

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4071719号  
(P4071719)

(45) 発行日 平成20年4月2日(2008.4.2)

(24) 登録日 平成20年1月25日(2008.1.25)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 B	5/14 (2006.01)	HO 1 B	5/14 A
HO 1 L	31/04 (2006.01)	HO 1 L	31/04 Z
HO 1 M	14/00 (2006.01)	HO 1 M	14/00 P

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-579235 (P2003-579235)	(73) 特許権者	000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成15年3月25日(2003.3.25)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(86) 国際出願番号	PCT/JP2003/003626	(74) 代理人	100108578 弁理士 高橋 詔男
(87) 国際公開番号	W02003/081609	(74) 代理人	100089037 弁理士 渡邊 隆
(87) 国際公開日	平成15年10月2日(2003.10.2)	(74) 代理人	100101465 弁理士 青山 正和
審査請求日	平成16年6月4日(2004.6.4)	(72) 発明者	岡田 顕一 日本国東京都江東区木場1丁目5番1号 株式会社フジクラ内
(31) 優先権主張番号	特願2002-86859 (P2002-86859)		
(32) 優先日	平成14年3月26日(2002.3.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2002-333598 (P2002-333598)		
(32) 優先日	平成14年11月18日(2002.11.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性ガラスおよびこれを用いた光電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス表面に透明導電膜が設けられ、この透明導電膜の上に拡散防止膜が設けられ、この拡散防止膜の上にニッケルを含む金属の膜からなるグリッドが設けられたことを特徴とする導電性ガラス。

【請求項2】

ガラス表面に透明導電膜が設けられ、この透明導電膜の上にニッケルを含む金属の膜からなるグリッドが設けられ、このグリッド上および前記透明導電膜上に拡散防止膜が設けられたことを特徴とする導電性ガラス。

【請求項3】

前記拡散防止膜が、チタン、酸化チタン、ニオブ、クロムのいずれかで形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の導電性ガラス。

【請求項4】

前記拡散防止膜を形成する酸化チタンの厚みが0.1 μm以下であることを特徴とする請求項3に記載の導電性ガラス。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれか一項に記載の導電性ガラスを用いてなる光電変換素子。

【請求項6】

色素増感太陽電池である請求項5に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【 発明の属する技術分野 】

この発明は、色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いられる導電性ガラスに関し、導電性、透明性が高く、光電変換素子とした時に、その漏れ電流を低減できるようにしたものである。

## 【 0 0 0 2 】

## 【 従来技術 】

このような導電性ガラスに関して、本発明者が先に日本特許出願番号特願 2 0 0 1 - 4 0 0 5 9 3 号 ( 2 0 0 1 年 1 2 月 2 8 日出願 ) 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。

図 1 において、符号 1 1 はガラス板を示す。このガラス板 1 1 は、厚さ 1 ~ 5 mm 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。

## 【 0 0 0 3 】

このガラス板 1 1 の上には、このガラス板 1 1 の全面を被覆する透明導電膜 1 2 が設けられている。この透明導電膜 1 2 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るもので、厚さが 0 . 2 ~ 1 μ m 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。

## 【 0 0 0 4 】

この透明導電膜 1 2 上には、金属膜からなるグリッド 1 3 がこれに密着して設けられている。このグリッド 1 3 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、上記透明導電膜 1 2 とともに働くものである。

このグリッド 1 3 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のものである。

## 【 0 0 0 5 】

図 2 に示す格子状のグリッド 1 3 では、縦 4 5 0 ~ 2 0 0 0 μ m、横 2 0 0 0 ~ 2 0 0 0 μ m の長方形の開口部 1 4、1 4 . . . が無数形成されており、格子をなす縦横の金属膜からなる線 1 5 はの線幅は、1 0 ~ 1 0 0 0 μ m となっている。また、その一辺には集電用の幅広の集電極 1 6 が縦方向に伸びて形成されている。

## 【 0 0 0 6 】

図 3 に示す櫛歯状のグリッド 1 3 では、櫛歯をなす金属膜からなる幅 1 0 ~ 1 0 0 0 μ m の線 1 5、1 5 . . . が無数に互いに平行に 4 5 0 ~ 2 0 0 0 μ m の間隔をあけて形成されて、無数の開口部 1 4、1 4 . . . 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 1 6 が形成されている。

## 【 0 0 0 7 】

このグリッド 1 3 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 1 5 の厚さは 1 ~ 2 0 μ m、好ましくは 3 ~ 1 0 μ m となっている。

## 【 0 0 0 8 】

また、このグリッド 1 3 の開口率は、9 0 ~ 9 9 % とされる。ここでの開口率とは、単位面積中に占める線 1 5 の全面積の比で定義されるものである。

このような導電性ガラスの全表面における透明導電膜 1 2 とグリッド 1 3 とを加味した全体の表面抵抗 (シート抵抗と言う。) は、1 ~ 0 . 0 1 / 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 1 0 ~ 1 0 0 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。

## 【 0 0 0 9 】

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ものである。すなわち、グリッド 1 3 の存在により導電性が格段に向上するので、透明導電膜 1 2 の厚さを薄くすることができ、しかもグリッド 1 3 の開口率が 9 0 ~ 9 9 % であるので、グ

10

20

30

40

50

リッド13の存在による入射光の遮断もほとんどないためである。

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可能性がある。

【0010】

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。

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、このバリアー層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ようになることが予想される。

【0011】

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法などにより行うことができる。

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。

【0012】

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。

【0013】

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、コスト的に降り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と言う手段は、実用的ではないものであった。

