

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：92106381 ※IPC分類：H01L 31/0276
C03C 17/06
※ 申請日期：97.3.21

壹、發明名稱

(中文) 導電性玻璃及使用該導電性玻璃之光電變換元件
(英文) ELECTROCONDUCTIVE GLASS AND PHOTOVOLTAIC CELL USING THE SAME

貳、發明人 (共3人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 岡田顯一

(英文) Kenichi OKADA

住居所地址：(中文) 日本國東京都江東區木場一丁目5番1號

(英文) 5-1, Kiba 1-chome, Kohtoh-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

參、申請人 (共1人)

申請人 1 (如申請人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商・藤倉股份有限公司

(英文) FUJIKURA LTD.

住居所或營業所地址：(中文) 日本國東京都江東區木場1丁目5番1號

(英文) 5-1, Kiba 1-chome, Kohtoh-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

代表人：(中文) 辻川昭

(英文) Akira Tsujikawa

續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

發明人 2

姓名：(中文) 松井浩志

(英文) Hiroshi MATSUI

住居所地址：(中文) 日本國東京都江東區木場一丁目5番1號

(英文) 5-1, Kiba 1-chome, Kohtoh-ku, Tokyo,

Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 3

姓名：(中文) 田邊信夫

(英文) Nobuo TANABE

住居所地址：(中文) 日本國東京都江東區木場一丁目5番1號

(英文) 5-1, Kiba 1-chome, Kohtoh-ku, Tokyo,

Japan

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

發明人 4

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

捌、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：_____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 日本； 2002.3.26； 特願 2002-086859

2. 日本； 2002.11.18； 特願 2002-333598

3. _____

4. _____

5. _____

6. _____

7. _____

8. _____

9. _____

10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

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】

1. _____

2. _____

3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

【發明所屬之技術領域】

技術領域

該發明係有關於一種使用於色素增感太陽電池等光電
5 變換元件之導電性玻璃，具有高導電性、高透明性，且在
作為光電變換元件時可減少其漏電流者。

【先前技術】

背景技術

有關於前述導電性玻璃，本發明人先前業已提出日本
10 專利申請案號碼 2001-400593 號(2001 年 12 月 28 日申請)
申請案之前案發明。

第 1 圖係顯示該前案發明所揭示之導電性玻璃。

於第 1 圖中，標號 11 係顯示玻璃板，該玻璃板 11 係
15 由厚度 1~5mm 左右之鈉玻璃、耐熱玻璃、及石英玻璃等板
玻璃構成。

該玻璃板 11 上面係設置有可被覆該玻璃板 11 整面之
透明導電膜 12。該透明導電膜 12 係由 ITO(氧化錫塗布氧
化銦)、FTO(氟素塗布氧化錫)等透明且具有導電性之薄膜
構成，厚度為 0.2~1 μ m 左右，且係藉濺鍍、CVD 等薄膜形
20 成方法形成者。

該透明導電膜 12 上面係密著地設置有由金屬膜構成之
柵極 13。該柵極 13 係於將該導電性玻璃使用於色素增感
太陽電池時，作為於氧化物半導體多孔膜所產生之電子之
通路，並與前述透明導電膜 12 一起作用。

玖、發明說明

該柵極 13 之平面形狀係如第 2 圖所示之格子狀，或第 3 圖所示之梳齒狀。第 2 圖所示之格子狀之柵極 13，係形成有無數個縱長 $450\sim 2000\mu\text{m}$ ，橫長 $2000\sim 20000\mu\text{m}$ 之長方形開口部 14、14...，由形成格子之縱橫之金屬膜構成之線 15 之線寬係 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 。又，柵極 13 之一邊係形成有朝縱向延伸之集電用之寬幅之集電極 16。

第 3 圖所示之梳齒狀之柵極 13 中，係互相平行且間隔 $450\sim 2000\mu\text{m}$ 地形成有多數由形成為梳齒之金屬膜構成之寬 $10\sim 1000\mu\text{m}$ 之線 15、15...，而形成有無數開口部 14、14...，並於線與開口部之一端形成有集電用之寬幅之集電極 16。

該柵極 13 係以諸如電鍍法等形成，且係由金、銀、白金、鉻、鎳等金屬之 1 種或 2 種以上之合金構成，該線 15 之厚度係 $1\sim 20\mu\text{m}$ ，且以 $3\sim 10\mu\text{m}$ 為佳。

又，該柵極 13 之開口率係 $90\sim 99\%$ 。於此，所謂開口率係以單位面積中所佔之線 15 之全面積之比來定義。

於如此之導電性玻璃全表面上業已增加透明導電膜 12 與柵極 13 之整體表面抵抗(稱作表面電阻。)係 $1\sim 0.01\Omega/\square$ ，與設置有 ITO、FTO 等透明導電膜之透明導電玻璃相比，係約 $10\sim 100$ 分之 1。因此，可說係導電性極高之導電性玻璃。

再者，如此之導電性玻璃係具有全表面之高平均透光率。即，藉柵極 13 之存在而使導電性更加提昇，因此，可使透明導電膜 12 之厚度變薄，且因為柵極 13 之開口率為

玖、發明說明

90~99% ，所以大體上亦不會因柵極 13 之存在而遮蔽射入光。

如前述，該前案發明中之導電性玻璃係高導電性、高透明性，在使用該導電性玻璃之色素增感太陽電池中亦可具有高光電變換效率。

然而，使用該導電性玻璃而組合成之色素增感電池中，於柵極 13 與電解液之間，電子由柵極 13 逆流至電解液，而有漏電流流動。這係由於比較柵極 13 與電解液之間之能階時，電解液之能階較低之緣故。

為了防止該漏電流，有一種方法是於柵極 13 與電解液之界面新設置一層由氧化鈦、氧化錫等半導體或絕緣體構成之二氧化鈦層，以藉該二氧化鈦層阻止前述由柵極 13 流至電解液之漏電流。

該二氧化鈦層之形成可藉濺鍍法、複合燒結法、噴霧熱分解法、CVD 法等來進行。

然而，藉前述薄膜形成法得到之二氧化鈦層中，總會有產生些許小孔之虞，而只要有一處產生小孔，漏電流就會由該處流過。

又，由於該二氧化鈦層亦會形成於柵極 13 以外之透明導電膜 12 上，因此，結合於色素增感太陽電池中時，會阻礙於其氧化物半導體多孔膜產生之電子朝透明導電膜 12 流動，因而使發電電流量減少，造形成狀因數(Fill Factor. FF)降低。

為了解決前述問題，可僅於柵極 13 上形成二氧化鈦層

玖、發明說明

，然而，小孔之問題依然存在，且必需經過微影成像術等麻煩作業才得以形成，因而於成本上不利。因此，於柵極 13 上新設置一層二氧化鈦層之方法係不實用的。

又，形成柵極 13 之金屬，由其形成方法等之方面來看主要係使用鎳。然而，於由 FTO 等構成之透明導電膜 12 上直接設置有由鎳構成之柵極 13 時，將其長時間放置時或增加熱處理時，形成柵極 13 之鎳會侵入透明導電膜 12 內，造成透明導電膜 12 變質。因此，電子亦會由透明導電膜 12 逆流至電解液，造成於透明導電膜 12 與電解液之間漏電流流動，而使色素增感太陽電池之光電變換效率大為降低。

【發明內容】

因此，本發明之目的係於玻璃上設置有透明導電膜，且該透明導電膜上設置有由金屬膜構成之柵極之導電性玻璃中，在該導電性玻璃業已組合於色素增感電池等光電變換元件時，獲得可防止由柵極流至電解液之漏電流及由透明導電膜流至電解液之漏電流產生之手段。

發明揭示

為了解決前述目的，第 1 態樣之發明係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有由不活潑金屬膜構成之柵極之導電性玻璃。

第 2 態樣之發明係如第 1 態樣之導電性玻璃，其中不活潑金屬係鎳、鉻、及鈷中任一者，或該等金屬中之 2 種以上之合金。

玖、發明說明

第 3 態樣之發明係如第 1 或 2 態樣之導電性玻璃，其中於由不活潑金屬膜構成之柵極表面形成之氧化物覆膜之厚度係 10~500nm。

第 4 態樣之發明係如第 1 態樣之導電性玻璃，其中僅
5 有柵極表面係由不活潑金屬構成。

第 5 態樣之發明係一種導電性玻璃之製法，係於玻璃表面形成透明導電膜，並於該透明導電膜上形成由不活潑金屬膜構成之柵極而得到導電性玻璃時，將該柵極於氧氣環境下以 120~550°C 進行加熱處理。

