断面図である。

本発明の実施例である実験例2、実験例3では、図5Aに示すように金属配線層12に達する亀裂は生じなかった。これに対し、比較例である実験例7では、絶縁層14上の所々に図5Bに示す金属配線層12に達する亀裂21が生じ、亀裂21から浸入したヨウ素電解液により金属配線層12の腐食31が生じていた。よって、基板10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β としたときに $\alpha > \beta$ を満たすものとするすることで、亀裂を抑制できることが確認できた。

[0045] また、実験例2、実験例3、実験例7、実験例9の電極基板を用い、ヨウ素電解液として、1-ヘキシルー3-メチルイミダゾリウムヨウ化物中にヨウ素を10:1の組成比(モル比)で溶解したものをを用いて30~60分浸漬させたこと以外は上記と同様とした浸漬試験を行い、ヨウ素電解液の退色の有無と漏れ電流の有無を調べた。

その結果、比較例である実験例7では、ヨウ素電解液の色が退色し、絶縁層14の亀裂から侵入したヨウ素電解液が金属配線層12を構成する銀と反応していることがわかった。これに対し、本発明の実施例である実験例2、実験例3ではヨウ素電解液の退色は見られず、ヨウ素電解液が金属配線層12と反応していないことがわかった。

また、実験例7では、漏れ電流が観測されたが、実験例2および実施例3の漏れ電流は、金属配線層12のない実験例9と同じく測定限界レベル以下であった。

[0046] 次に、以下の手順により、図4に示す光電変換素子を作製した。

まず、実験例1~実験例9の電極基板の上に、平均粒径13~20nmの酸化チタン分散液を塗布し、乾燥後、450℃にて1時間加熱、焼結して、酸化物半導体多孔膜2を形成した。さらに、ルテニウムビピリジン錯体(N3色素)のエタノール溶液中に一晩浸漬して色素担持させ、作用極3を作製した。対極4として、白金スパッタFTOガラス電極基板を用い、この対極4と作用極3とを50 μ m厚の熱可塑性樹脂シートをスペーサーとして介在させた状態で対向させ、前記樹脂シートの熱溶融により両電極3、4を固定した。この際、電解質の注液口とするため、対極4側の一部を空けておいた。この注液口から、ヨウ素電解液を注入して電荷移送層5を形成したのち、周辺部と注液口とを、熱可塑性樹脂シートおよびエポキシ系封止樹脂により本封止し、ガラス用はんだにて集電端子部を形成して、試験セルとなる光電変換素子を作製し、エアマス(AM) 1.5、100mW/cm²の擬似太陽光により評価した。

[0047] その結果、本発明の実施例である実験例1では変換効率3.1%、実験例2では変換効率4.8%、実験例3では変換効率4.8%、実験例4では変換効率5.0%、実験例5では変換効率4.5%、実験例6では変換効率4.6%であり、良好な出力特性を示した。

これに対し、比較例である実験例7では変換効率2.2%、実験例8では変換効率1.6%であり、亀裂から侵入したヨウ素電解液により金属配線層12の腐食が生じてい

るため、良好な出力特性が得られなかった。

また、金属配線層12のない実験例9では変換効率1.9%であり、内部抵抗が大きいため、本発明の実施例である実験例1～実験例6と比較して出力が大きく劣る結果となった。

[0048] <実験例9～実験例12、実験例15～実験例25、実験例28～実験例31>

以下の手順により、図1に示す電極基板を作製した。

まず、実験例1と同様のITO膜用原料液を作製した。次いで、表1の1、3、4、5のいずれかの材料からなる100mm×100mmの基材10をヒータプレート上に設置して加熱し、スプレーノズルを用いてITO膜用原料液を基材10上に噴霧して表3に示す膜厚のITO膜を形成することにより透明導電層11を形成した。

次いで、透明導電層11上に、実験例1と同様にして、銀回路からなる金属配線層12および表1の5に示す材料の絶縁層14を形成し、表3～表6に示す実験例9～実験例12、実験例15～実験例25、実験例28～実験例31の電極基板を得た。

[0049] [表3]

実験例	基材	基材厚 (mm)	絶縁層	透明導電層	透明導電層厚 (μm)	亀裂
9	1	1.1	5	ITO	0.05	なし
10					1	なし
11					2	なし
12					5	なし
13				FTO	1	なし
14				FTO/ITO	1	なし

[0050] [表4]