【0014】

また、グリッド13をなす金属としては、その形成手段などの点からニッケルが主に用いられる。しかし、FTOなどからなる透明導電膜12上に直接ニッケルからなるグリッド13を設けた場合には、これを長時間放置したときや熱処理を加えたときに、グリッド13をなすニッケルが透明導電膜12内に侵入し、透明導電膜12が変質することがあった。このため、透明導電膜12から電解液に電子が逆流し、透明導電膜12と電解液との間に漏れ電流が流れ、色素増感太陽電池としたときの光電変換効率が大きく低下する問題もあった。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】

よって、本発明における目的は、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導電性ガラスにおいて、この導電性ガラス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および透明導電膜から電解液に流れる漏れ電流の発生を防止するための手段を得ることにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】

かかる目的を解決するために、本発明に係る第一の発明は、ガラス表面に透明導電膜が設けられ、この透明導電膜の上に拡散防止膜が設けられ、この拡散防止膜の上にニッケルを含む金属の膜からなるグリッドが設けられたことを特徴とする導電性ガラスである。

【0017】

本発明に係る第二の発明は、ガラス表面に透明導電膜が設けられ、この透明導電膜の上

10

20

30

40

50

にニッケルを含む金属の膜からなるグリッドが設けられ、このグリッド上および前記透明導電膜上に拡散防止膜が設けられたことを特徴とする導電性ガラスである。

【0018】

本発明に係る第三の発明は、前記拡散防止膜が、チタン、酸化チタン、ニオブ、クロムのいずれかで形成されていることを特徴とする請求項1または2に記載の導電性ガラス。

本発明に係る第四の発明は、前記拡散防止膜を形成する酸化チタンの厚みが0.1 μm以下であることを特徴とする請求項3に記載の導電性ガラスである。

【0019】

本発明に係る第五の発明は、請求項1乃至4のいずれか一項に記載の導電性ガラスを用いてなる光電変換素子である。

本発明に係る第六の発明は、色素増感太陽電池である請求項5に記載の光電変換素子である。

【発明の効果】

【0020】

第一の発明に係る導電性ガラスは、ガラス表面に透明導電膜を設け、この透明導電膜上に拡散防止膜を設け、この拡散防止膜上にニッケルを含む金属の膜からなるグリッドが設けられたものであるから、グリッドを形成する金属に含まれるニッケルが、透明導電膜を形成するFTOなどに侵入、拡散するのを防止することができるため、透明導電膜から電解液に流れる漏れ電流の発生を防止できる。

【0021】

第二の発明に係る導電性ガラスは、ガラス表面に透明導電膜を設け、この透明導電膜上にニッケルを含む金属の膜からなるグリッドを設け、このグリッド上および前記透明導電膜上に拡散防止膜が設けられたものである。この構成とした場合は、グリッドおよび透明導電膜の全面に拡散防止膜が設けられているので、たとえ透明導電膜が劣化しても透明導電膜から電解液に流れる漏れ電流は防止できる。

【0022】

第五の発明および第六の発明によれば、上述した導電性ガラスを色素増感太陽電池などの光電変換素子に用いたことにより、光電変換効率が高いものとなる。また、拡散防止膜を設けることにより、拡散防止膜上に形成した金属薄膜をエッチングしてグリッドを形成する場合に、透明導電膜がオーバーエッチされて劣化することを防止することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

(予備形態)

本発明の導電性ガラスの予備形態である第1の例は、例えば図1ないし図3に示した構造の導電性ガラスにおいて、そのグリッド13をなす金属膜が不動態化金属からなるものである。

【0024】

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-亜鉛合金などの合金が挙げられる。

【0025】

これらの金属のなかでも、グリッド13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13自体の電気抵抗が低いことが好ましいことから、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。

【0026】

また、グリッド13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

10

20

30

40

50

り、その表面が上述の不動態化金属からなる構造のものであってもよい。この表面のみが不動態化金属からなるグリッド13の形成は、例えば、初めに金、銀、白金などの不動態化金属以外の金属からなるグリッドプリカーサをメッキ法などにより透明導電膜12上に作製し、ついでこのグリッドプリカーサに対して無電解メッキを施して、ニッケル、クロム、スズなどの不動態化金属を被覆する方法などで可能になる。

【0027】

この不動態化金属からなるグリッド13の形成は、上述のように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。

【0028】

このような不動態化金属からなるグリッド13では、グリッド13の製膜直後からその表面に自然に電気絶縁性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つて、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13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。

【0029】

このグリッド13の表面に酸化物被膜を形成するには、上述のように自然酸化を待っても良いが、好ましくは酸素雰囲気中で加熱処理を施して積極的に酸化物被膜を形成するようにしても良い。この加熱処理は、不動態化金属の種類によっても異なるが、温度120 ~ 550、好ましくは150 ~ 450で、時間5 ~ 120分、好ましくは10 ~ 90分の条件で行われる。温度が120未満で、時間が5分未満では十分な厚さの酸化物被膜が得られず、温度が550を越えるとガラス板11自体が熔融する。時間が120分を超えると熱処理はもはや過剰であり不経済でもある。

【0030】

この加熱処理は、上述のように、酸化チタンなどからなる酸化物半導体多孔質膜を焼成して形成する際に、同様の温度、時間条件で焼成することでも行うことができる。

このように形成される酸化物被膜の厚さは、ほぼ10 ~ 500nmとなる。この厚さが10nm未満では漏れ電流防止効果が得られず、500nmを越えてもかかる効果が頭打ちになり、酸化物被膜の形成のための加熱処理時間が長くなって実用的ではない。