10 第 6 態樣之發明係一種導電性玻璃，該導電性玻璃係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有防止擴散膜，且於該防止擴散膜上設置有由含鎳之金屬膜構成之柵極者。

第 7 態樣之發明係一種導電性玻璃，該導電性玻璃係
15 於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有由含鎳之金屬膜構成之柵極，且於該柵極上及前述透明導電膜上設置有防止擴散膜者。

第 8 態樣之發明係如第 6 或 7 態樣之導電性玻璃，其中前述防止擴散膜係由鈦、氧化鈦、鈮、及鉻中任一者形
20 成者。

第 9 態樣之發明係如第 8 態樣之導電性玻璃，其中形成前述防止擴散膜之氧化鈦之厚度係 0.1 μ m 以下。

第 10 態樣之發明係一種光電變換元件，係使用如第 1、2、3、4、6、7、8、及 9 態樣中任一項之導電性玻璃而

玖、發明說明

形成者。

第 11 態樣之發明係如第 10 態樣之光電變換元件，係色素增感太陽電池。

圖式簡單說明

5 第 1 圖係顯示本發明中導電性玻璃之一例之概略截面圖。

第 2 圖係顯示柵極之平面形狀之一例之平面圖。

第 3 圖係顯示柵極之平面形狀之另一例之平面圖。

第 4 圖係顯示使用本發明之導電性玻璃之色素增感電池之例之概略截面圖。

第 5 圖係顯示本發明之導電性玻璃之另一例之概略截面圖。

第 6 圖係顯示該例之導電性玻璃之製造方法之概略截面圖。

15 第 7 圖係顯示該例之導電性玻璃之製造方法之概略截面圖。

第 8 圖係顯示該例之導電性玻璃之製造方法之概略截面圖。

第 9 圖係本發明之導電性玻璃之一例，顯示以鈦形成防止擴散膜者之漏電流之測量結果之圖表。

第 10 圖係本發明之導電性玻璃之一例，顯示以鉻形成防止擴散膜者之漏電流之測量結果之圖表。

第 11 圖係導電性玻璃之一例，係顯示無設置防止擴散膜者之漏電流之測量結果之圖表。

玖、發明說明

第 12 圖係本發明之導電性玻璃之一例，係顯示於蝕刻以鉻形成之防止擴散膜者時，測量柵極及防止擴散膜之膜厚變化之結果的圖表。

【實施方式】

5 實施發明之最佳形態

(實施形態 1)

本發明之導電性玻璃之第 1 例，舉例而言，於第 1 圖乃至第 3 圖所示之構造之導電性玻璃中，形成其柵極 13 之金屬膜係由不活潑金屬構成。

- 10 本發明中之所謂不活潑金屬，係指於大氣中等氧化性環境中，其表面可形成精緻之氧化物覆膜之金屬或該不活潑金屬群之合金或該不活潑金屬與其他金屬之合金。具體而言，可舉例有鋁、鉻、鎳、鈷、鈦、錳、鉬、鎢、鋅、錫，或鎳-鉻合金、鐵-鎳-鉻合金、鋁-鎢合金、鎳-鋅合金
- 15 、銀-鋅合金等合金。

該等金屬中，由於主要係使用電鍍之添加法作為柵極 13 之形成方法，因此宜為可電鍍之金屬，且，由於柵極 13 本身之電阻宜為低，所以尤以體積阻率低之金屬，諸如鎳、鉻、鈷或這些金屬之合金為佳。

- 20 又，柵極 13 亦可為內層由金、銀、白金等不活潑金屬以外之金屬構成，而其表面由前不活潑金屬構成之構造。該僅有表面係由不活潑金屬構成之柵極 13 之形成，例如，首先可將由金、銀、白金等不活潑金屬以外之金屬構成之柵極前驅物藉電鍍法等形成於透明導電膜 12 上，接著對該

玖、發明說明

柵極前驅物實施化學電鍍，以被覆鎳、鉻、錫等不活潑金屬。

該由不活潑金屬構成之柵極 13 之形成，雖然係以如前述之電鍍之添加法為佳，然而亦可藉濺鍍法、蒸鍍法等各種薄膜形成方法來形成。

如前述由不活潑金屬構成之柵極 13 中，於柵極 13 之製膜後其表面隨即自然地形成電絕緣性之氧化物覆膜，該絕緣性之氧化物覆膜係二氧化鈦層，可作為防止漏電流層而發揮機能。又，使用該導電性玻璃組成色素增感太陽電池時，於該導電性玻璃上燒成由氧化鈦等構成之氧化物半導體多孔膜時，必定會暴露於高溫中，因此，會於柵極 13 表面形成充足厚度之氧化物覆膜，而發揮高氧遮斷性。於該柵極 13 表面形成氧化物覆膜時，可如前述般等待自然氧化，然而，較佳之方式係亦可於氧氣環境中實施加熱處理而積極地形成氧化物覆膜。該加熱處理係因不活潑金屬之種類而異，然而，係以溫度 120~550℃，較佳溫度為 150~450℃，且時間 5~120 分鐘，較佳時間為 10~90 分鐘之條件來進行。當溫度小於 120℃ 時，時間少於 5 分鐘時無法得到充足厚度之氧化物覆膜，而當溫度超過 550℃ 時玻璃板 11 本身會融化。時間超過 120 分鐘時，熱處理早就超過所需，係不經濟的。

該加熱處理，亦可於如前述燒成以形成由氧化鈦等構成之氧化物半導體多孔膜時，以同樣溫度、時間條件燒成來進行。

玖、發明說明

如此形成之氧化物覆膜之厚度，大致為 10~500nm。該厚度小於 10nm 時，無法達成防止漏電流之效果，而超過 500nm 時前述效果亦無法完全達成，用以形成氧化物覆膜之加熱處理時間過長係不實用的。

5 第 4 圖係顯示使用如此之導電性玻璃之光電變換元件之色素增感太陽電池之例。

於第 4 圖中，標號 21 係第 1 至第 3 圖所示之導電性玻璃。於該導電性玻璃 21 之由不活潑金屬膜構成之柵極 13 上係設置有氧化物半導體多孔膜 22。

10 該氧化物半導體多孔膜 22 係由氧化鈦、氧化錫、氧化鎢、氧化鋅、氧化鋯、及氧化鈮等顯示出半導體性之金屬氧化物微粒子結合而構成，係於內部具有無數微小之空孔，且表面具有微小凹凸之多孔體，其厚度為 5~50 μ m。

該氧化物半導體多孔膜 22 如第 4 圖所示，係與柵極 15 13 一體地結合，以填埋柵極 13 之開口部 14、14...，且覆蓋柵極 13 表面整體。

該氧化物半導體多孔膜 22 之形成，係將分散有前述金屬氧化物之平均粒徑 5~50nm 之微粒子之膠體液或分散液等於柵極 13 表面，藉孔版印刷法、噴墨印刷法、輥塗布法 20、刮刀塗布法、及噴塗法等塗布方法塗布，並以 300~800 $^{\circ}$ C 燒成之方法等進行。

又，該氧化物半導體多孔膜 22 係吸附有光增感色素。該光增感色素中係使用了含有雙吡啶構造、三吡啶構造等配位子之鈦錯合體，吡咯紫質、肽花青等金屬錯合體，曙

玖、發明說明

紅、枚紅、部花青等有機色素等，可依用途、金屬氧化物半導體之種類等適當選擇。

又，標號 23 係反電極。該例中之反電極 23 係使用於聚醯亞胺、聚對苯二甲酸乙二酯等塑膠膜之一邊之面積層
5 有銅箔、鎳箔等金屬箔之金屬箔積層膜 23a 之金屬箔表面，將白金、金等導電薄膜 23b 藉蒸鍍、濺鍍等形成者，該導電膜 23b 係配置成位於該太陽電池內面側，而構成該例之色素增感太陽電池。

