

(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2004-292247

(P2004-292247A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>C03B 23/203</b>	C03B 23/203	4G061
<b>C03C 27/10</b>	C03C 27/10	5F051
<b>H01L 31/04</b>	H01M 14/00	5H032
<b>H01M 14/00</b>	H01L 31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-87713 (P2003-87713)	(71) 出願人	000005186 株式会社フジクラ 東京都江東区木場1丁目5番1号
(22) 出願日	平成15年3月27日 (2003.3.27)	(74) 代理人	100064908 弁理士 志賀 正武
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)		(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	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
			最終頁に続く

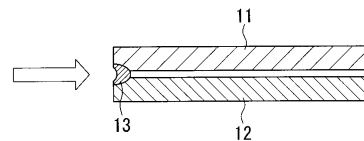
(54) 【発明の名称】 ガラス基板の接合方法

(57) 【要約】

【課題】色素増感太陽電池などの少なくとも2枚のガラス基板を対向せしめ、その周辺端部を接合した構造を有する各種素子において、そのガラス基板を接合、封止する際に、簡単な操作により、耐久性、安全性等に優れた接合が行われるようにすることにある。

【解決手段】第1のガラス基板11と第2のガラス基板12とを重ね合わせ、その周辺端部の側方からレーザー光を照射し、ガラス基板自体を溶融し、接合する。ガラス基板の周辺端部にレーザー吸収材を配し、これにレーザー光を照射してレーザー吸収材を溶融してガラス基板を接合することもできる。このようなレーザー吸収材には、低融点ガラスペーストなどのガラス成分を含む材料あるいは金属薄膜が用いられる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくとも 2 枚のガラス基板を対向させ、これらガラス基板の周辺端部の側方からレーザー光を照射してこれらガラス基板を接合することを特徴とするガラス基板の接合方法。

## 【請求項 2】

ガラス基板を溶融して接合することを特徴とする請求項 1 記載のガラス基板の接合方法。

## 【請求項 3】

ガラス基板をなす材料に吸収される波長のレーザー光を用いることを特徴とする請求項 2 記載のガラス基板の接合方法。

## 【請求項 4】

ガラス基板の周辺端部にレーザー吸収材を配し、このレーザー吸収材を溶融してガラス基板を接合することを特徴とする請求項 1 記載のガラス基板の接合方法。

## 【請求項 5】

レーザー吸収材をなす材料に吸収される波長のレーザー光を用いることを特徴とする請求項 4 記載のガラス基板の接合方法。

## 【請求項 6】

レーザー吸収材が、ガラス成分を含む材料であることを特徴とする請求項 4 に記載のガラス基板の接合方法。

## 【請求項 7】

レーザー吸収材が、金属薄膜であることを特徴とする請求項 4 記載のガラス基板の接合方法。

## 【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の接合方法によって接合された構造を有することを特徴とする素子。

## 【請求項 9】

色素増感太陽電池であることを特徴とする請求項 8 記載の素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、ガラス基板の接合方法に関し、色素増感太陽電池などの光電変換素子、エレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセンス素子、液晶表示素子などの少なくとも 2 枚のガラス基板を対向せしめ、その周辺端部を接合した構造を有する各種素子の製造に用いられるものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

色素増感太陽電池は、スイスのグレッツェルらが開発したもので、光電変換効率が高く、製造コストが安く、環境に優しいなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を浴びている（特許文献 1 参照）。

## 【0003】

図 4 は、この色素増感太陽電池の例を示すものである。図中符号 1 は、作用極をなす第 1 の基板を示す。この第 1 の基板 1 は、ガラス板、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネイト、ポリエーテルスルホンなどの透明樹脂などのシートからなるものである。

## 【0004】

この第 1 の基板 1 上には、スズドープ酸化インジウム（ITO）、フッ素ドープ酸化スズ（FTO）などの透明導電膜 2 が形成されている。この透明導電膜 2 上には集電用の格子状の金属配線層 3 が光透過性を損ねないように形成されている。

