

(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2004-342319

(P2004-342319A)

(43) 公開日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 14/00	HO 1 M 14/00	5 F 0 5 1
HO 1 L 31/04	HO 1 L 31/04	5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-81766 (P2003-81766)	(71) 出願人	000001409 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号
(22) 出願日	平成15年3月25日 (2003.3.25)	(72) 発明者	瓦家 正英 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2003-75854 (P2003-75854)	(72) 発明者	内田 聡 宮城県仙台市太白区八木山南3-11-3
(32) 優先日	平成15年3月19日 (2003.3.19)	(72) 発明者	畠羽 美帆 宮城県仙台市青葉区八幡5-1-13-2 O3
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	5F051 AA07 AA14 BA12 BA15 CB13 CB29 FA02 FA06 GA05 5H032 AA06 AS06 AS16 BB02 BB05 CC16 EE02 EE04 EE07 HH08

(54) 【発明の名称】 高分子フィルム表面に半導体微粒子分散液を焼結する方法、及び光電池

(57) 【要約】

【課題】 光電極に適した半導体微粒子分散液の焼結方法を提供する。

【解決手段】 高分子フィルム表面に半導体微粒子分散液を塗装し、次いで28GHzのマイクロ波により焼結することを特徴とする焼結方法、並びに高分子フィルムの透明基板の片面に透明導電層が積層(電極)された透明電極層、その透明電極層表面に28GHzのマイクロ波により焼結された半導体膜層、電解質層、及び対電極を有することを特徴とする光電池に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子フィルム表面に半導体微粒子分散液を塗装し、次いで 28 GHz のマイクロ波により焼結することを特徴とする焼結方法。

【請求項 2】

高分子フィルムの透明基板の片面に透明導電層が積層された透明電極層、その透明電極層表面に 28 GHz のマイクロ波により焼結された半導体膜層、電解質層、及び対電極を有することを特徴とする光電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光活性、抗菌性、親水性、耐汚染性、防曇性、ガス分解性、脱臭性、水処理性、エネルギー変換性等の性質に優れた半導体膜を提供する半導体微粒子分散液の焼結方法及びその焼結方法により得られた半導体膜の利用に関する。

【0002】

【従来の技術及びその課題】従来から酸化チタンなどの半導体微粒子は、光活性、抗菌性、親水性、耐汚染性、防曇性、ガス分解性、脱臭性、水処理性、エネルギー変換性の用途に有用なものである。特に、太陽電池、光電変換材料などは、地球環境に悪影響を与えないで動力、熱などのエネルギーを得る手段として注目されている。

【0003】

従来から透明支持体上に導電性金属酸化物微粒子を含有する塗布液を塗装し、形成された塗布膜を電磁波（特許文献 1 参照）やマイクロ波（特許文献 2 参照）を照射することは、既に周知である。

【0004】

特許文献 1 には、電磁波として、紫外線、赤外線、可視光線などが記載されているが、この電磁波を酸化チタンの微粒子分散液の塗布膜に照射しても微粒子の焼結が十分でなく、光変換効率やフィルムに対する付着性などの性能に優れた半導体膜が形成できない。

【0005】

また、特許文献 2 には、マイクロ波として、周波数 300 MHz ~ 300 GHz、好ましくは周波数 600 MHz ~ 200 GHz の電磁波が記載されているが、この周波数の範囲において、周波数が低くなると焼結能が弱く、光変換効率やフィルムに対する付着性などの性能に優れた半導体膜が形成できず、一方、周波数が高くなると耐熱性の劣る透明性基材（PET など）では基材が変質したり、変形したりする。このような透明性基材の変質や変形を防ぐために照射出力を低下させたり照射時間を短くさせることにより対処しても、基材の面積が大きい場合には焼結が不均一となり、同一基材上で焼結が十分に行われた場所や焼結が不十分な場所が混在するために、光変換効率が高く、フィルムに対する付着性などの性能に優れた半導体膜が形成できないといった問題点があった。

【0006】

本発明は、特に高分子フィルム基材の面積が大きくても焼結が均一であり、バラツキの少ない光変換効率やフィルムに対する付着性などの性能に優れた半導体膜が形成できる焼結方法及び形成された半導体膜の用塗を提供することを目的とする。