又，反電極 23 亦可使用除了前述以外之於金屬板等導
10 電性基板或玻璃板等非導電性基板 23a 上形成有白金、金、碳等導電膜 23b 者。又，使 p 型半導體作為電洞輸送層時，由於 p 型半導體係固體，因此，亦可於其上直接將白金等導電薄膜藉蒸鍍、濺鍍等形成而使該導電薄膜形成反電極 23。

15 於該反電極 23 與導電性玻璃 21 之氧化物半導體多孔膜 22 之間，充填電解液而構成電解質層 24。

該電解液係包含氧化還原對之非水電解液時，就不特別作限定。溶媒係使用諸如乙腈、甲氧基乙腈、丙腈、碳酸次乙酯、碳酸丙烯、及 γ -丁內酯等。

20 氧化還原對可選擇如碘/碘離子、溴/溴離子等組合，且以此作為鹽添加時之平衡離子，可於前述氧化還原對中使用鋰離子、四烷基離子、及咪唑陽離子等。又，亦可依需要添加碘等。

又，亦可使用將如此之電解液藉適當之凝膠化劑而凝

玖、發明說明

膠化之固體狀者。

又，亦可使用由 p 型半導體構成之電洞輸送層替代電解質層 24。該 p 型半導體中，可使用例如碘化銅、硫氰銅等 1 價銅化合物或聚吡咯等導電性高分子，且其中以碘化銅為佳。該使用由 p 型半導體構成之固體之電洞輸送層或凝膠化之電解質者係無漏液之虞。

如前述之導電性玻璃中，係於其透明導電膜 12 上設置有由不活潑金屬膜構成之柵極 13，因此，導電性高，且透明性亦高。又，柵極 13 係由不活潑金屬構成，因此，可於其表面形成精緻之絕緣性之氧化物覆膜，且該氧化物覆膜係作為二氧化鈦層來發揮機能，防止漏電流產生。再者，亦可藉該氧化物覆膜防止柵極 13 受電解液侵蝕。

又，由於該氧化物覆膜極為細緻，因此，該覆膜係幾乎不會產生小孔，亦不會有因小孔而產生漏電流之虞。再者，不需要於柵極 13 上形成特別之二氧化鈦層，作業性高，且有利於成本。

(實施形態 2)

第 5 圖係顯示本發明之導電性玻璃之第 2 例之概略截面圖。第 5 圖中，於與第 1 圖~第 3 圖所示之導電性玻璃之構成要素同一之構成要素附上同一符號，省略其說明。

該例之導電性玻璃，係諸如於第 1 圖至第 3 圖所示之構造之導電性玻璃中，於透明導電膜 12 上設置有防止擴散膜 31，並於該防止擴散膜 31 上設置有由含鎳之金屬膜構成之柵極 13 者。

玖、發明說明

防止擴散膜 31 係為了使形成柵極 13 之金屬膜中所含之鎳無法侵入、擴散至形成透明導電膜 12 之 FTO 等，而設置於透明導電膜 12 與柵極 31 之間者，亦可使用任何一種與 ITO 或 FTO 等密著性高，且與其他金屬密著性高之材料，然而，宜以諸如鈦、氧化鈦、鈮、鉻等中任一者形成為佳。其中，氧化鈦由於耐氣候性、耐熱性、耐藥品性優良，且為化學上極為穩定之材料，將該導電性玻璃使用於色素增感電池時不會影響發電特性(電變換效率等)，因此較佳，尤其鈦藉燒成會成為穩定之氧化鈦，所以更佳。

防止擴散膜 31 之厚度係 $0.005\sim 0.2\mu\text{m}$ ，且以 $0.01\sim 0.03\mu\text{m}$ 為佳，當防止擴散膜 31 之厚度小於 $0.005\mu\text{m}$ 時，無法防止形成柵極 3 之金屬膜中所含之鎳侵入、擴散至形成透明導電膜 12 之 FTO 等。另一方面，防止擴散膜 31 之厚度超過 $0.2\mu\text{m}$ 時，導電性玻璃使用於色素增感電池時會有光電變換效率降低之虞。尤其，防止擴散膜 31 係由氧化鈦形成時，其厚度係以 $0.1\mu\text{m}$ 以下為佳，且尤宜為 $0.01\sim 0.03\mu\text{m}$ 。如此一來，擴散防止膜 31 係由氧化鈦形成時，即使其厚度非常薄，發電特性亦不會劣化，且亦可防止形成柵極 13 之金屬膜中所含之鎳侵入、擴散至形成透明導電膜 12 之 FTO 等。

接著，針對如此之導電性玻璃之製造方法之一例作說明。

首先，準備一於第 6 圖所示之玻璃板 11 上設置有 ITO、FTO 等透明導電膜 12 之透明導電玻璃 32。如此之透明

玖、發明說明

導電玻璃 32 係市面上有販售的，可由例如日本旭日玻璃(股份)有限公司、日本板玻璃(股份)有限公司等購得。

將該透明導電玻璃 32 之透明導電膜 12 表面藉電漿洗淨等洗淨，並於其上濺鍍銀、鉻、鎳或金而形成晶種層 33。接著，將該晶種層 33 表面藉電漿洗淨等洗淨，且於其上濺鍍鈦、氧化鈦、鈮或鉻而形成防止擴散膜 31。

接著，於該防止擴散膜 31 上貼上、曝光、顯像抗旱膜，如第 7 圖所示，形成具有柵極 13 之平面形狀之圖案之掩膜 34，接著施行烘焙、活性化處理。

接著，於由掩膜 34 露出之防止擴散膜 31 上，將防止擴散膜 31 作為一邊之電極，施行鍍鎳，如第 8 圖所示，形成構成柵極 13 之鎳層 35。該鍍鎳最初係以高電流密度之觸擊電極進行，接著再以普通電流密度之電解鍍鎳進行，可提高密著性，係較佳之方法。該電解鍍鎳所使用之電解鍍鎳液，可舉例有將氨基磺酸作為溶媒之氨基磺酸鎳液、瓦特浴(硫酸鎳系)、氯化浴(氯化鎳系)等。

之後，將殘餘之掩膜 34 剝離、除去，並加熱全體以使其成為柵極 13 之鎳層 35，位於該鎳層 35 下面之防止擴散膜 31 及晶種層 33 合金化。此外，亦可將位於掩膜 34 下面之防止擴散膜 31 及晶種層 33 適當地蝕刻除去。

接著，將全體洗淨，得到第 5 圖所示之構造之導電性玻璃。

此外，該導電性玻璃之製造方法中，亦可不如前述般設置掩膜 34，而於防止擴散膜 31 表面全體形成鎳層 35 後

玖、發明說明

，將該鎳層 35 藉乾蝕刻加工成所需形狀，而形成柵極 13
。以往，形成於由 FTO 等構成之透明導電膜上之鎳層藉乾
蝕刻除去時，鎳之蝕刻速度/由 FTO 構成之透明導電膜之
蝕刻速度之比為 1/6，因此，鎳層具有厚度不均勻性或蝕刻
5 不均勻性時，為了除去該不均勻性而過度地進行蝕刻時，
業已除去鎳層之部份之透明導電膜係過蝕刻而劣化。

另外，鈦之蝕刻速度/鎳之蝕刻速度之比係 1/5，因此
，即使鎳層上具有厚度之不均勻性，或蝕刻不均勻性時，
直至鎳層完全除去之前，蝕刻係一直作用於鈦層(防止擴散
10 層)，因此，透明導電膜不會過蝕刻。

因此，該製法係於透明導電膜 12 與鎳層 35 之間設置
有由鈦等構成之防止擴散膜 31，因此，如此之透明導電膜
12 不會因過蝕刻而產生劣化。

又，防止擴散膜 31 可至少僅設置於透明導電膜 12 與
15 構成柵極 13 之鎳層 35 之間，然而，以設置於透明導電膜
12 表面整體為佳。

如前述，於製造本發明之導電性玻璃時，係不設置掩
膜 34，而於防止擴散膜 31 表面整體形成鎳層 35 後，將該
鎳層 35 藉乾蝕刻加工成所需形狀，而形成柵極 13。因此
20 ，僅於透明導電膜 12 與構成柵極 13 之鎳層 35 之間形成有
防止擴散膜 35 時，透明導電膜 12 與之後藉蝕刻除去之鎳
層 35 會暫時地接觸，因此，形成鎳層 35 之鎳可能會侵入
、擴散至形成透明導電膜 12 之 FTO 等。因此，防止擴散
膜 31 宜設置於透明導電膜 12 表面整體。