## 【0005】

この金属配線層 3 上には、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化ネオジムなどの金属酸化物半導体からなる酸化物半導体多孔膜 4 が形成され、この酸化物半

10

20

30

40

50

導体多孔膜 4 にはピピリジン系、ターピリジン系などの光増感用色素が担持されている。このようにして、第 1 の基板 1 上に透明導電膜 2、金属配線層 3、酸化物半導体多孔膜 4 および光増感用色素が設けられて、作用極を構成している。

【0006】

また、図中符号 5 は、対極をなす第 2 の基板を示す。この第 2 の基板 5 は、ガラス板、樹脂シート、金属シートなどからなるもので、ガラス板、樹脂シートなどの絶縁性材料からなるものでは、この上に白金などの金属薄膜や F T O、I T O などを単独あるいは複合して用いた導電膜 6 が形成されたものである。

【0007】

さらに、作用極を構成する第 1 の基板 1 と対極を構成する第 2 の基板 5 との間隙には、電解液 7 が充填されている。この電解液 7 には、溶媒としてアセトニトリル、プロピオニトリル、プロピレンカーボネイトなど揮発性溶媒や 1 - エチル - 3 - メチルイミダゾリウムカチオンとビス(トリフロロメチルスルホニル)イミドアニオンからなる塩などのイオン性液体等に、レドックス対としてヨウ化物イオン/ヨウ素、臭化物イオン/臭素などを溶解したもの、あるいはこれら電解液をゲル化した固体状の電解液などが用いられる。また、電解液 7 にかわりに、ヨウ化銅、チオシアン化銅などの p 型半導体などを電荷移送層として用いることもできる。

10

【0008】

また、第 1 の基板 1 と第 2 の基板 5 とは、その周縁部において、エポキシ樹脂、紫外線硬化型樹脂、オレフィン系樹脂などの樹脂からなる封止材 8 で接合、封止されており、セル内部の電解液 7 の外部への漏洩や外部からの異物、水分の内部への侵入が防止されるように構成されている。

20

【0009】

このような構造の色素増感太陽電池にあつては、主に屋外で使用されることになるが、その場合には、その表面温度が 80 を越える高温に曝されることになる。また、長期間風雨にさらされることにもなる。このような使用条件下では、基板 1、5 の封止が有機材料の樹脂からなる封止材 8 によってなされているので、耐久性や安全性などの不安が残る。

【0010】

このような問題点を解決するため、色素増感太陽電池を構成するガラス基板の接合に無機材料であるガラスフリットを用い、これをガラス基板間に配置して加熱、熔融することでガラス基板間を接合、封止する方法が提案されている(特許文献 2 参照)。

30

しかしながら、この方法は、ガラスフリットを熔融するため、セル全体を少なくとも 400 程度に加熱する必要がある。ガラス基板をこのような高温に曝すと、酸化物半導体多孔膜に担持した光増感用色素が熱劣化、分解することになる。このため、この方法では、ガラス基板を接合する際に、小穴を形成しておき、この小穴を利用して色素溶液をセル内部に導入、循環する操作がとられており、製造工程が複雑になり、コストが嵩む欠点があった。

【0011】

【特許文献 1】

特許第 2 6 6 4 1 9 4 号公報

40

【特許文献 2】

特開 2 0 0 1 - 1 8 5 2 4 4 号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

よって、この発明における課題は、色素増感太陽電池などの少なくとも 2 枚のガラス基板を対向せしめ、その周辺端部を接合した構造を有する各種素子において、そのガラス基板を接合、封止する際に、簡単な操作により、耐久性、安全性等に優れた接合が行われるようにすることにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

50

かかる課題を解決するため、

請求項 1 にかかる発明は、少なくとも 2 枚のガラス基板を対向させ、これらガラス基板の周辺端部の側方からレーザー光を照射してこれらガラス基板を接合することを特徴とするガラス基板の接合方法である。