【0007】

【特許文献 1】

特開平 11 - 242916 号公報

【特許文献 2】

特開平 12 - 123658 号公報

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記した問題点を解消するために、特定の周波数を有するマイクロ波を半導体微粒子分散液の塗布膜に照射して焼結させた半導体膜が、上記した問題点を全て解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

10

20

30

40

50

本発明の実施態様項 1 は、高分子フィルム表面に半導体微粒子分散液を塗装し、次いで 28 GHz のマイクロ波により焼結することを特徴とする焼結方法に関する。

【0010】

本発明の実施態様項 2 は、高分子フィルムの透明基板の片面に透明導電層が積層された透明電極層、その透明電極層表面に 28 GHz のマイクロ波により焼結された半導体膜層、電解質層、及び対電極を有することを特徴とする光電池に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明について以下に詳細に説明する。

【0012】

本発明の実施態様項 1 は、高分子フィルム表面に半導体微粒子分散液を塗装し、次いで 28 GHz のマイクロ波により焼結することを特徴とする焼結方法に関する。 10

【0013】

半導体微粒子分散液が塗装される高分子フィルムとしては、屈曲性や透明性があるものが好適に使用できる。

【0014】

高分子フィルムの膜厚は、通常、1 μm ~ 10 mm、特に 5 μm ~ 5 mm の範囲が好ましい。

【0015】

また、半導体微粒子分散液が塗装される高分子フィルムの大きさとしては、例えば、幅 1 cm ~ 10 m、好ましくは 5 cm ~ 5 m、更に好ましくは 10 cm ~ 2 m の範囲である。 20
また、長さは 1 cm 以上、好ましくは 5 cm 以上、更に好ましくは 10 cm 以上の範囲である。高分子フィルムの形状は長方形、正方形の何れの形状であっても構わない。また帯状（巻物）の高分子フィルムに例えば、半導体微粒子分散液を塗装、焼結した後に必要な大きさに切断することも可能である。

【0016】

高分子フィルムとして、具体的には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、トリアセチルセルロース、ポリエチレンナフタレート、シンジオタクチックポリステレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエステルスルホン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、環状ポリオレフィン、ブロム化フェノキシ等が挙げられる。 30

【0017】

高分子フィルム表面に塗装される半導体微粒子分散液としては、従来から公知の半導体微粒子を溶媒に分散した液状のものが特に制限なしに使用できる。

【0018】

半導体微粒子としては、具体的には、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マンガン、酸化カドミニウム、酸化インジウム、酸化鉛、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化銅、酸化水銀、酸化銀、酸化マンガン、酸化鉄、酸化バナジウム、酸化錫、酸化ジルコニウム、酸化ストロンチウム、酸化ガリウム、酸化けい素、酸化クロムなどの如き金属酸化物類、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ のようなペロブスカイト類、硫化カドミニウム、硫化亜鉛、硫化インジウム、硫化鉛、硫化モリブデン、硫化タン 40
グステン、硫化アンチモン、硫化ビスマス、硫化カドミニウム亜鉛、硫化銅などの如き金属硫化物類、 $CdSe$ 、 In_2Se_3 、 WSe_2 、 HgS 、 $PbSe$ 、 $CdTe$ の金属カルコゲナイド類、その他 $GaAs$ 、 Si 、 Se 、 Cd_2P_3 、 Zn_2P_3 、 InP 、 $AgBr$ 、 PbI_2 、 HgI_2 、 BiI_3 が挙げられる。また、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体も使用することができる。

【0019】

これらに中でも特に安価で性能に優れたアナターゼ型酸化チタン微粒子が好ましい。酸化チタンの商品名としては、例えば、AMT-600（テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、平均粒子径 30 nm）、AMT-100（テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径 6 nm）、ST-01（石原テクノ製、商品名、アナターゼ型、1 50

次平均粒子径 7 nm)、ST-21 (石原テクノ製、商品名、アナターゼ型、1次平均粒子径 20 nm)、P-25 (日本エアロジル株式会社製、商品名、ルチル・アナターゼ型結晶、1次平均粒径約 30 nm)などが挙げられる。