玖、發明說明

此外，即使不將位於柵極 13 下面之部份以外之防止擴散膜 31 藉蝕刻除去，而殘留於透明導電膜 12 上時，導電性玻璃之發電特性亦不會劣化。

第 5 圖所示之導電性玻璃，係於玻璃板 11 表面所設置之透明導電膜 12 上設置有防止擴散膜 31，並於該防止擴散膜 31 上設置有柵極 13，然而，並非限定於此。

該實施形態 2 之變形例，則係於玻璃板 11 表面所設置之透明導電膜 12 上設置有柵極 13，並於該柵極 13 上及透明導電膜 12 上設置有防止擴散膜 31 者。

10 該變形例之導電性玻璃中，其製造過程中，於透明導電膜 12 前面形成構成柵極 13 之含有鎳之金屬膜後，將多餘之金屬膜蝕刻去除而形成柵極 13 之步驟中，鎳可能會侵入至透明導電膜 12 而使透明導電膜 12 劣化，造成漏電流流動。然而，該變形例之導電性玻璃係於柵極 13 及透明導電膜 12 前面設置防止擴散膜 31，因此，即使透明導電膜 12 劣化，亦可防止由透明導電膜 12 流至電解液之漏電流。

20 製造該變形例之導電性玻璃時，舉例而言，係於玻璃板 11 表面所設置之透明導電膜 12 上，貼上、曝光、顯像抗旱膜，以形成具有柵極 13 之平面形狀之圖案之掩膜，再烘焙並施行活性化處理。

接著，於由掩膜露出之透明導電膜 12 上，將透明導電膜 12 作為一邊之電極，施行鍍鎳，而形成構成柵極 13 之鎳層。之後，將剩餘之掩膜剝離、除去，並加熱全體而使

玖、發明說明

構成柵極 13 之鎳層，與位於該鎳層下面之透明導電膜 12 合金化。接著，於柵極 13 上面及透明導電膜 12 上面，濺鍍鈦、氧化鈦、鈮或鉻而形成防止擴散膜 31。

5 使用如此之導電性玻璃製成作為光電變換元件之色素增感太陽電池時，係與先前之實施形態 1 相同，除了使用第 5 圖所示之於透明導電膜 12 上設置有防止擴散膜 31，並於該防止擴散膜 31 上設置有柵極 13 之導電性玻璃以外，其他皆相同，省略其說明。

10 如前述構成之導電性玻璃中，係於由 FTO 等構成之透明導電膜 12 與由含有鎳之金屬膜構成之柵極 13 之間，設置有由鈦或氧化鈦等構成之防止擴散膜 31，因此，可防止構成柵極 13 之鎳侵入、擴散至形成透明導電膜 12 之 FTO 等，因此可防止由透明導電膜 12 流至電解液之漏電流之產生。又，藉設置防止擴散膜 31，可防止蝕刻防止擴散膜 31
15 上所形成之金屬薄膜以形成柵極 13 時，透明導電膜 12 會過蝕刻而劣化。

以下，顯示具體例，然而，本發明並非限定於該等具體例。

(例 1)

20 該例 1 係對應前述實施形態 1 者。

準備一於厚度 2mm 之玻璃板上形成有由厚度 $0.5\mu\text{m}$ 之 FTO 構成之透明導電膜之透明導電玻璃。

於該透明導電玻璃之前述 FTO 上，設置有如第 2 圖所示之格子狀之柵極。形成柵極之金屬之種類及其形成方法

玖、發明說明

係如下，然而為了比較，針對一部份之金屬形成有由氧化鈦或 FTO 構成之二氧化鈦層。

	金屬種類	形成方法	
	1. 鋁	蒸鍍法	
5	2. 鈦	濺鍍法	
	3. 鉻	電鍍法	
	4. 鈷	電鍍法	
	5. 鎳	電鍍法	
	6. 金	電鍍法	
10	7. 白金	電鍍法	
	8. 銀	電鍍法	
	9. 白金	電鍍法	形成有由氧化鈦構成之二氧化鈦層
	10. 金	電鍍法	形成有由氧化鈦構成之二氧化鈦層
	11. 銀	電鍍法	形成有由氧化鈦構成之二氧化鈦層
15	12. 金	電鍍法	形成有由 FTO 構成之二氧化鈦層
	13. 銀	電鍍法	形成有由 FTO 構成之二氧化鈦層

柵極之線之厚度係 $5\mu\text{m}$ ，線之寬度係 $40\mu\text{m}$ ，開口部之大小係縱長 $860\mu\text{m}$ ，橫長 $5000\mu\text{m}$ 之長方形，且開口率為 95%。

20 如此地得到之導電性玻璃之表面電阻中，於 $0.1\sim 0.8\Omega/\square$ ，且波長 550nm 時之透光率係 75~80%。

接著，於該導電性玻璃之柵極上形成氧化物半導體多孔膜。該氧化物半導體多孔膜之形成，係將粒徑約 20nm 之氧化鈦微粒子分散於乙醯基脲而形成膏，並將此藉條形

玖、發明說明

碼(barcode)法於前述柵極上塗布成厚度 $15\mu\text{m}$ ，俟乾燥後以 400°C 加熱燒成 1 小時來進行。燒成後之氧化物半導體多孔膜吸附有鈎色素。

且準備一於厚度 2mm 之玻璃板設置有厚度 $5\mu\text{m}$ 之 FTO 之透明導電玻璃作為反電極，並將前述導電性玻璃與反電極貼合，且於其間隙充填碘/碘化物之電解液以形成電解質層，而製作色素增感太陽電池。

得到之太陽電池之面尺寸係 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。

針對該等太陽電池，進行由柵極流至電解液之漏電流之測量。測量係以於電池連接雙極電源，並於電壓 $0\sim 1\text{V}$ 之範圍內一面掃描一面測量電流量之方法來實施。

將結果顯示於表 1。

表 1 中之所謂耐乾腐蝕性，係對將金屬高溫地加熱而使其氧化時之表面狀態進行評價，其表面有些許粗糙時以 \triangle 表示，幾乎沒有粗糙者則以 \circ 表示，而完全不粗糙者係以 \odot 表示。又，耐碘性係表示氧化還原對相對於碘/碘離子之電解液之耐藥品性，形成於柵極表面之厚度 50nm 之金屬膜與電解液接觸 1 個月亦不會消失的為 \circ ，消失的為 \times 。

又，漏電流係使掃描電壓為 500mV 時之漏電流小於 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 者為 \odot ， $0.01\sim 0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 者為 \circ ，而 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 以下者則為 \triangle ，超過 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 者為 \times 。

由表 1 之結果可得知形成柵極之不活潑金屬中，以鎳為最佳，其次為鋁。

玖、發明說明

表 1

	耐乾腐蝕性	耐碘性	漏電流		耐乾腐蝕性	耐碘性	漏電流
1	△ (白點)	○	◎	8	○ (白色)	×	—
2	○ (干涉色)	○	○	9	—	○	△
3	○ (黑)	○	○	10	—	○	△
4	○ (黑)	○	○	11	—	○	△
5	○ (黑)	○	◎	12	—	○	×
6	◎	○	×	13	—	○	△
7	◎	○	×				

(例 2)

該例 2 係對應前述實施形態 1，檢討形成柵極之不活潑金屬表面之氧化物覆膜之厚度或形成條件等。

5 首先，製作 2 種電池樣品。

電池樣品 A

準備於厚度 2.0mm 之玻璃板表面形成有由厚度 500nm 之 FTO 構成之透明導電膜之工作電極側之基板，並使黏貼有厚度 0.05mm 之白金箔之厚度 2.0mm 之玻璃板作為反電