【0014】

請求項 2 にかかる発明は、ガラス基板を溶融して接合することを特徴とする請求項 1 記載のガラス基板の接合方法である。

請求項 3 にかかる発明は、ガラス基板をなす材料に吸収される波長のレーザー光を用いることを特徴とする請求項 2 記載のガラス基板の接合方法である。

請求項 4 にかかる発明は、ガラス基板の周辺端部にレーザー吸収材を配し、このレーザー吸収材を溶融してガラス基板を接合することを特徴とする請求項 1 記載のガラス基板の接合方法である。

10

【0015】

請求項 5 にかかる発明は、レーザー吸収材をなす材料に吸収される波長のレーザー光を用いることを特徴とする請求項 4 記載のガラス基板の接合方法である。

請求項 6 にかかる発明は、レーザー吸収材が、ガラス成分を含む材料であることを特徴とする請求項 4 に記載のガラス基板の接合方法である。

請求項 7 にかかる発明は、レーザー吸収材が、金属薄膜であることを特徴とする請求項 4 記載のガラス基板の接合方法である。

【0016】

請求項 8 にかかる発明は、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の接合方法によって接合された構造を有することを特徴とする素子である。

20

請求項 9 にかかる発明は、色素増感太陽電池であることを特徴とする請求項 8 記載の素子である。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。以下に説明する接合方法は、色素増感太陽電池をなす 2 枚のガラス基板の接合を例とするもので、図 1 ないし図 3 では、説明の簡略化のために、第 1 のガラス基板上の透明導電膜、金属配線層、光増感用色素担持酸化半導体多孔膜および第 2 のガラス基板上の導電膜の図示を省略してあり、これらの各構成部材は、第 1 の

30

ガラス基板および第 2 のガラス基板を含めて先に説明した図 4 に示したものと同様のものでありその説明は省略する。

図 1 は、このガラス基板の接合方法の第 1 の例を示すもので、図中符号 11 は第 1 のガラス基板、符号 12 は第 2 のガラス基板をそれぞれ示す。

【0018】

この第 1 および第 2 のガラス基板 11、12 は、ソーダガラス、耐熱ガラス、シリカガラスなどの各種の透明ガラスからなる厚さ 0.5 ~ 1.0 mm の板状のものである。

この 2 枚のガラス基板 11、12 は、互いに対向して、1 ~ 200 μm の間隙を介して重ね合わせられている。

【0019】

そして、この 2 枚のガラス基板 11、12 の周辺端部 13 の側方からレーザー光が照射される。この時用いられるレーザー光としては、ガラス基板 11、12 をなすガラスに吸収され、熱エネルギーに変換される波長のレーザー光が用いられ、好ましくは照射されたレーザー光の光エネルギーの 50% 以上が吸収されて熱エネルギーに変る波長のレーザー光であり、具体的には波長 10.6 μm の炭酸ガスレーザーからのレーザー光が用いられる。

40

【0020】

このレーザー光の照射に先立ち、ガラス基板 11、12 を予め 100 ~ 200 °C に予備加熱しておくことと良好な接合が行える。

このレーザー光の照射により、両方のガラス基板 11、12 の周辺端部 13 が溶融し、両方のガラス基板 11、12 同士が接合する。そして、このレーザー光の照射部位を周辺端

50

部 1 3 に沿って移動しつつ照射することで、2 枚のガラス基板 1 1、1 2 の周辺端部 1 3 全体が接合される。

【0021】

図 2 は、このガラス基板の接合方法の第 2 の例を示すもので、第 1 の例と同一構成部分には同一符号を付してその説明を省略する。

この例では、まず 2 枚のガラス基板 1 1、1 2 の周辺端部 1 3 にレーザー吸収材 1 4 を設ける。このレーザー吸収材 1 4 としては、ガラス成分を含むものがまず挙げられる。