実験例	基材	基材厚 (mm)	絶縁層	透明導電層	透明導電層厚 (μm)	亀裂	シート抵抗	光透過率
15	3	2.8	5	ITO	0.025	なし	×	○
16					0.05	なし	△	○
17					0.2	なし	○	○
18					0.7	なし	○	○
19					2	なし	○	○
20					5	なし	○	△
21					6	なし	○	×

[0051] [表5]

実験例	基材	基材厚 (mm)	絶縁層	透明導電層	透明導電層厚 (μm)	亀裂
22	5	0.2	5	ITO	0.05	なし
23					1	なし
24					2	なし
25					5	なし
26				FTO	1	なし
27				FTO/ITO	1	なし

[0052] [表6]

実験例	基材	基材厚 (mm)	絶縁層	透明導電層	透明導電層厚 (μm)	亀裂
28	4	2.8	5	ITO	0.05	あり
29					1	あり
30					2	あり
31					5	あり
32				FTO	1	あり
33				FTO/ITO	1	あり

[0053] <実験例13、実験例26、実験例32>

以下の手順により、図1に示す電極基板を作製した。

まず、実験例1と同様のFTO膜用原料液を作製した。次いで、表1の1、4、5のいずれかの材料からなる100mm×100mmの基材10をヒータプレート上に設置して加熱し、スプレーノズルを用いてFTO膜用原料液を基材10上に噴霧して表3に示す膜厚のITO膜を形成することにより透明導電層11を形成した。

次いで、透明導電層11上に、実験例1と同様にして、銀回路からなる金属配線層12および表1の5に示す材料の絶縁層14を形成し、表3、表5、表6に示す実験例13、実験例26、実験例32の電極基板を得た。

[0054] <実験例14、実験例27、実験例33>

以下の手順により、図1に示す電極基板を作製した。

まず、実験例1と同様のITO膜用原料液およびFTO膜用原料液を作製した。次いで、表1の1、4、5のいずれかの材料からなる100mm×100mmの基材10をヒータプレート上に設置して加熱し、スプレーノズルを用いてITO膜用原料液を基材10上に噴霧して膜厚0.8 μ mのITO膜を形成した後、スプレーノズルを用いてFTO膜用原料液を基材10上に噴霧して膜厚0.2 μ mのFTO膜を形成し、FTOとITOとの複合膜からなる膜厚1 μ mの透明導電層11を形成した。

次いで、透明導電層11上に、実験例1と同様にして、銀回路からなる金属配線層12および表1の5に示す材料の絶縁層14を形成し、表3、表5、表6に示す実験例14、実験例27、実験例33の電極基板を得た。

[0055] 実験例9～実験例33で用いた材料の熱膨張率を表1に示す。また、実験例9～実験例33における基材10の材料と絶縁層14の材料との組み合わせを表3～表6に示す。

なお、表1および表3～表6より実験例9～実験例14、実験例16～実験例20、実験例22～実験例27は、基板10の熱膨張率を α 、絶縁層14の熱膨張率を β としたときに $\alpha > \beta$ を満たす本発明の実施例であり、実験例29～実験例34は、 $\alpha > \beta$ を満たさない比較例であり、実験例15は、透明導電層11の厚みが0.05 μ m未満である比較例であり、実験例21は透明導電層11の厚みが5 μ mを越える比較例である。

[0056] このようにして得られた実験例9～実験例33の電極基板の表面を光学顕微鏡を用いて目視により観察した。その結果、表3～表5に示すように、本発明の実施例である実験例9～実験例14、実験例16～実験例20、実験例22～実験例27では、表面に亀裂はなく、緻密な表面が形成されていた。これに対し、表6に示すように $\alpha > \beta$ を満たさない比較例である実験例28～実験例33では、絶縁層14の表面に亀裂が生じていた。

[0057] また、実験例15～実験例21のシート抵抗を調べ、以下に示すように判定した。

○:透明導電層の厚みが0.7 μ mのときのシート抵抗を1としたときに、5未満の値である。

△:透明導電層の厚みが0.7 μ mのときのシート抵抗を1としたときに、5～1000の範囲の値である。

×:透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときのシート抵抗を1としたときに、1000を超える値である。

その結果を表4に示す。

[0058] また、実験例15～実験例21の光透過率を調べ、以下に示すように判定した。

○:透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの光透過率を1としたときに、0.9を超える値である。

△:透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの光透過率を1としたときに、0.6～0.9の範囲の値である。

×:透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの光透過率を1としたときに、0.6未満の値である。