【0031】

図4は、このような導電性ガラスを用いた光電変換素子としての色素増感太陽電池の例を示すものである。

図4において、符号21は、図1ないし図3に示した導電性ガラスである。この導電性ガラス21の不動態化金属膜からなるグリッド13上には酸化物半導体多孔質膜22が設けられている。

【0032】

この酸化物半導体多孔質膜22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つて、その厚みが5 ~ 50µmのものである。

【0033】

この酸化物半導体多孔質膜22は、図4に示すように、グリッド13の開口部14、14・・・を埋め、かつグリッド13の表面全体を覆うようにして、グリッド13と一体的に結合されている。

この酸化物半導体多孔質膜22の形成は、上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グリッド13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。

【0034】

10

20

30

40

50

また、この酸化物半導体多孔質膜 2 2 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。

【 0 0 3 5 】

また、符号 2 3 は、対極である。この例での対極 2 3 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的一方の面に銅箔、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 2 3 a の金属箔の表面に、白金、金などの導電薄膜 2 3 b 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 2 3 b がこの太陽電池の内面側になるように配置されて、この例の色素増感太陽電池となっている。

10

【 0 0 3 6 】

また、対極 2 3 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非伝導性基板 2 3 a 上に白金、金、炭素などの導電膜 2 3 b 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 2 3 とすることもできる。

【 0 0 3 7 】

この対極 2 3 と導電性ガラス 2 1 の酸化物半導体多孔質膜 2 2 との間には電解液が充填されて電解質層 2 4 となっている。

20

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、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが用いられる。

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、上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。

【 0 0 3 8 】

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。

30

また、電解質層 2 4 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。

【 0 0 3 9 】

このような導電性ガラスにあっては、その透明導電膜 1 2 上に不動態化金属の膜からなるグリッド 1 3 が設けられているので、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 1 3 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 1 3 が電解液に侵食されることも、この酸化物被膜により防止できる。

40

【 0 0 4 0 】

また、この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 1 3 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。

【 0 0 4 1 】

( 実施形態 )

図 5 は、本発明の導電性ガラスの実施形態であり、第 2 の例を示す概略断面図である。

50

図5において、図1～図3に示した導電性ガラスの構成要素と同じ構成要素には同一符号を付して、その説明を省略する。

この例の導電性ガラスは、例えば図1ないし図3に示した構造の導電性ガラスにおいて、透明導電膜12の上に拡散防止膜31が設けられ、この拡散防止膜31の上にニッケルを含む金属の膜からなるグリッド13が設けられたものである。

#### 【0042】

拡散防止膜31は、グリッド13を形成する金属の膜に含まれるニッケルが、透明導電膜12を形成するFTOなどに侵入、拡散するのを防止するために、透明導電膜12とグリッド13の間に設けられたものであり、ITOやFTOなどと密着性が高く、かつ他の金属と密着性が高い材料であればいかなるものでも使用可能であるが、例えば、チタン、酸化チタン、ニオブ、クロムなどのいずれかで形成されていることが好ましい。中でも、酸化チタンは耐候性、耐熱性、耐薬品性などに優れ、化学的に極めて安定な材料であり、この導電性ガラスを色素増感太陽電池に適用した場合に発電特性（光電変換効率など）に影響を及ぼさないのにより好ましく、チタンは焼結により安定な酸化チタンになるのにより好ましい。

10

#### 【0043】

拡散防止膜31の厚みは0.005～0.2μm、好ましくは0.01～0.03μmとなっている。拡散防止膜31の厚みが0.005μm未満では、グリッド3を形成する金属の膜に含まれるニッケルが、透明導電膜12を形成するFTOなどに侵入、拡散するのを防止することができない。一方、拡散防止膜31の厚みが0.2μmを超えると、導電性ガラスを色素増感太陽電池に適用した場合に光電変換効率が低下するおそれがある。特に、拡散防止膜31が酸化チタンで形成されている場合、その厚みは0.1μm以下が好ましく、0.01～0.03μmがより好ましい。このように、拡散防止膜31が酸化チタンで形成されていれば、その厚みが非常に薄くても、発電特性を劣化することなく、グリッド13を形成する金属の膜に含まれるニッケルが、透明導電膜12を形成するFTOなどに侵入、拡散するのを防止することができる。

20

#### 【0044】

次に、このような導電性ガラスの製造方法の一例について説明する。

まず、図6に示すガラス板11上にITO、FTOなどの透明導電膜12が設けられた透明導電ガラス32を用意する。このような透明導電ガラス32は、市販されており、例えば旭硝子（株）、日本板硝子（株）などから入手できる。

30

#### 【0045】

この透明導電ガラス32の透明導電膜12の表面をプラズマ洗浄などにより洗浄し、その上に銀、クロム、ニッケルまたは金をスパッタしてシード層33を設ける。次いで、このシード層33の表面をプラズマ洗浄などにより洗浄し、その上にチタン、酸化チタン、ニオブまたはクロムをスパッタして拡散防止膜31を形成する。

#### 【0046】

次いで、この拡散防止膜31上にドライレジストフィルムを貼り、露光、現像して、図7に示すように、グリッド13の平面形状のパターンを有するマスク34を形成し、さらにベーキング、活性化処理を施す。

40

#### 【0047】

この後、マスク34から露出している拡散防止膜31上に、拡散防止膜31を一方の電極として、ニッケルメッキを施し、図8に示すように、グリッド13となるニッケル層35を形成する。このニッケルメッキには、初めに高電流密度でのストライクメッキを行い、次いで通常の電流密度での電解ニッケルメッキを行う方法が、密着性が向上して好ましい。この電解ニッケルメッキに用いる電解ニッケルメッキ液としては、スルファミン酸を溶媒としたスルファミン酸ニッケル液、ワット浴（硫酸ニッケル系）、塩化浴（塩化ニッケル系）などが挙げられる。