玖、發明說明

極之基板，將該等 2 片基板密封，於基板間之間隙充填碘/碘化物之電解液而形成電池樣品 A。

電池樣品 B

其工作電極側之基板，係於厚度 2.0mm 之玻璃板表面
5 形成有厚度 500nm 之由 FTO 構成之透明導電膜，並於該透明導電膜上以電鍍法形成構成由各種不活潑金屬(鎳、鉻、鋁、鈷、鈦)構成之厚度 $1\mu\text{m}$ 之柵極之膜，作為工作電極側之基板。並將該基板以溫度 $120\sim 450^{\circ}\text{C}$ ，時間 5~120 分鐘之條件於大氣中加熱處理。除了使用該工作電極側之基
10 板以外，係與電池樣品 A 同樣地製作電池樣品 B。

分別針對電池樣品 A，測量由透明導電膜流至電解液之漏電流，針對電池樣品 B 測量由柵極流至電解液之漏電流。漏電流之測量皆係於透明導電膜與白金箔之間，連接雙極電源，於施加電壓 $-1\sim +1\text{V}$ 之範圍內一面掃描一面測
15 量電流量。

漏電流量係以掃描電壓 $+0.5\text{V}$ 時之電流量作評價。

將於電池樣品 A 之漏電流值作為基準值，並將於電池樣品 B 之漏電流值相對於該基準值為大者評價為 x，大致同一程度者為 Δ ，較基準值還小的為 \bigcirc ，及為基準值之 10
20 分之 1 以下的為 \odot 。

將該評價與不活潑金屬之種類與熱處理條件之關係表示於表 2 至表 6。

表 2

玖、發明說明

Ni		熱處理時間					
		5 分	10 分	30 分	60 分	90 分	120 分
熱 處 理 溫 度	120°C	x	x	x	x	x	△
	150°C	x	△	△	○	○	○
	200°C	△	○	○	○	◎	◎
	300°C	○	○	◎	◎	◎	◎
	450°C	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表 3

Cr		熱處理時間					
		5 分	10 分	30 分	60 分	90 分	120 分
熱 處 理 溫 度	120°C	x	x	x	x	x	△
	150°C	x	x	△	△	△	○
	200°C	x	△	○	○	○	○
	300°C	○	○	○	○	○	○
	450°C	○	○	○	○	◎	◎

表 4

Co		熱處理時間					
		5 分	10 分	30 分	60 分	90 分	120 分
熱 處 理	120°C	x	x	x	x	x	x
	150°C	x	x	x	x	x	x
	200°C	x	x	x	x	x	△

玖、發明說明

溫	300°C	x	x	△	△	△	○
度	450°C	△	△	○	○	○	○

表 5

Al		熱處理時間					
		5 分	10 分	30 分	60 分	90 分	120 分
熱 處 理 溫 度	120°C	x	x	x	x	x	△
	150°C	△	△	○	○	○	○
	200°C	△	○	○	○	○	○
	300°C	○	○	○	○	◎	◎
	450°C	○	○	◎	◎	◎	◎

表 6

Ti		熱處理時間					
		5 分	10 分	30 分	60 分	90 分	120 分
熱 處 理 溫 度	120°C	x	x	x	△	△	△
	150°C	x	△	△	○	○	○
	200°C	△	○	○	○	○	◎
	300°C	○	○	○	◎	◎	◎
	450°C	○	◎	◎	◎	◎	◎

由該等表所示之結果可得知，不論哪種不活潑金屬，於溫度 120~450°C，時間 5~120 分之熱處理下，漏電流皆有降低，且，皆於形成柵極之不活潑金屬表面形成有防止漏電流之充足厚度之氧化物覆膜。進而，以場效應掃描電子顯微鏡觀察熱處理後之柵極表面時，可得知於表 2~6 評

玖、發明說明

價為△者之氧化物覆膜厚度約為 10nm，評價為○者約 50nm，評價為◎者則約 100nm 以上。

此外，適用為實際之色素增感太陽電池者，其評價必需為△以上。

5 (例 3)

該例 3 係對應前述實施形態 2。

準備一於厚度 2mm 之玻璃板上設置有由厚度 $0.5\ \mu\text{m}$ 之 FTO 構成之透明導電膜之市售之透明導電玻璃(日本旭日玻璃(股份)有限公司製)

10 並於該透明導電玻璃之 FTO 上藉濺鍍形成由厚度 $0.05\ \mu\text{m}$ 之鎳構成之晶種層。

接著，於該晶種層上藉濺鍍形成由厚度 $0.025\ \mu\text{m}$ 之鈦或鉻構成之防止擴散膜。

15 然後，於該防止擴散膜上如前述方法使用氨基磺酸鎳液進行鍍鎳後，以 450°C 熱處理而設置由鎳構成之如第 2 圖所示之格子狀之柵極，以製造導電性玻璃。此時，令熱處理鍍鎳之時間為 0 分、30 分、60 分、及 120 分。

20 為了比較，製造一不設置防止擴散層，僅設置由鎳構成之晶種層，並於該晶種層上設置由鎳構成之柵極之導電性玻璃。

柵極之線之厚度為 $5\ \mu\text{m}$ ，線之寬度為 $40\ \mu\text{m}$ ，開口部之大小為縱長 $860\ \mu\text{m}$ ，橫長 $5000\ \mu\text{m}$ 之長方形，開口率為 95%。

如此得到之導電性玻璃之表面電阻，於 $0.1\ \Omega/\square$ ，波

玖、發明說明

長為 550nm 時之透光率為 75~80%。

接著，該導電性玻璃之柵極上形成氧化物半導體多孔膜。該氧化物半導體多孔膜之形成，係將粒徑約 20nm 之氧化鈦微粒子分散於乙醯基脛形成為膏，並將此於前述柵
5 極上藉條形碼(barcode)法塗布成厚度 $15\mu\text{m}$ ，俟乾燥後以 400°C 加熱燒成 1 小時來進行。燒成後之氧化物半導體多孔膜吸附有鈎色素。

準備一於厚度 2mm 之玻璃板設置有厚度 $5\mu\text{m}$ 之 FTO
10 之透明導電玻璃作為反電極，將前述導電性玻璃與該反電極貼合，並於其間隙充填碘/碘化物之電解液形成電解質層，而製成色素增感太陽電池。

得到之色素增感太陽電池之平面尺寸係 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 。

針對該等色素增感太陽電池，測量由透明導電膜流至
15 電解液之漏電流。測量係以於電池連接雙極電源，於電壓 $-1\text{V}\sim +1\text{V}$ 之範圍內，一面掃描一面測量電流量之方法來實施。

將結果顯示於第 9 圖~第 11 圖。

第 9 圖係顯示使用設置有由鈦構成之防止擴散膜之導
20 電性玻璃之色素增感太陽電池之漏電流之測量結果，由該圖之結果可確認出，即使於設置有由鈦構成之防止擴散膜之導電性玻璃施行熱處理，漏電流亦不會增加。尤其，電壓於 500mV 以下時，係幾乎不會產生漏電流。

第 10 圖係顯示使用設置有由鉻構成之防止擴散膜之導

玖、發明說明

電性玻璃之色素增感太陽電池之漏電流之測量結果，由該圖可確認出，即使於設置有由鉻構成之防止擴散膜之導電性玻璃施行熱處理，漏電流亦不會增加。尤其，電壓於500mW以下時，幾乎不會產生漏電流。

- 5 第11圖係顯示使用無設置防止擴散膜之導電性玻璃之色素增感太陽電池之漏電流之測量結果，由該圖之結果可確認出，設置由鎳構成之柵極後，進行熱處理時漏電流增加。

- 10 於設置有由鈦構成之防止擴散膜之導電性玻璃施行蝕刻處理，並測量此時之由鎳構成之柵極及由鈦構成之防止擴散膜之膜厚之變化，將其結果顯示於第12圖。

由該第12圖之結果可確認出，由鎳構成之柵極之膜厚係隨蝕刻時間增加逐漸減少，而由鈦構成之防止擴散膜則幾乎沒有受到蝕刻，係穩定地存在。

- 15 由以上說明，本發明之導電性玻璃，係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有由不活潑金屬膜構成之柵極者，因此，導電性玻璃之電傳導性極高，且，可使透明導電膜之厚度為薄，而幾乎不遮斷柵極之光，因此，透光率高。