その結果を表4に示す。

[0059] 表4から、以下の点が明らかとなった。

(1)透明導電層の厚みが $0.025\sim6\mu\text{m}$ であるとき、表面に亀裂はなかった。

(2)シート抵抗は、透明導電層の厚みが $0.05\mu\text{m}$ 以上のとき、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときの1000以下の値となり、透明導電層の厚みが $0.2\mu\text{m}$ 以上のとき、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときの5以下の値となる傾向が認められた。

(3)光透過率は、透明導電層の厚みが $5\mu\text{m}$ 以下のとき、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときに0.6を超える値となり、透明導電層の厚みが $2\mu\text{m}$ 以下のとき、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときに0.9を超える値となる傾向が認められた。

ゆえに、透明導電層の厚みを $0.05\sim5\mu\text{m}$ の範囲とすれば、表面に亀裂はなく、光透過率が、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときの0.6を超える値、シート抵抗が、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときの1000以下の値となり好ましいことが分かった。さらに、透明導電層の厚みを $0.2\sim2\mu\text{m}$ の範囲とすれば、光透過率が、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときの0.9を超える値、シート抵抗が、透明導電層の厚みが $0.7\mu\text{m}$ のときの値を1としたときの5以下の値となり、より好ましいことが確認できた。

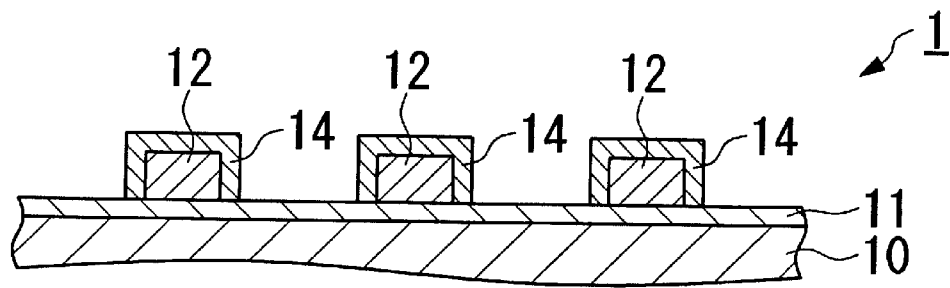
産業上の利用可能性

[0060] 本発明によれば、電極基板の抵抗の低下を図ることができ、しかも、金属配線から電解液への漏電や金属配線層の腐食による特性の劣化を抑制することができる電極基板および太陽電池に好適に用いられる光電変換素子を提供可能である。