#### 【0048】

この後、残っているマスク34を剥離、除去し、全体を加熱してグリッド13となるニ

50

ッケル層 35 と、このニッケル層 35 の下にある拡散防止膜 31 およびシード層 33 とを合金化する。なお、マスク 34 の下にある拡散防止膜 31 およびシード層 33 を適宜エッチング除去してもよい。

次いで、全体を洗浄するなどして、図 5 に示す構造の導電性ガラスが得られる。

【0049】

なお、この導電性ガラスの製造方法において、上述のようにマスク 34 を設けずに、拡散防止膜 31 の表面全体にニッケル層 35 を形成した後、このニッケル層 35 をドライエッチングにより所望形状に加工して、グリッド 13 を形成してもよい。従来、FTO などからなる透明導電膜上に形成されたニッケル層をドライエッチングにより除去する場合、ニッケルのエッチング速度 / FTO からなる透明導電膜のエッチング速度の比は 1 / 6 であるため、ニッケル層に厚みのむらや、エッチングむらがある場合、このむらを解消するために過剰にエッチングを行うと、ニッケル層が既に除去されている部分の透明導電膜がオーバーエッチされ、劣化することがあった。

10

【0050】

一方、チタンのエッチング速度 / ニッケルのエッチング速度の比は 1 / 5 であるため、ニッケル層に厚みのむらや、エッチングむらがあっても、ニッケル層を完全に除去するまでエッチングがチタンの層（拡散防止膜）で留まっているので、透明導電膜がオーバーエッチされることはない。

【0051】

したがって、この製法では、透明導電膜 12 とニッケル層 35 との間にチタンなどからなる拡散防止膜 31 が設けられているので、このような透明導電膜 12 のオーバーエッチによる劣化が生じることはない。

20

【0052】

また、拡散防止膜 31 は、少なくとも透明導電膜 12 とグリッド 13 となるニッケル層 35 との間のみ設ければよいが、透明導電膜 12 の表面全体に設けることが好ましい。

【0053】

上述のように、本発明の導電性ガラスを製造する際、マスク 34 を設けずに、拡散防止膜 31 の表面全体にニッケル層 35 を形成した後、このニッケル層 35 をドライエッチングにより所望形状に加工して、グリッド 13 を形成することがある。このため、透明導電膜 12 とグリッド 13 となるニッケル層 35 との間のみ拡散防止膜 31 が形成されると、透明導電膜 12 と、後にエッチングにより除去されるニッケル層 35 とが一時的に接触するため、ニッケル層 35 を形成するニッケルが透明導電膜 12 を形成する FTO などに入侵、拡散するおそれがある。したがって、拡散防止膜 31 は、透明導電膜 12 の表面全体に設けられていることが好ましい。

30

【0054】

さらに、グリッド 13 の下にある部分以外の拡散防止膜 31 をエッチング除去せずに、透明導電膜 12 上に残しておいても、導電性ガラスの発電特性が劣化することはない。

【0055】

図 5 に示した導電性ガラスは、ガラス板 11 の表面に設けられた透明導電膜 12 の上に拡散防止膜 31 が設けられ、この拡散防止膜 31 の上にグリッド 13 が設けられたものであるが、これに限定されるものではない。

40

【0056】

この実施形態の変形例として、ガラス板 11 の表面に設けられた透明導電膜 12 の上にグリッド 13 が設けられ、このグリッド 13 の上および透明導電膜 12 の上に拡散防止膜 31 が設けられたものである。

この変形例の導電性ガラスにあっては、その製作過程において、透明導電膜 12 の全面にグリッド 13 となるニッケルを含む金属の膜を形成した後、余分の金属の膜をエッチングして除去してグリッド 13 とする工程で透明導電膜 12 にニッケルが入侵して透明導電膜 12 が劣化し、漏れ電流が流れる可能性がある。しかし、この変形例の導電性ガラスでは、グリッド 13 および透明導電膜 12 の全面に拡散防止膜 31 が設けられているので、

50

透明導電膜 1 2 が劣化しても透明導電膜 1 2 から電解液に流れる漏れ電流は防止できる。

【 0 0 5 7 】

この変形例の導電性ガラスを製造するには、例えば、ガラス板 1 1 の表面に設けられた透明導電膜 1 2 上に、ドライレジストフィルムを貼り、露光、現像して、グリッド 1 3 の平面形状のパターンを有するマスクを形成し、さらにベーキング、活性化処理を施す。

【 0 0 5 8 】

この後、マスクから露出している透明導電膜 1 2 上に、透明導電膜 1 2 を一方の電極として、ニッケルメッキを施し、グリッド 1 3 となるニッケル層を形成する。この後、残っているマスクを剥離、除去し、全体を加熱してグリッド 1 3 となるニッケル層と、このニッケル層の下にある透明導電膜 1 2 とを合金化する。次いで、グリッド 1 3 の上および透明導電膜 1 2 の上にチタン、酸化チタン、ニオブまたはクロムをスパッタして拡散防止膜 3 1 を形成する。

10

【 0 0 5 9 】

このような導電性ガラスを用いて、光電変換素子としての色素増感太陽電池を作成するには、先の実施形態 1 と同様であり、図 5 に示したような、透明導電膜 1 2 上に拡散防止膜 3 1 を設け、この拡散防止膜 3 1 上にグリッド 1 3 を設けた導電性ガラスを用いる以外は同様であり、その説明は省略する。