- 20 又，係由不活潑金屬構成柵極，因此，可於該柵極表面形成絕緣性之細緻之氧化物覆膜，該氧化物覆膜係作為二氧化鈦層而發揮機能，將該玻璃組入色素增感太陽電池時，可阻止由柵極流至電解液之漏電流。因此，在作為色素增感太陽電池時之光電變換效率高。

玖、發明說明

又，係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有防止擴散膜，且於該防止擴散膜上設置有由含鎳之金屬膜構成之柵極，因此，可防止形成柵極之金屬所含之鎳侵入、擴散至形成透明導電膜之 FTO 等，因此，

5 可防止由透明導電膜流至電解液之漏電流之產生。

因此，將該導電性玻璃使用於色素增感太陽電池等光電變換元件時，光電變換效率高。又，藉設置防止擴散膜，可於蝕刻防止擴散膜上所形成之金屬薄膜而形成柵極時，防止透明導電膜過蝕刻而劣化。

10 產業上之利用領域

該發明之導電性玻璃，係可使用於色素增感太陽電池等光電變換元件之工作電極，而可製造具有高光電變換效率之色素增感太陽電池。

【圖式簡單說明】

15 第 1 圖係顯示本發明中導電性玻璃之一例之概略截面圖。

第 2 圖係顯示柵極之平面形狀之一例之平面圖。

第 3 圖係顯示柵極之平面形狀之另一例之平面圖。

第 4 圖係顯示使用本發明之導電性玻璃之色素增感電池之例之概略截面圖。

20

第 5 圖係顯示本發明之導電性玻璃之另一例之概略截面圖。

第 6 圖係顯示該例之導電性玻璃之製造方法之概略截面圖。

玖、發明說明

第 7 圖係顯示該例之導電性玻璃之製造方法之概略截面圖。

第 8 圖係顯示該例之導電性玻璃之製造方法之概略截面圖。

5 第 9 圖係本發明之導電性玻璃之一例，顯示以鈦形成防止擴散膜者之漏電流之測量結果之圖表。

第 10 圖係本發明之導電性玻璃之一例，顯示以鉻形成防止擴散膜者之漏電流之測量結果之圖表。

10 第 11 圖係導電性玻璃之一例，係顯示無設置防止擴散膜者之漏電流之測量結果之圖表。

第 12 圖係本發明之導電性玻璃之一例，係顯示於蝕刻以鉻形成之防止擴散膜者時，測量柵極及防止擴散膜之膜厚變化之結果的圖表。

【圖式之主要元件代表符號表】

11...玻璃板	23b...導電膜
12...透明導電膜	24...電解質層
3,13...柵極	31...防止擴散膜
14...開口部	32...透明導電玻璃
15...線	33...晶種層
16...集電極	34...掩膜
21...導電性玻璃	35...鎳層
22...氧化物半導體多孔膜	
23...反電極	
23a...金屬箔積層膜,非導電性基板	

肆、中文發明摘要

本發明係於玻璃上設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有由金屬膜構成之柵極之導電性玻璃，係可於該導電性玻璃業已組合於色素增感太陽電池等光電變換元件時防止由柵極流至電解液之漏電流，且進一步防止由透明導電膜流至電解液之漏電流。係於玻璃板(11)上設置有 ITO、FTO 等透明導電膜(12)，並於該透明導電膜(12)上設置由不活潑金屬膜構成之柵極(13)，而形成導電性玻璃。形成該柵極(13)之不活潑金屬，可舉例有鋁、鉻、鎳、鈷、及鈦等。該不活潑金屬表面所形成之絕緣性之細緻氧化物覆膜係可防止由柵極流至電解液之漏電流。又，係於透明導電膜(12)與由金、銀、及鎳等構成之柵極(13)之間設置由鈦、氧化鈦等構成之防止擴散膜，以防止由透明導電膜(12)流至電解液之漏電流。

伍、英文發明摘要

An electro conductive glass is disclosed. The electro conductive glass is comprised a glass plate, an electro conductive transparent coating on the glass plate and a metal grid on the electro conductive transparent coating. The metal grid is made of metal, which easily forms passive state surface layer. The metal is selected from group of Al, Cr, Co, Ni and Ti. The electro conductive glass prevents leak current resulting between the metal grid and electrolyte, when photovoltaic cell such as dye sensitized solar cell is assembled using the electro conductive glass.

陸、(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：

11...玻璃板

12...透明導電膜

13...柵極

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾、申請專利範圍

1. 一種導電性玻璃，係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有由不活潑金屬膜構成之柵極者。
- 2 如申請專利範圍第 1 項之導電性玻璃，其中不活潑金屬係鎳、鉻、及鈷中任一者，或該等金屬中之 2 種以上之合金。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之導電性玻璃，其中於由不活潑金屬膜構成之柵極表面形成之氧化物覆膜之厚度係 10~500nm。
- 10 4. 如申請專利範圍第 1 項之導電性玻璃，其中僅有柵極表面係由不活潑金屬構成。
5. 一種導電性玻璃之製法，係於玻璃表面形成透明導電膜，並於該透明導電膜上形成由不活潑金屬膜構成之柵極而得到導電性玻璃時，將該柵極於氧氣環境下以
15 120~550°C 進行加熱處理。
6. 一種導電性玻璃，係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有防止擴散膜，且於該防止擴散膜上設置有由含鎳之金屬膜構成之柵極者。
7. 一種導電性玻璃，係於玻璃表面設置有透明導電膜，並於該透明導電膜上設置有由含鎳之金屬膜構成之柵極，且於該柵極上及前述透明導電膜上設置有防止擴散膜者。
20
8. 如申請專利範圍第 6 或 7 項之導電性玻璃，其中前述防止擴散膜係由鈦、氧化鈦、鈮、及鉻中任一者形成