【0022】

このガラス成分を含むレーザー吸収材 1 4 の具体的なものには、酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ナトリウム、酸化バリウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化チタンなどのガラスの 1 種以上からなるガラス成分とバインダ樹脂とこれらを溶解、分散する溶剤とからなる低融点ガラスペーストなどが用いられ、この低融点ガラスペーストを周辺端部 1 3 に塗布、乾燥することで、レーザー吸収材 1 4 を設けることができる。

10

【0023】

また、これ以外のレーザー吸収材 1 4 としては、金属膜が挙げられる。この金属膜には、クロム、ニッケル、鉄、コバルト、銀、チタンなどからなる厚さ 10 ~ 5  $\mu\text{m}$  程度の膜が用いられ、スパッタ法、蒸着法、メッキ法などの手法によって周辺端部 1 3 に膜形成することができる。さらには、これらの金属の厚さ 30  $\mu\text{m}$  以下程度の箔を周辺端部 1 3 に貼付してレーザー吸収材 1 4 としてもよい。

20

【0024】

レーザー吸収材 1 4 の幅、厚さは、特に限定されず、基板の寸法、仕様、使用環境等によって適宜選択されるが、幅は 2 枚のガラス基板 1 1、1 2 の合計厚さの 1 / 2 以上が好ましく、厚さは 30  $\mu\text{m}$  以下程度が好ましい。また、その形成位置も特に限定されず、2 枚のガラス基板 1 1、1 2 の隙間を完全に塞ぐことができる位置で適宜決めればよい。

【0025】

ついで、レーザー光を周辺端部 1 3 に設けられたレーザー吸収材 1 4 に照射する。この時のレーザー光としては、レーザー吸収材 1 4 がガラス成分を含むものである場合には、このレーザー吸収材 1 4 に光エネルギーの 50 % 以上が吸収されて、これを加熱、溶融せしめる波長域のレーザー光であればよく、例えば GaAsAl 系半導体レーザーからの波長 840 nm のレーザー光や YAG レーザからの波長 1060 nm のレーザー光が使用できる。

30

【0026】

また、レーザー吸収材 1 4 が金属膜である場合には、同様にこのレーザー吸収材 1 4 にその光エネルギーの 50 % 以上が吸収されてこれを加熱、溶融せしめる波長域のレーザー光であればよく、例えば GaAsAl 系半導体レーザーからの波長 840 nm のレーザー光や YAG レーザからの波長 1060 nm のレーザー光が使用できる。

【0027】

そして、このレーザー光の照射部位をガラス基板 1 1、1 2 の周辺端部 1 3 に沿って移動させれば、レーザー吸収材 1 4 が順次溶融し、固化することで 2 枚のガラス基板 1 1、1 2 の周辺端部 1 3 の全体が接合される。

40

この例の接合方法では、ガラス基板 1 1、1 2 間の間隔が大きい場合には、レーザー吸収材 1 4 を 2 枚のガラス基板 1 1、1 2 の間の隙間の内方にまで、多めに充填することで対処できる。

【0028】

図 3 は、こののガラス基板の接合方法の第 3 の例を示すもので、図 2 に示した第 2 の例と同様にガラス基板 1 1、1 2 の周辺端部 1 3 にレーザー吸収材 1 4 を設けるものである。この例の接合方法では、ガラス基板 1 1 および 1 2 のそれぞれの厚さ方向の一方の隅部を斜めに切断あるいは研削し、V 溝状の凹部を形成し、この凹部にレーザー吸収材 1 4 を充填する。

【0029】

50

ついで、先の例と同様にして、レーザー光を照射してレーザー吸収材 4 を熔融して接合を行う。この方法では、固化後のレーザー吸収材 1 4 とガラス基板 1 1、1 2 との接合面積が増加し、ガラス基板 1 1、1 2 間の接合強度や耐久性を大きく高めることができる。