【 0 0 6 0 】

このような構成の導電性ガラスにあつては、FTO などからなる透明導電膜 1 2 とニッケルを含む金属の膜からなるグリッド 1 3 との間に、チタンや酸化チタンなどからなる拡散防止膜 3 1 が設けられているので、グリッド 1 3 を構成するニッケルが、透明導電膜 1 2 を形成する FTO などに侵入、拡散するのを防止することができるため、透明導電膜 1 2 から電解液に流れる漏れ電流の発生を防止することができる。また、拡散防止膜 3 1 を設けることにより、拡散防止膜 3 1 上に形成した金属薄膜をエッチングしてグリッド 1 3 を形成する場合に、透明導電膜 1 2 がオーバーエッチされて劣化するのを防止することができる。

20

【 0 0 6 1 】

以下、具体例を示すが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【 0 0 6 2 】

(例 1)

この例 1 は、上述の予備形態に対応するものである。

厚さ 2 mm のガラス板上に厚さ 0 . 5 μ m の FTO からなる透明導電膜が設けられた透明導電ガラスを準備した。

30

【 0 0 6 3 】

この透明導電ガラスの上記 FTO 上に、図 2 に示すような格子状のグリッドを設けた。グリッドをなす金属の種類とその形成方法は以下の通りであるが、一部の金属については、比較のため、酸化チタンまたは FTO からなるバリアー層を形成した。

【 0 0 6 4 】

金属種	形成方法	
1 . アルミニウム	蒸着法	
2 . チタン	スパッタ法	
3 . クロム	メッキ法	
4 . コバルト	メッキ法	
5 . ニッケル	メッキ法	
6 . 金	メッキ法	
7 . 白金	メッキ法	
8 . 銀	メッキ法	
9 . 白金	メッキ法	酸化チタンからなるバリアー層形成
1 0 . 金	メッキ法	酸化チタンからなるバリアー層形成
1 1 . 銀	メッキ法	酸化チタンからなるバリアー層形成

40

50

- |       |      |                   |
|-------|------|-------------------|
| 12. 金 | メッキ法 | F T O からなるバリアー層形成 |
| 13. 銀 | メッキ法 | F T O からなるバリアー層形成 |

## 【0065】

グリッドの線の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ 、線の幅は、 $40\ \mu\text{m}$ 、開口部の大きさは、縦  $860\ \mu\text{m}$ 、横  $5000\ \mu\text{m}$  の長方形で、開口率は  $95\%$  とした。

このようにして得られた導電性ガラスのシート抵抗は、 $0.1 \sim 0.8\ \Omega / \square$ 、波長  $550\ \text{nm}$  での光線透過率は  $75 \sim 80\%$  であった。

## 【0066】

ついで、この導電性ガラスのグリッド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  $20\ \text{nm}$  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、これを上記グリッド上にバーコード法により厚さ  $15\ \mu\text{m}$  に塗布し、乾燥後  $400^\circ\text{C}$  で1時間加熱焼成しておこなった。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。

10

## 【0067】

対極として、厚さ  $2\ \text{mm}$  のガラス板に厚さ  $5\ \mu\text{m}$  の F T O を設けた透明導電ガラスを用意し、上記導電性ガラスと対極とを貼り合わせ、その間にヨウ素 / 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を作製した。

得られた太陽電池の平面寸法は、 $10\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$  とした。

## 【0068】

これらの太陽電池について、グリッドから電解液に流れる漏れ電流の測定を行った。測定は、セルにバイポーラ電源を接続し、電圧  $0 \sim 1\ \text{V}$  の範囲でスイープしながら、電流量を測定する方法で実施した。

20

結果を表1に示す。

## 【0069】

表1における耐乾触性とは、金属を高温に加熱して酸化させたときの表面状態を評価するもので、その表面が少し荒れているときは  $\Delta$  で表し、荒れがほとんどないものを  $\square$  で、荒れが全くないものを  $\circ$  で表した。また、耐ヨウ素性は、レドックス対がヨウ素 / ヨウ素イオンである電解液に対する耐薬品性を示し、1ヶ月の電解液との接触によってもグリッドの表面に形成された厚さ  $50\ \text{nm}$  の金属膜が消失しないものを  $\square$  とし、消失したものを  $\times$  とした。

30

## 【0070】

また、漏れ電流は、スイープ電圧が  $500\ \text{mV}$  である時の漏れ電流が  $0.01\ \text{mA} / \text{cm}^2$  未満のものを  $\square$  とし、 $0.01 \sim 0.05\ \text{mA} / \text{cm}^2$  のものを  $\Delta$  とし、 $0.05\ \text{mA} / \text{cm}^2$  を越え、 $0.5\ \text{mA} / \text{cm}^2$  以下のものを  $\Delta$  とし、 $0.5\ \text{mA} / \text{cm}^2$  を越えるものを  $\times$  とした。

## 【0071】

表1の結果から、グリッドをなす不動態化金属としては、ニッケルが最も好ましく、次にアルミニウムが好ましいことがわかる。

## 【0072】

## 【表1】

40

	耐乾触性	耐ヨウ素性	漏れ電流		耐乾触性	耐ヨウ素性	漏れ電流
1	△ (白点)	○	◎	8	○ (白色)	×	—
2	○ (干渉色)	○	○	9	—	○	△
3	○ (黒)	○	○	10	—	○	△
4	○ (黒)	○	○	11	—	○	△
5	○ (黒)	○	◎	12	—	○	×
6	◎	○	×	13	—	○	△
7	◎	○	×				