拾、申請專利範圍

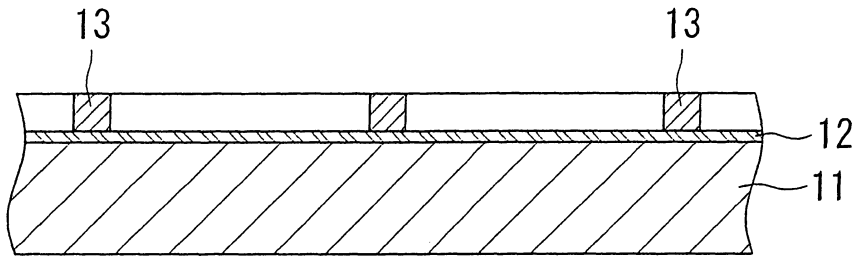
者。

9. 如申請專利範圍第 8 項之導電性玻璃，其中形成前述防止擴散膜之氧化鈦之厚度係 $0.1 \mu\text{m}$ 以下。

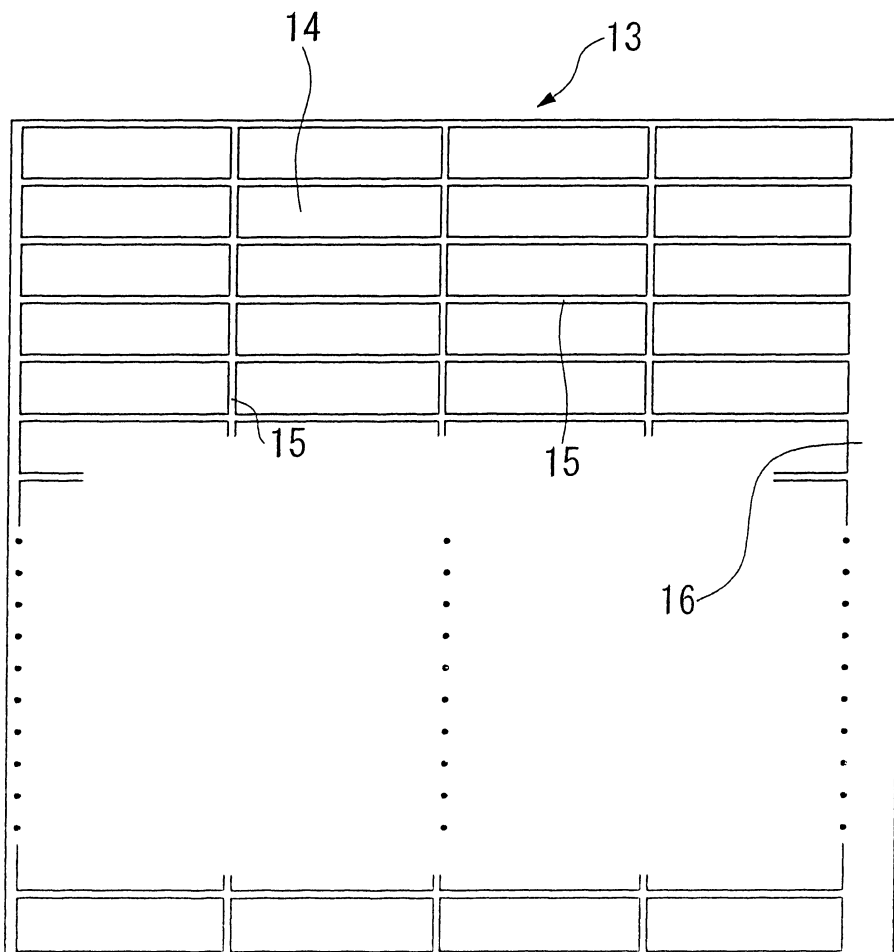
10. 一種光電變換元件，係使用如申請專利範圍第 1、2、3
5 、4、6、7、8、及 9 項中任一項之導電性玻璃而形成者。