【0020】

半導体微粒子の1次平均粒子径としては、例えば、1 nm ~ 1000 nm、15 nm ~ 100 nmの範囲である。半導体微粒子の粒子径が1 nmより小さいと、光電極で使用する色素増感半導体層の空孔径が小さくなり、電解質溶液中の酸化還元物質の移動が困難になって、光変換後の電流値が低くなるので好ましくない。また、半導体微粒子の1次平均粒子径が1000 nmより大きくなると、半導体層の表面積が大きくないため、十分な増感色素の担持量を得ることができないので、光変換後の電流値が高くないため好ましくない。

10

【0021】

半導体微粒子の溶媒としては、水及び/又は有機溶媒を使用することができる。

【0022】

有機溶媒としては、従来から公知の有機溶媒、例えば、キシレン、トルエンなどの芳香族系；メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、ポリアルキレングリコールなどのアルコール系；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリオキシアルキレングリコール誘導体（ポリオキシエチレン(10)オクチルフェニルエーテルなど）などのエーテル系；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのエステル系などが挙げられる。

20

【0023】

半導体微粒子分散液は、最終的に塗装される分散液の固形分が5 ~ 60重量%、特に10 ~ 50重量%の範囲が好ましい。

【0024】

半導体微粒子分散液の塗装方法としては、例えば、スプレー塗装（静電又は非静電）、ローラー塗装、スクリーン印刷、刷毛塗装、パーコーター塗装、ナイフコーター塗装、スピコーターなどの従来から公知の手段で被着させることができる。

【0025】

これらの塗装手段の中でも特にスプレー塗装は、ローラーなどの塗装方法と比較して平均細孔径が大きく、多孔質な半導体微粒子膜や比表面積の大きな半導体膜が形成できるといった利点がある。

30

【0026】

半導体微粒子分散液の塗装膜厚は、塗装膜（固形分）換算で0.01 μm ~ 100 μm、好ましくは1 μm ~ 50 μmの範囲である。

【0027】

高分子フィルムに塗装された半導体微粒子塗装膜は、28 GHzのマイクロ波により焼結される。

【0028】

本発明で使用するマイクロ波は、発信周波数28 GHzで波長10.7 cmであって、従来から家庭用電子レンジで使用されている2.45 GHzで波長が12 cmよりも短いので、加熱によるパラッキが少なく均一な半導体微粒子膜が形成され、そして出力を上げてスパーク（端部など）する恐れがないといった効果があるので、特に大面積の高分子フィルム表面の半導体微粒子の焼結に有利である。

40

【0029】

また、本発明で使用する28 GHzのマイクロ波は、誘電損失を利用して半導体微粒子に選択的にエネルギーを与えて焼結が可能となるので、通常の電気炉、28 GHz以外の電磁波（マイクロ波など）による焼結と比較して、基材からの伝熱ロスや基材の熱変質などがなく短時間に焼結が行えるといった利点がある。

50

【0030】

マイクロ波による焼結は、半導体微粒子分散液の組成（例えば、分散媒の種類、半導体微粒子の種類、性質、粒子径、形状、固形分など）により誘電率が異なるので、これらの組成に応じて適した電波出力、照射時間などの条件を適宜定めることができる。

【0031】

マイクロ波による焼結の条件は、上記したように適宜、半導体微粒子分散液の種類に応じて適宜決定すれば良いが、通常、電波出力は、0.01KW～10KW、好ましくは0.1KW～5KW、更に好ましくは0.2KW～1.0KWの範囲である。また、照射時間は、1秒～60分、好ましくは2秒～30分、更に好ましくは30秒～20分の範囲である。

10

【0032】

マイクロ波装置としては、例えば、富士電波工業株式会社製の電磁波加熱焼結装置（FMS-10-28、発信周波数28GHz、電波出力～10KW）などが使用できる。

【0033】

半導体微粒子の焼結時において、マイクロ波の照射を行うだけでなく、加熱を併用することができる。また、半導体微粒子プレカーサー（粒径10nm未満のナノ粒子を含む）を半導体微粒子層に共存させると焼結がより容易となる効果がある。更に、焼結時に不要な有機物等を除去するため、減圧、気流（空気、酸素、窒素、不活性ガス等）の吹付け、オゾン雰囲気やに晒す、酸化あるいは還元雰囲気下に晒す等を併用することも好ましい。