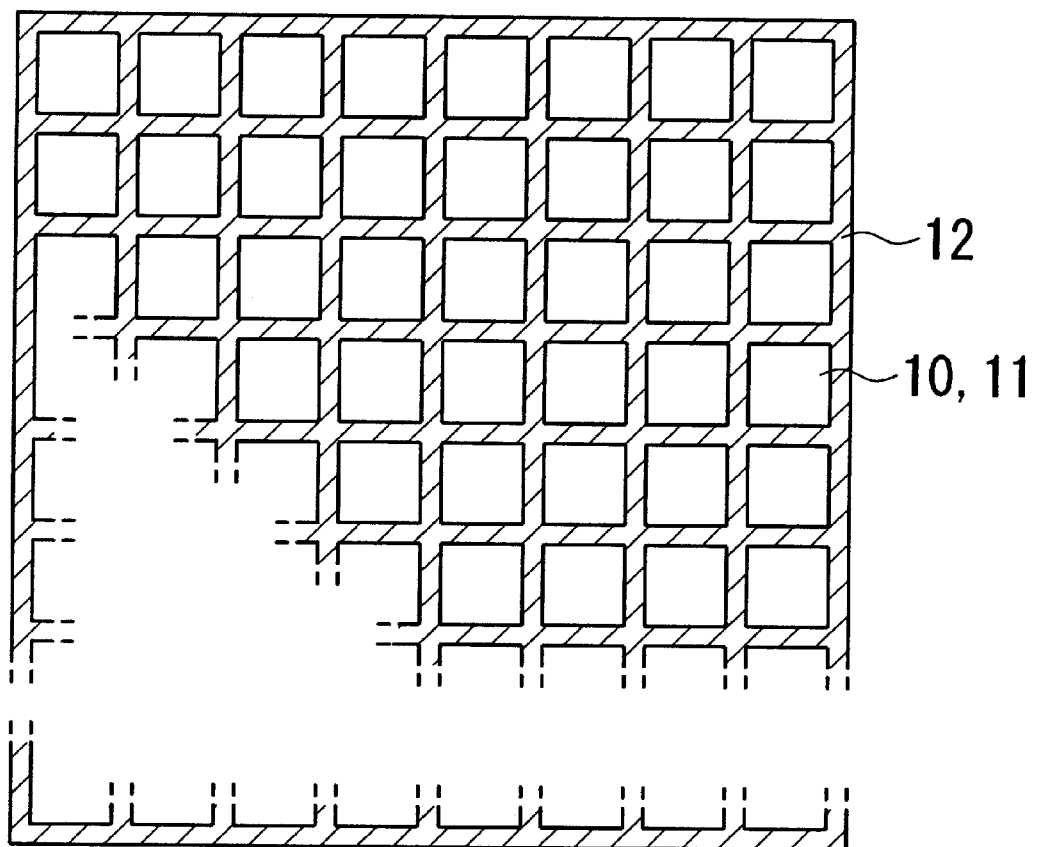
請求の範囲

- [1] 基材上に、透明導電層と、前記透明導電層上に設けられた金属配線層と、前記金属配線層を被覆する絶縁層とを有し、
前記基材の熱膨張率を α 、前記絶縁層の熱膨張率を β と定義すると、 $\alpha > \beta$ を満たしている電極基板。
- [2] 前記透明導電層の厚みが $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項1に記載の電極基板。
- [3] 前記絶縁層が、低融点ガラスからなる請求項1または請求項2に記載の電極基板。
- [4] 前記基材が、高歪点ガラスからなる請求項1～請求項3のいずれかに記載の電極基板。
- [5] 請求項1～請求項4のいずれかに記載の電極基板を有する光電変換素子。
- [6] 請求項5に記載の光電変換素子からなる色素増感太陽電池。

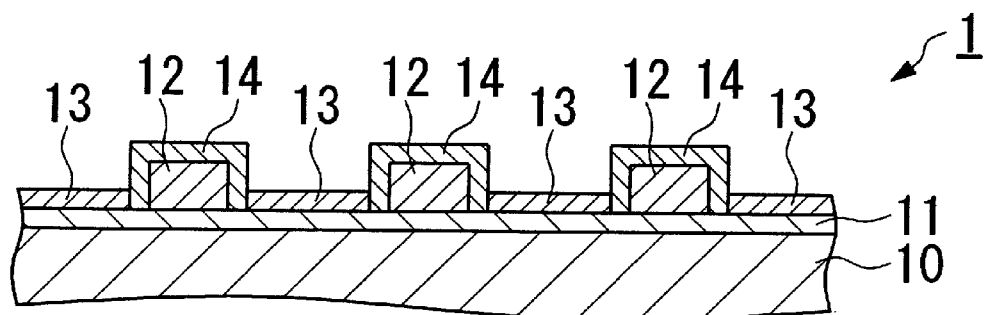
[図1]



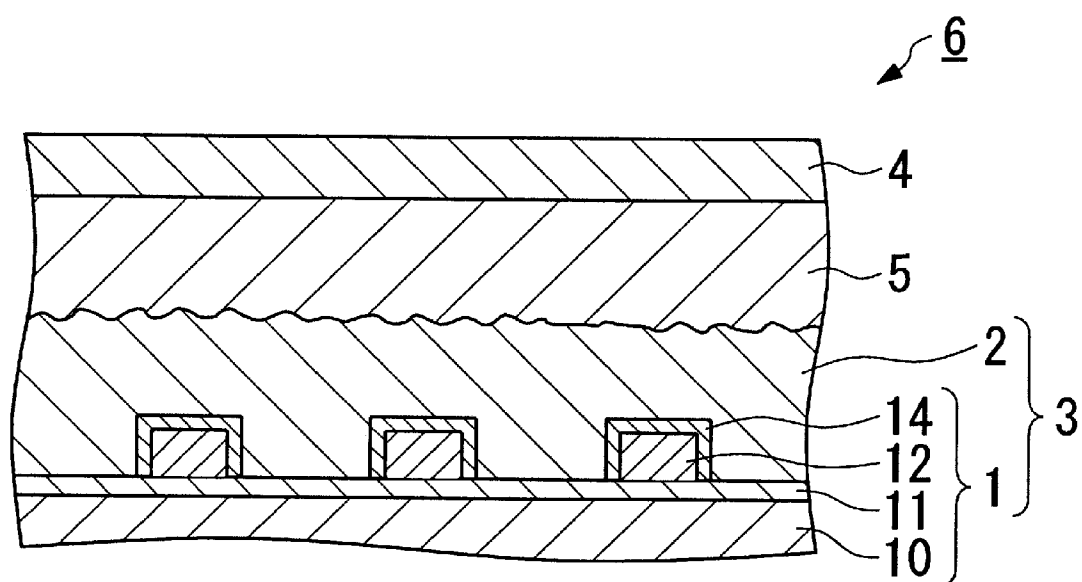
[図2]