10

## 【0073】

(例2)

この例2は、上述の予備形態に対応するもので、グリッドをなす不動態化金属の表面の酸化物被膜の厚さや形成条件などを検討したものである。

まず、2種のサンプルセルを作製した。

## 【0074】

サンプルセルA

厚さ2.0mmのガラス板の表面に厚さ500nmのFTOからなる透明導電膜を形成した作用極側の基板を用意し、厚さ0.05mmの白金箔を貼付した厚さ2.0mmのガラス板を対極側の基板とし、これら2枚の基板を封止し、基板間の間隙にヨウ素/ヨウ化物の電解液を充填してサンプルセルAとした。

20

## 【0075】

サンプルセルB

作用極側の基板として、厚さ2.0mmのガラス板の表面に厚さ500nmのFTOからなる透明導電膜を形成し、この透明導電膜上に、各種不動態化金属(ニッケル、クロム、アルミニウム、コバルト、チタン)からなる厚さ1 $\mu$ mのグリッドとなる膜をメッキ法で形成し、作用極側の基板とした。この基板を温度120~450、時間5~120分の条件で大気中で加熱処理した。この作用極側の基板を用いた以外は、サンプルセルAと同様にしてサンプルセルBを作製した。

30

## 【0076】

サンプルセルAについて、透明導電膜から電解液に流れる漏れ電流を、サンプルセルBについては、グリッドから電解液に流れる漏れ電流をそれぞれ測定した。漏れ電流の測定は、いずれも透明導電膜と白金箔との間に、バイポーラ電源を接続し、印加電圧を-1~+1Vの範囲でスイープしながら電流量を計測する方法で行った。

## 【0077】

漏れ電流量は、スイープ電圧+0.5Vの時の電流量で評価した。

サンプルセルAでの漏れ電流値を基準値とし、この基準値に対してサンプルセルBでの漏れ電流値が大きいものを $\times$ とし、ほぼ同じ程度のものを $\Delta$ とし、基準値よりも小さいものを $\circ$ とし、基準値の10分の1以下のものを $\circ$ として評価した。

40

この評価と、不動態化金属の種類と、熱処理条件との関係を表2ないし表6に示した。

## 【0078】

【表2】

N i		熱処理時間					
		5分	10分	30分	60分	90分	120分
熱処理温度	120℃	×	×	×	×	×	△
	150℃	×	△	△	○	○	○
	200℃	△	○	○	○	◎	◎
	300℃	○	○	◎	◎	◎	◎
	450℃	◎	◎	◎	◎	◎	◎

10

【 0 0 7 9 】

【表 3】

C r		熱処理時間					
		5分	10分	30分	60分	90分	120分
熱処理温度	120℃	×	×	×	×	×	△
	150℃	×	×	△	△	△	○
	200℃	×	△	○	○	○	○
	300℃	○	○	○	○	○	○
	450℃	○	○	○	○	◎	◎

20

【 0 0 8 0 】

【表 4】

C o		熱処理時間					
		5分	10分	30分	60分	90分	120分
熱処理温度	120℃	×	×	×	×	×	×
	150℃	×	×	×	×	×	×
	200℃	×	×	×	×	×	△
	300℃	×	×	△	△	△	○
	450℃	△	△	○	○	○	○

30

【 0 0 8 1 】

【表 5】

A l		熱処理時間					
		5分	10分	30分	60分	90分	120分
熱処理温度	120℃	×	×	×	×	×	△
	150℃	△	△	○	○	○	○
	200℃	△	○	○	○	○	○
	300℃	○	○	○	○	◎	◎
	450℃	○	○	◎	◎	◎	◎

40

50

【 0 0 8 2 】

【 表 6 】

T i		熱処理時間					
		5分	10分	30分	60分	90分	120分
熱処理温度	120℃	×	×	×	△	△	△
	150℃	×	△	△	○	○	○
	200℃	△	○	○	○	○	◎
	300℃	○	○	○	◎	◎	◎
	450℃	○	◎	◎	◎	◎	◎

10

【 0 0 8 3 】

これらの表に示した結果から、不動態化金属の種類によらず、温度120～450、時間5～120分の熱処理で、漏れ電流が低下しており、グリッドをなす不動態化金属の表面に漏れ電流を防止するに十分な厚さの酸化物被膜が形成されていることがわかる。さらに、熱処理後のグリッド表面を電界効果型走査電子顕微鏡で観察したところ、表2～6において と評価されたものでは酸化物被膜の厚さが約10nm、 と評価されたものでは約50nm、 と評価されたものでは約100nmであることが判明した。

20

なお、実際の色素増感太陽電池に適用するには、 と評価された以上のものが必要である。

【 0 0 8 4 】

(例3)

この例3は、上述の実施形態に対応するものである。

厚み2mmのガラス板上に厚み0.5μmのFTOからなる透明導電膜が設けられた市販の透明導電ガラス(旭硝子(株)製)を準備した。

【 0 0 8 5 】

この透明導電ガラスのFTO上にスパッタにより、厚み0.05μmのニッケルからなるシード層を形成した。

30

次いで、このシード層上にスパッタにより、厚み0.025μmのチタンまたはクロムからなる拡散防止膜を形成した。

【 0 0 8 6 】

次いで、この拡散防止膜上に上述の製造方法のように、スルファミン酸ニッケル液を用いてニッケルメッキを行った後、450で熱処理してニッケルからなる図2に示すような格子状のグリッドを設け、導電性ガラスを製造した。このとき、ニッケルメッキを熱処理する時間を0分、30分、60分、120分とした。