20

【0034】

このマイクロ波を使用して、比較的低融点のポリエチレンテレフタレートなどの高分子フィルム基材に塗装した半導体微粒子を焼結する場合には、ポリエチレンテレフタレートが変形、変質しない温度、例えば、200以下、特に150～180の温度になるように焼結することが好ましい。

【0035】

また、マイクロ波を照射して焼結させる際に、必要に応じて高分子フィルム基材の裏面（半導体膜を形成させる反対の面、マイクロ波を照射させる反対の面）に鉄、ステンレス、銅などの熱伝導性の良い金属板、ガラスなどの無機板などを設置して、高分子フィルムにかかる熱を放熱させることが可能な放熱板などを設けておくことができる。

【0036】

また、高分子フィルム基材の表面に塗装された半導体微粒子膜の面積が大きい場合に、マイクロ波による半導体微粒子膜の焼結が不均一となりやすいので、例えば、下記方法により焼結を均一にすることができる。

30

【0037】

1 まず、マイクロ波を半導体微粒子膜の一部に照射し、次いで未照射部分の半導体微粒子膜にマイクロ波を照射する操作を必要に応じて数回繰り返し、最終的に半導体微粒子膜全面に照射するようにして、照射による熱の放散を行う。

【0038】

2 高分子フィルム基材の表面に塗装される半導体微粒子膜をストライプ状にパターンニング（部分塗装）しておくことにより、不必要な発熱を防止する。

40

【0039】

3 高分子フィルム基材に配線される電極をポリイミドなどの耐熱性に優れたフィルムでマスキングしておき、そしてマスキング以外の部分に半導体微粒子分散液を塗布して半導体微粒子膜を形成させ、次いで、マイクロ波を照射して焼結させる。

【0040】

4 マイクロ波が放射される方向に対して、例えば、半導体微粒子分散液が塗装された帯状の高分子フィルムの面が垂直方向になるように移動させる。

【0041】

また、高分子フィルム基材の表面に塗装された半導体微粒子膜の上からマイクロ波を全面もしくは部分的に照射して焼結する際に、必要に応じて半導体微粒子膜の上部方向にマイ

50

マイクロ波を透過する基材、例えば、ガラス板、テトラフルオロエチレン板などを設置することにより、着火（スパーク）などを防止したり、高分子フィルムを下地に押し付けて密着させることによりマイクロ波焼結時に掛かる余分な熱を下地に放熱させて均一加熱を行うことができるといった効果がある。

【0042】

本発明において、高分子フィルム表面に半導体微粒子分散液を塗装し、次いで28GHzのマイクロ波により焼結して得られた半導体膜は、光活、抗菌、親水、耐汚染、防曇、ガス分解性、脱臭、水処理又はエネルギー変換として用いることができる。これらの中でもエネルギー変換として、特に光電池として使用することが有利である。

【0043】

上記した光電池として、特に色素増感型太陽電池として有用なものであり、次にこの色素増感型太陽電池について以下に説明する。

【0044】

本発明の実施態様項2は、高分子フィルムの透明基板の片面に透明導電層が積層（電極）された透明電極層、その透明電極層表面に28GHzのマイクロ波により焼結された半導体膜層、電解質層、及び対電極を有することを特徴とする光電池に関する。

【0045】

上記した透明電極層は、上記した高分子フィルムの透明基板上に、金、銀、アルミニウム、インジウム、酸化インジウムスズ（ITO膜）、酸化スズの何れかを蒸着することによって形成される。