[図3]

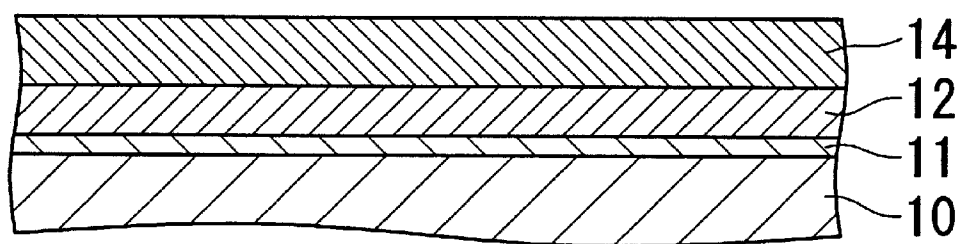


[図4]

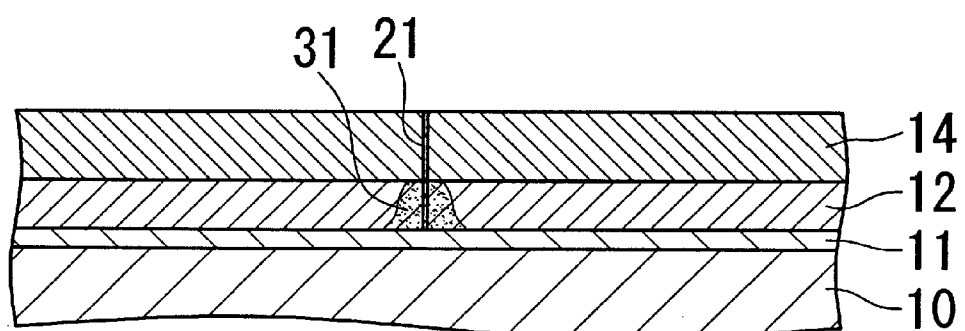


[図5]

A



B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312548

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M14/00(2006.01) i, H01L31/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M14/00, H01L31/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2005-78857 A (Fujikura Ltd.), 24 March, 2005 (24.03.05), Claims; Par. Nos. [0011] to [0017]; Fig. 1 & WO 2004/032274 A1 Claims; page 9, line 5 to page 10, line 22; Fig. 1A	1-3, 5-6 4
Y A	JP 2000-285974 A (Toshiba Corp.), 30 October, 2000 (30.10.00), Claims; Par. No. [0012] (Family: none)	1-3, 5-6 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 August, 2006 (16.08.06)

Date of mailing of the international search report
29 August, 2006 (29.08.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/312548

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-164970 A (Fujikura Ltd.), 10 June, 2004 (10.06.04), Claims & WO 2004/032274 A1 Claims; page 9, line 5 to page 10, line 22; Fig. 1A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M14/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 5 - 7 8 8 5 7 A (株式会社フジクラ) 2 0 0 5 . 0 3 . 2 4 【特許請求の範囲】、【0 0 1 1】 - 【0 0 1 7】、【図 1】	1 - 3、5 - 6
A	& WO 2 0 0 4 / 0 3 2 2 7 4 A 1 請求の範囲、第 9 頁第 5 行 - 第 1 0 頁第 2 2 行、F I G. 1 A	4
Y	J P 2 0 0 0 - 2 8 5 9 7 4 A (株式会社東芝) 2 0 0 0 . 1 0 . 3 0 【特 許請求の範囲】、【0 0 1 2】 (ファミリーなし)	1 - 3、5 - 6
A		4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 8 . 2 0 0 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 寛之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

4 X

2 9 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2 0 0 4 - 1 6 4 9 7 0 A (株式会社フジクラ) 2 0 0 4 . 0 6 . 1 0 【特許請求の範囲】 & WO 2 0 0 4 / 0 3 2 2 7 4 A 1 請求の範囲、第9頁第5行ー第1 0頁第22行、FIG. 1A	1-6