11. 如申請專利範圍第 10 項之光電變換元件，係色素增感太陽電池。

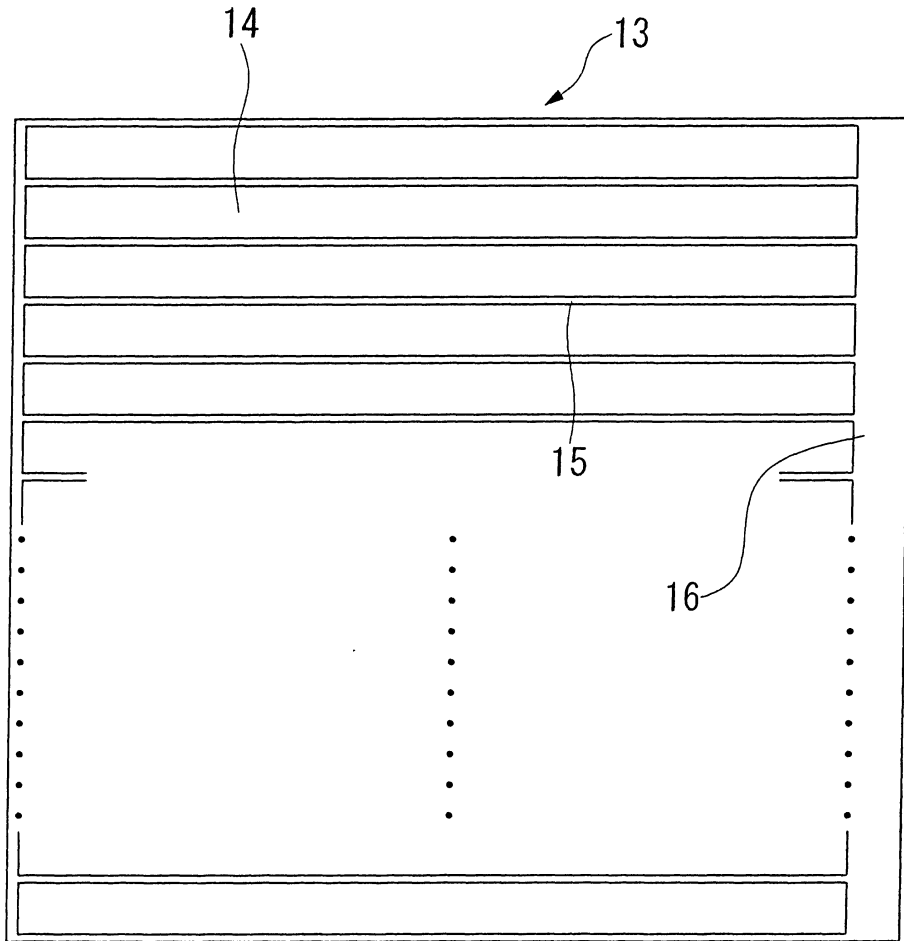
第 1 圖



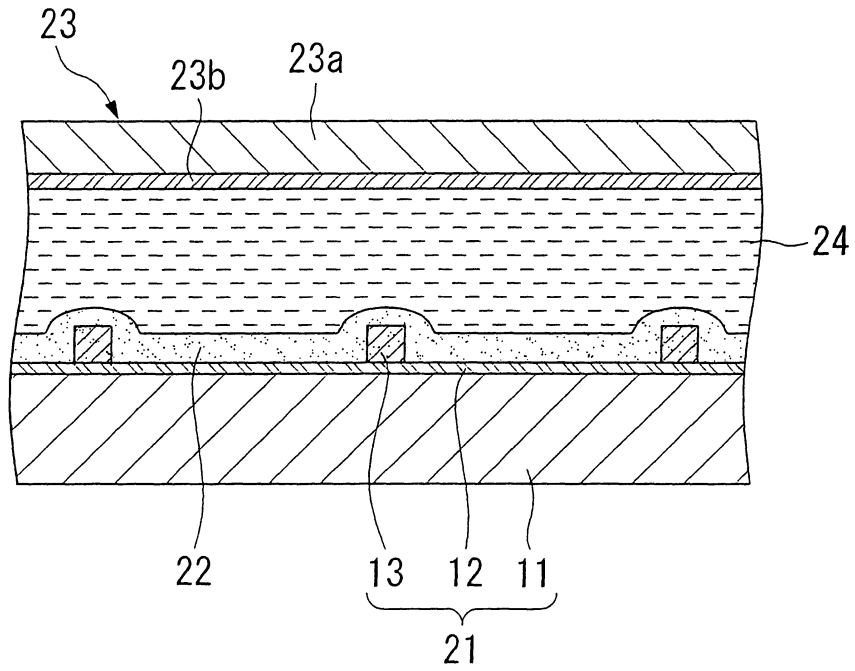
第 2 圖



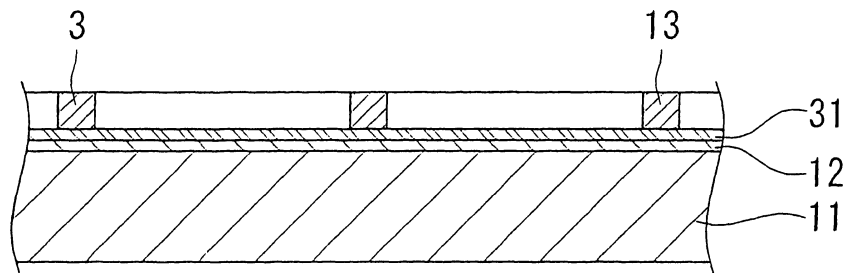
第 3 圖



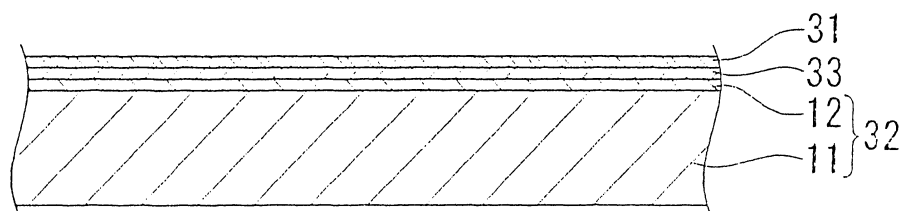
第 4 圖



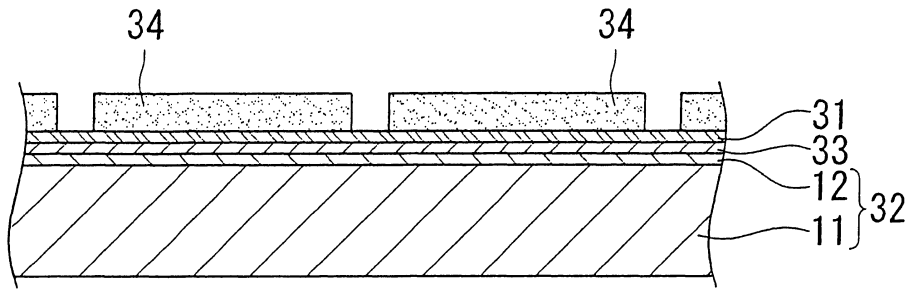
第 5 圖



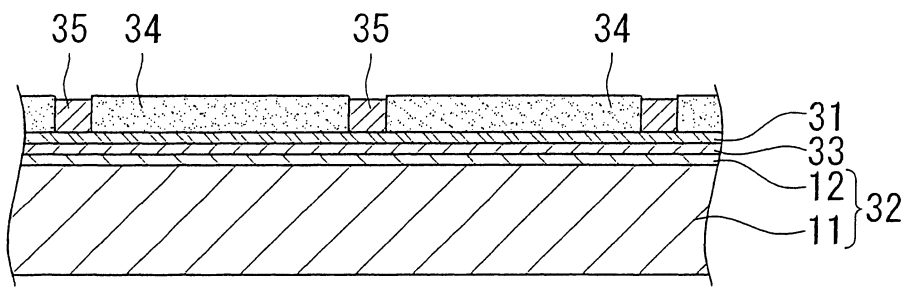
第 6 圖



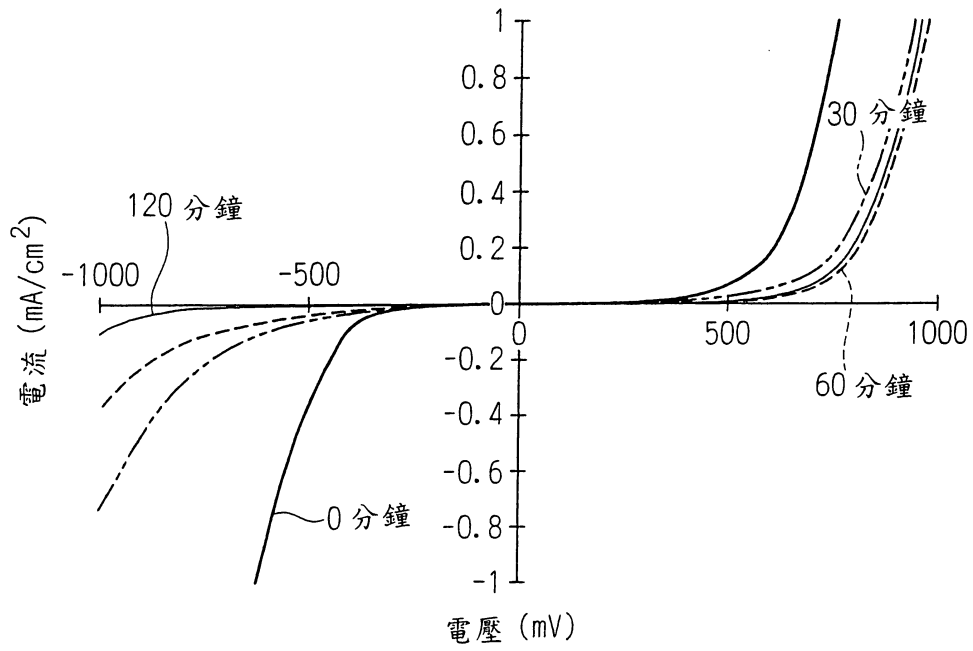
第 7 圖



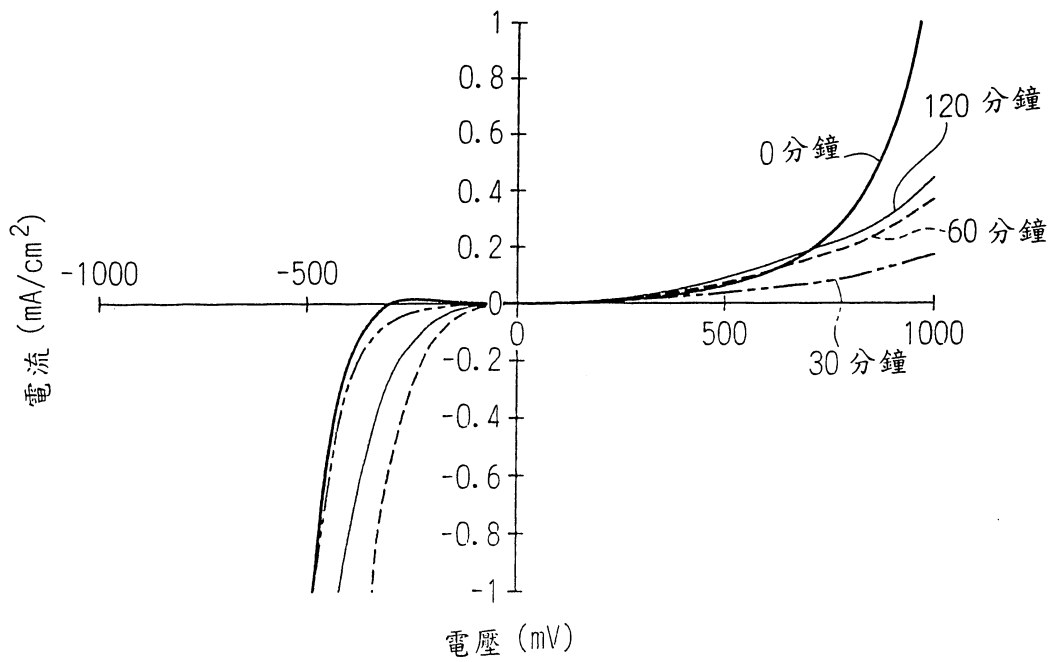
第 8 圖



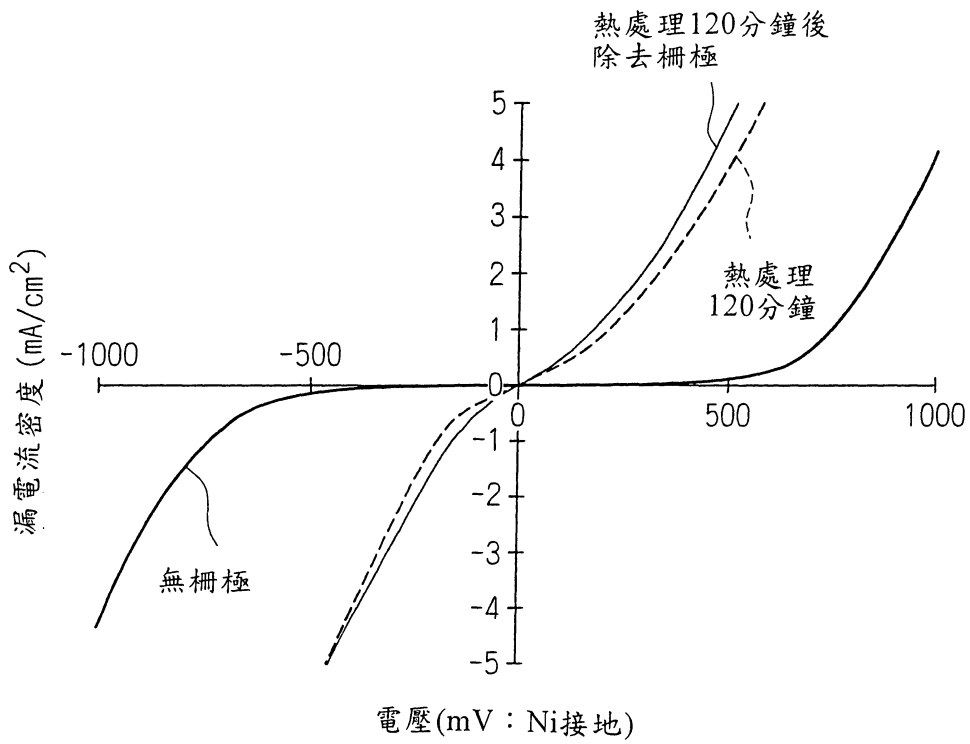
第 9 圖



第 10 圖



第 11 圖



第 12 圖