【 0 0 8 7 】

比較のために、拡散防止層を設けずに、ニッケルからなるシード層のみを設け、このシード層の上にニッケルからなるグリッドを設けた導電性ガラスを製造した。

40

グリッドの線の厚さは5μm、線の幅は40μm、開口部の大きさは、縦860μm、横5000μmの長方形で、開口率は95%とした。

このようにして得られた導電性ガラスのシート抵抗は、0.1 / 、波長550nmでの光線透過率は75～80%であった。

【 0 0 8 8 】

次いで、この導電性ガラスのグリッド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トニトリルに分散してペーストとし、これを上記グリッド上にパーコード法により厚み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。

50

## 【0089】

対極として、厚さ2mmのガラス板に厚さ5 $\mu$ mのFTOを設けた透明導電ガラスを用意し、上記導電性ガラス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、色素増感太陽電池を作製した。

得られた太陽電池の平面寸法は、10mm $\times$ 10mmとした。

## 【0090】

これらの太陽電池について、透明導電膜から電解液に流れる漏れ電流を測定した。測定は、セルにバイポーラ電源を接続し、電圧-1V $\sim$ +1Vの範囲でスイープしながら、電流量を測定する方法で実施した。

結果を図9 $\sim$ 図11に示す。

10

## 【0091】

図9は、チタンからなる拡散防止膜を設けた導電性ガラスを用いた色素増感太陽電池の漏れ電流の測定結果を示しており、この図の結果から、チタンからなる拡散防止膜を設けた導電性ガラスに熱処理を施しても、漏れ電流が増加しないことが確認された。特に、電圧500mV以下では、漏れ電流はほとんど発生しなかった。

## 【0092】

図10は、クロムからなる拡散防止膜を設けた導電性ガラスを用いた色素増感太陽電池の漏れ電流の測定結果を示しており、この図の結果から、クロムからなる拡散防止膜を設けた導電性ガラスに熱処理を施しても、漏れ電流が増加しないことが確認された。特に、電圧500mV以下では、漏れ電流はほとんど発生しなかった。

20

## 【0093】

図11は、拡散防止膜を設けていない導電性ガラスを用いた色素増感太陽電池の漏れ電流の測定結果を示しており、この図の結果から、ニッケルからなるグリッドを設けた後、熱処理を行うと漏れ電流が増加することが確認された。

## 【0094】

チタンからなる拡散防止膜を設けた導電性ガラスにエッチング処理を施し、そのときのニッケルからなるグリッドおよびチタンからなる拡散防止膜の膜厚の変化を測定し、その結果を図12に示す。

この図12の結果から、ニッケルからなるグリッドはエッチング時間の経過に伴って膜厚が減少するが、チタンからなる拡散防止膜はほとんどエッチングされることはなく、安定に存在することが確認された。

30

## 【産業上の利用可能性】

## 【0095】

この発明の導電性ガラスは、色素増感太陽電池などの光電変換素子の作用極に用いることができ、高い光電変換効率を有する色素増感太陽電池を製造できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0096】