#### 【0030】

ついで、電解液を 2 枚のガラス基板 1 1、1 2 間の隙間に充填、封入することで、色素増感太陽電池が完成する。この電解液の充填は、2 枚のガラス基板 1 1、1 2 間の隙間に細いパイプを通して、2 枚のガラス基板 1 1、1 2 を接合しておき、その後このパイプを介して電解液を注入する方法や対極となる第 2 のガラス基板 1 2 に予め形成しておいた小穴を介して注入する方法などで行われる。電解液が高粘度である場合には、セル内を減圧排気しておき、これによって形成される圧力差を利用してセル内部に注入することもできる。

10

#### 【0031】

このような接合方法によれば、2 枚のガラス基板間の接合部分が無機材料のガラス、金属で構成されているので、その接合部分は強固に接合され、化学的、機械的、熱的に高い特性を有し、優れた耐久性、安全性を示すものとなる。また、このような接合方法を適用して得られた色素増感太陽電池を長期間屋外において過酷な使用条件の下で使用しても、その封止部分から電解液が漏洩したり、水分や異物が侵入したりすることがない。

#### 【0032】

また、ガラス基板の周辺端部のみにレーザー光を照射しているため、第 1 のガラス基板上に形成した酸化物半導体多孔膜に担持されている光増感用色素が加熱されて劣化することがなく、該色素が担持された第 1 のガラス基板を接合できることになり、製造操作が簡便となる。

20

#### 【0033】

本発明の接合方法では、上述の接合方法と、従来の樹脂を用いる接合方法などの種々の接合方法とを併用することができる。

また、本発明の接合方法は、上述の色素増感太陽電池をなすガラス基板の接合に限られず、少なくとも 2 枚のガラス基板を接合した構造を有するエレクトロクロミック素子、エレクトロルミネッセンス素子、液晶表示素子などの各種素子にも適用できることは言うまでもない。

#### 【0034】

以下、具体例を示す。

30

##### (例 1)

市販のソーダガラス板を 2 枚互いに押し合わせ、100℃ に予備加熱したのち、ただちにこれらガラス板の周縁部に、炭酸ガスレーザー光を照射部位を移動させながら照射した。その結果、2 枚のソーダガラス板は、その周辺端部が熔融して、強固に接合されていた。

#### 【0035】

##### (例 2)

市販のソーダガラス板を用意し、その周辺端部を図 3 に示すように研削してテーパ状とした後、互いに重ね合わせ、形成された周辺端部の凹部に、ディスペンサを用いて、市販の低融点ガラスペースト（主成分：酸化鉛、バインダ樹脂、溶剤）を塗布し、乾燥した上で、波長 840 nm の GaAsAl 系半導体レーザからのレーザー光を照射部位を移動させつつ照射した。その結果、2 枚のソーダガラス板は、低融点ガラスペーストが熔融することで、強固に接合されていた。

40

#### 【0036】

##### (例 3)

例 1 で得られた接合済みのソーダガラス板を試料として、紫外線照射試験を行い、接合状態の耐久性を検査した。紫外線照射には、UV テスターを使用した。連続紫外線照射時間 100 時間後の貼り合わせ面の引き剥がし試験を行った。その結果、紫外線照射前とほとんど変化はなかった。

これに対して、従来の熱可塑性樹脂シート（「ハイミラン」三井化学社製）を用いて接合

50

したもので、接合強度が大幅に低下していた。

【0037】

(例4)

厚さ25 $\mu$ mのスペーサを2枚のソーダガラス板の間に間挿した以外は、例2と同様にして接合した。予め開けておいた微少孔からヨウ素電解液を注液し、封孔したのち、例3と同様にして紫外線を照射して変化を検討した。ヨウ素電解液には、ヨウ素とヨウ化物塩を含むメトキシアセトニトリル溶液を用い、微少孔に直接紫外線が照射されないように、これをマスクで覆った。