【0046】

該半導体膜層は、通常、半導体微粒子により形成され、その形成層は細孔を有し、そしてその粒子表面又はその細孔内に光増感色素が担持されたものが使用されている。

【0047】

また、半導体膜層は、上記した如く半導体微粒子分散液を上記により塗装し、次いで上記の28MHzのマイクロ波によって焼結して半導体膜を形成したものである。

【0048】

半導体膜層の膜厚は、塗装膜（固形分）換算で上記した0.01 μ m～100 μ m、好ましくは1 μ m～50 μ mの範囲である。

上記光増感色素としては、種々の可視光領域および/または赤外光領域に吸収を持つ従来から公知のものを適宜選択して用いることができる。

【0049】

光増感色素の具体例としては、例えば、アゾ系色素、キノロン系色素、キノンイミン系色素、キナクリドン系色素、スクアリリウム系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、トリフェニルメタン系色素、キサントン系色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、ペリレン系色素、インジゴ系色素、ナフタロシアニン系色素である。その中でも、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素のような金属錯体色素は、高い量子収率を有し、光に対する耐久性がよいため、光電変換材料には適している。

【0050】

該金属錯体色素としては、銅、ニッケル、鉄、コバルト、バナジウム、スズ、けい素、チタン、ゲルマニウム、コバルト、亜鉛、ルテニウム、マグネシウム、アルミニウム、鉛、マンガン、インジウム、モリブデン、ジルコニウム、アンチモン、タングステン、白金、ビスマス、セレン、銀、カドミウム、白金などの金属が用いられる。この中でも、銅、チタン、亜鉛、アルミニウム、鉄、バナジウム、けい素等の金属錯体色素は高い量子効率を有する。

【0051】

半導体微粒子への光増感色素の担持量としては、 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ 、特に $0.1 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ が好ましい。光増感色素の担持量が 10^{-8} mol/cm^2 未満の場合、光電変換効率向上効果が不十分となる。一方、光増感色素の担持量が 10^{-6} mol/cm^2 を超える場合、光電変換効率向上効果が飽和し、光励起

10

20

30

40

50

電子とホールの再結合の割合が増し、不経済となるだけである。

【0052】

上記した電解質層で使用される電解質としては、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質が溶媒中に含まれていれば、特に限定されないが、酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の物質である。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。該酸化還元系構成物質は、例えば、塩素化合物 - 塩素、ヨウ素化合物 - ヨウ素、臭素化合物 - 臭素、タリウムイオン(III) - タリウムイオン(I)、水銀イオン(II) - 水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III) - ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II) - 銅イオン(I)、鉄イオン(III) - 鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III) - バナジウムイオン(II)、マンガン酸イオン - 過マンガン酸イオン、フェリシアン化物 - フェロシアン化物、キノン - ヒドロキノン、フマル酸 - コハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還元系構成物質も使用できる。中でも、ヨウ素化合物 - ヨウ素が好ましく、ヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化銅、ヨウ化銀ルビジウム等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨード、ピリジニウムヨード等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム等のヨウ化ジイミダゾリウム化合物が特に好ましい。

10

【0053】

電解質を溶解するために使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ガンマブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等の非プロトン性極性化合物、水などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾジリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に好ましい。

20

30

【0054】

電解質層としては、液体、固体、もしくはゲル状電解質のいずれも使用することができる。

【0055】

対電極としては、従来から公知の電極が使用できるが、特に屈曲性、加工性などに優れた金属フィルム、電極や高分子フィルムに導電性材料を塗布、蒸着などを施したものが使用できる。

40

【0056】

本発明の光電池において、対電極面(電解質層と反対面)の片面に粘着剤層や接着剤層を設けることにより、光電池が必要とされる被着基材に自由に貼付けて使用することができる。

【0057】

被着基材として、好ましくは、例えば、車両、建築物、建造物、道路、道路標識、温室など太陽光線が当たる基材に適用できる。

【0058】

また、被着基材として、上記した様な現物に貼付けることも可能であるが、それ以外に、

50

例えば、プラスチック板、金属板などの被着基材面と光電池の粘着剤層面や接着剤層面とを面接し、そして熱、又は圧力又は熱をかけながら圧力により接合させることも可能である。そして接合された光電池は必要に応じて、成型加工、もしくは適当な大きさに切断し、必要に応じて切断部をシールし、モジュール化を行って使用することもできる。