【図1】本発明における導電性ガラスの予備形態の一例を示す概略断面図。

【図2】グリッドの平面形状の一例を示す平面図。

【図3】グリッドの平面形状の他の一例を示す平面図。

40

【図4】本発明の導電性ガラスを用いた色素増感太陽電池の一例を示す概略断面図。

【図5】本発明における導電性ガラスの実施形態の一例を示す概略断面図。

【図6】この例の導電性ガラスの製造方法を示す概略断面図である。

【図7】この例の導電性ガラスの製造方法を示す概略断面図である。

【図8】この例の導電性ガラスの製造方法を示す概略断面図である。

【図9】拡散防止膜をチタンで形成したものの漏れ電流の測定結果を示すグラフ。

【図10】拡散防止膜をクロムで形成したものの漏れ電流の測定結果を示すグラフ。

【図11】拡散防止膜を設けないものの漏れ電流の測定結果を示すグラフ。

【図12】拡散防止膜をクロムで形成したものをエッチングした際に、グリッドおよび拡散防止膜の膜厚の変化を測定した結果を示すグラフ。

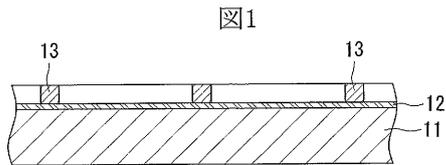
50

【符号の説明】

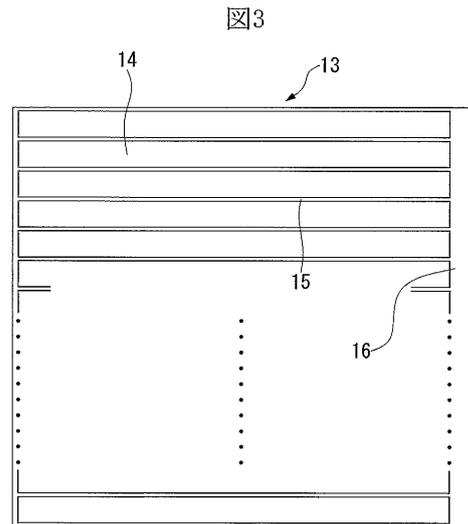
【0097】

11 ガラス板、12 透明導電膜、13 グリッド、31 拡散防止膜。

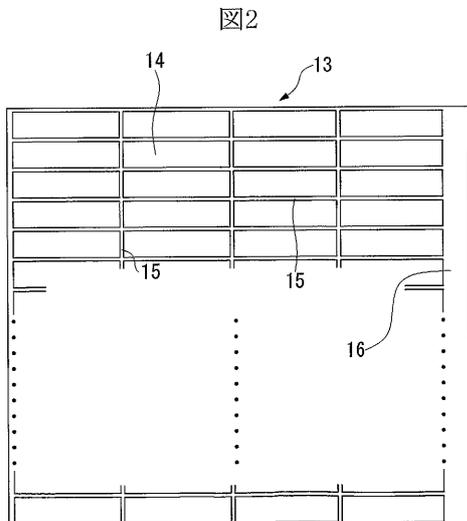
【図1】



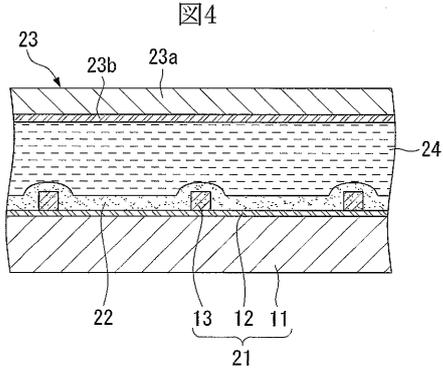
【図3】



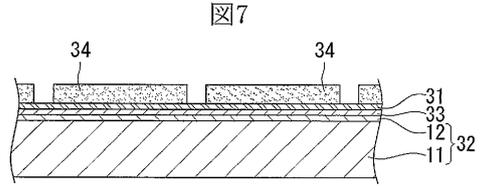
【図2】



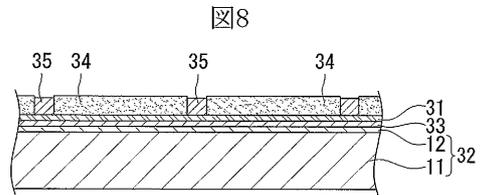
【 図 4 】



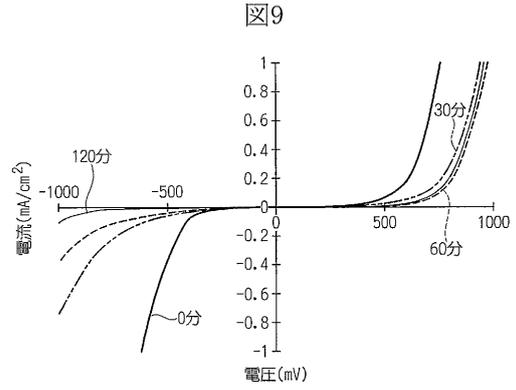
【 図 7 】



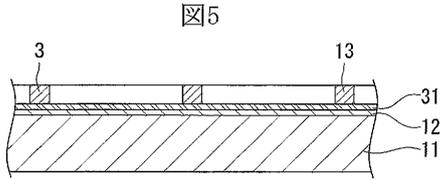
【 図 8 】



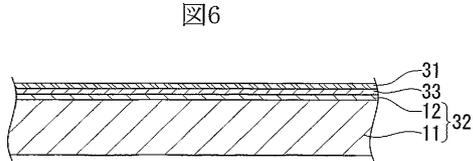
【 図 9 】



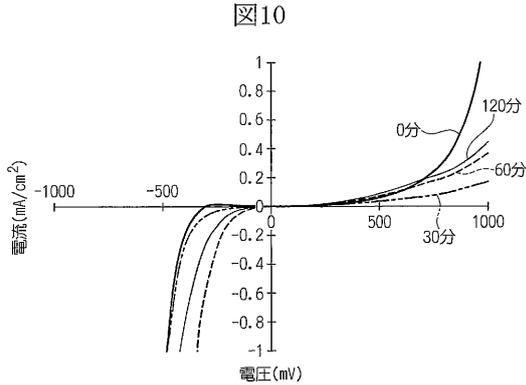
【 図 5 】



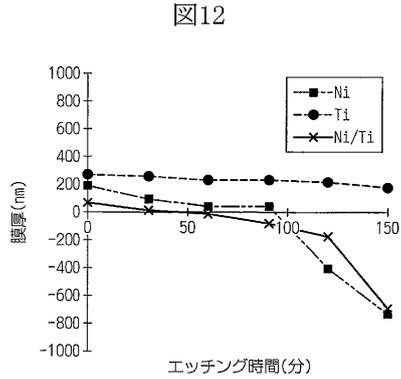
【 図 6 】



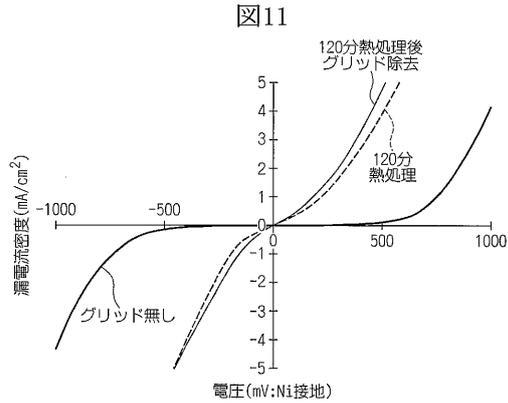
【 図 10 】



【 図 12 】



【 図 11 】



---

フロントページの続き

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

審査官 前田 寛之

- (56)参考文献 特開平01-140676(JP,A)  
特開昭60-012604(JP,A)  
特開昭61-116883(JP,A)  
特開昭60-262304(JP,A)  
実開平03-088223(JP,U)  
実開昭62-127586(JP,U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01B 5/14  
H01L 31/04  
H01M 14/00