【0038】

紫外線照射終了後の試料を確認したところ、外観の変化は認められなかった。これに対して、熱可塑性樹脂シートを用いて接合した試料では、照射後に接合強度の低下により電解液が揮発、飛散したために生じたと思われる気泡が多数認められた。 10

【0039】

(例5)

フッ素添加酸化スズからなる透明導電膜を有するガラス板上に、平均粒径25nmの酸化チタン分散液を塗布、乾燥し、450で1時間加熱焼結した。このれをルテニウムピピリジン錯体(N3色素)のエタノール溶液に8時間浸漬して、色素担持して、作用極とした。

【0040】

また、フッ素添加酸化スズからなる透明導電膜を有するガラス板上にスパッタ法により白金薄膜を形成して、対極とした。 20

これらガラス板を対向して貼り合わせた。ここでの貼り合わせは、例2に示した低融点ガラスペーストを用い、半導体レーザからのレーザ光を照射する方法と同様にして行った。但し、端子取り出し口部分の封止のみ、熱可塑性樹脂とエポキシ樹脂により簡易的に行った。

電解液には、例4と同じものを使用し、同様の操作により注液、封止した。

【0041】

得られたセルについて、例3と同様に紫外線照射試験を行い、照射後のセルの光電変換効率を求めたところ、全試料について初期値の70%以上の値が保持されていた。

これに対して、ガラス板の接合を熱可塑性樹脂によって行ったセルでは、全試料につて初期値の50%以下の値まで変換特性が低下していた。 30

【0042】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のガラス基板の接合方法によれば、ガラス基板間の接合、封止をガラス、金属の無機材料によって行うので、長期間にわたり高い耐久性、安全性を有する色素増感太陽電池などの光電変換素子を製造することができる。

【0043】

また、レーザ光を照射してガラス基板自体あるいはガラス成分を含む材料または金属薄膜を溶融し、接合するようにしているので、色素増感太陽電池に適用したときに、ガラス基板に形成された酸化物半導体多孔膜が加熱されないので、酸化物半導体多孔膜に光増感用色素が担持された基板を対象とすることができるので、製造操作が面倒になることもない。 40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の接合方法の第1の例を示す概略構成図である。

【図2】本発明の接合方法の第2の例を示す概略構成図である。

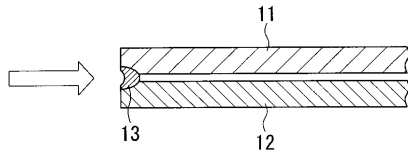
【図3】本発明の接合方法の第2の例を示す概略構成図である。

【図4】本発明の接合方法の対象の一例となる色素増感太陽電池を示す概略断面図である。

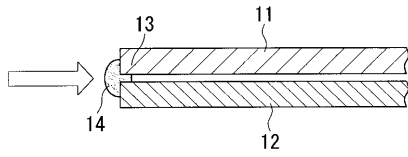
【符号の説明】

11・・・第1の基板、12・・・第2の基板、14・・・レーザ吸収材。

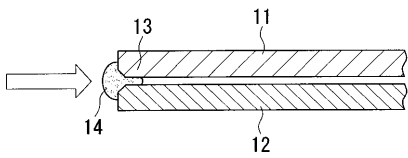
【 図 1 】



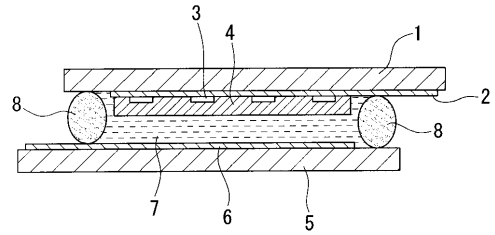
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】





---

フロントページの続き

- (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
- (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
- (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 江連 哲也  
東京都江東区木場一丁目5番1号 株式会社フジクラ内
- Fターム(参考) 4G061 AA13 CA02 CB13 CC01 CD02 DA35  
5F051 AA14  
5H032 AA06 AS06 AS16 BB04 BB10 EE07 EE16