【0059】

この様に光電池を切断して使用する場合には電解質として固体、もしくはゲル状電解質が使用される。

【0060】

かかる粘着剤や接着剤としては、従来から公知の感圧性粘着剤、感熱接着剤、硬化タイプの接着剤を使用することができる。具体的には、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、レゾール型エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アミノプラスチック樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリシロキサン樹脂、(イソ)ブチレン樹脂、酢酸ビニル樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニル/酢酸ビニル共重合体、合成ゴム、天然ゴムなどから選ばれた1又は2種以上の樹脂を含む熱硬化性又は熱可塑性のものがあげられる。

10

【0061】

粘着剤層や接着剤層の膜厚は、通常1 μ m~1mm、特に5 μ m~500 μ mの範囲が好ましい。

【0062】

【発明の効果】本発明において、焼結で使用する28GHzのマイクロ波は、誘電損失を利用して半導体微粒子に選択的にエネルギーを与えて焼結が可能となるので、通常の電気炉、それ以外の電磁波による焼結に比較して基材からの伝熱ロスや基材の熱変質などがなく短時間に焼結が行えるといった顕著な効果がある。

20

【0063】

更に、このマイクロ波による焼結方法により、大面積でも均一な半導体微粒子の焼結膜が形成できる。

【0064】

また、塗装方法として、スプレー塗装機を用いて半導体微粒子分散液をPETなどの基材に塗着させると、スプレー塗装により半導体微粒子の小さな凝集体が半導体膜として形成されるので基材に対する付着性が優れ、且つ多孔質な半導体膜が形成できるといった利点がある。

30

【0065】

更に、スプレー塗装時に半導体微粒子分散液に大きなせん断応力が掛かり、半導体微粒子の微粒子化が進行し、表面積の大きな半導体膜が形成されるといった利点がある。

【0066】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、実施例に限定されるものではない。尚、「部」及び「%」は「重量部」及び「重量%」を示す。

【0067】

実施例1

P-25(日本エアロジル株式会社製、商品名、ルチル・アナターズ型結晶、平均粒径30nm)30部、エタノール100部を分散させ、酸化チタン分散液を得た。

40

【0068】

次いで、この酸化チタン分散液をスプレーを用いてポリエチレンテレフタレートシート(PET)に塗布し、下記マイクロ波による焼結を行って18 μ mの酸化チタン膜を得た。

【0069】

上記したマイクロ波による焼結は、富士電波工業株式会社製の電磁波加熱焼結装置(FMS-10-28)を使用して、発信周波数28GHz)、電波出力2KW、照射時間2分間の条件で行った。

【0070】

得られた酸化チタン膜はPETに強固に接着しており、これを光学顕微鏡で観察してもクラックはほとんど認められなかった。

50

【0071】

次いで、この酸化チタン膜にRu増感色素((Ru(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate(TBA))₂(NCS))が 5×10^{-4} M/Lの割合で含まれたエタノール溶液に室温で一晩浸漬させた。このRu増感色素吸着酸化チタン膜に上記の導電性高分子フィルムに電極を対極として重ね、電解質溶液(ヨウ素40 mM、テトラプロピルアンモニウムヨード500 mM、エチレンカーボネート80 M、アセトニトリル20 M)を注入することで、変換効率約5%(光変換効率(%))は、擬似太陽光照射(キセノンランプ)(JIS A.M.1.5、単位100 mW/cm²)で測定した。以下同様の意味を示す。)の良好な色素増感太陽電池を作成することができた。

10

【0072】

実施例2

実施例1において、P-25に替えて、AMT-100(テイカ株式会社製、商品名、アナターゼ型、平均粒子径6 nm)を使用した以外は実施例1と同様にして酸化チタン分散液を製造した。次いで実施例1と同様にして焼結した。

【0073】

得られた酸化チタン膜はPETに強固に接着しており、これを光学顕微鏡で観察してもクラックはほとんど認められなかった。

【0074】

次いで、この酸化チタン分散液を使用して、実施例1と同様に変換効率約5%の良好な色素増感太陽電池を作成することができた。

20

【0075】

比較例1

実施例1において、マイクロ波による焼結に代えて、150 で30分電気炉で加熱乾燥した以外は実施例1と同様にして酸化チタン膜を得た。

【0076】

得られた酸化チタン膜はPETに対する付着性が弱く軽く折り曲げただけで剥がれ落ちた。