

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4461691号  
(P4461691)

(45) 発行日 平成22年5月12日(2010.5.12)

(24) 登録日 平成22年2月26日(2010.2.26)

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

請求項の数 8 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-52916 (P2003-52916)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成15年2月28日 (2003.2.28)		東洋インキ製造株式会社
(65) 公開番号	特開2004-265662 (P2004-265662A)		東京都中央区京橋2丁目3番13号
(43) 公開日	平成16年9月24日 (2004.9.24)	(72) 発明者	内田 聡
審査請求日	平成17年9月15日 (2005.9.15)		宮城県仙台市太白区八木山南3-11-3
特許法第30条第1項適用	2002年電気化学秋季大会2E13	(72) 発明者	雷羽 美帆
			宮城県仙台市青葉区八幡5-1-13-203
		(72) 発明者	正木 成彦
			宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-2-39カーサパロマA-201
		(72) 発明者	滝澤 博胤
			宮城県仙台市太白区八木山南三丁目1-44コーポあいほら307

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明導電層を具えた透明基材と、無機酸化物半導体多孔質層とを含む光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法であって、

平均粒子径5nm以上500nm以下の無機酸化物半導体粒子を透明導電層上に塗布して製膜して無機酸化物半導体多孔質層とする工程1、

透明導電層および無機酸化物半導体多孔質層に周波数2.45GHz以上2.8GHz以下のマイクロ波を0.5~2分間照射して発熱させる工程であって、被照射体に放熱体を密着させながらマイクロ波を照射する工程4、

増感色素を無機酸化物半導体多孔質層と接触させる工程3を含む工程により製造されることを特徴とする光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

10

【請求項2】

透明導電層を具えた透明基材と、無機酸化物半導体多孔質層とを含む光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法であって、

さらに、無機酸化物半導体多孔質層にプレス処理する工程5を行うことを特徴とする請求項1記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

【請求項3】

無機酸化物半導体多孔質層に与えるプレス処理の圧力が0.01kgf/cm<sup>2</sup>以上100kgf/cm<sup>2</sup>未満であることを特徴とする請求項2記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

20

## 【請求項4】

透明導電層が、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、炭素の少なくとも1つを含む請求項1～3いずれか記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

## 【請求項5】

マイクロ波照射時に、マイクロ波の入射方向が透明基材面側からの照射することを特徴とする請求項1～4いずれか記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

## 【請求項6】

マイクロ波照射時に、マイクロ波照射によって被照射体を40以上1000以下に昇温させることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

## 【請求項7】

マイクロ波照射時に、マイクロ波照射によって被照射体を200/分以下の速度で昇温させることを特徴とする請求項1～6いずれか記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法。

## 【請求項8】

さらに、請求項1～7いずれか記載の光電変換用無機酸化物半導体電極の製造工程後に、当該光電変換用無機酸化物半導体電極と、電解質層と、導電性対極とを組み合わせる光電変換用半導体セルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、無機酸化物多孔質状の無機酸化物半導体電極を作成する製造工程、および、当該無機酸化物半導体電極を用いた光電変換用電極、光電変換セルに関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

太陽光発電は単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、アモルファスシリコン太陽電池、テルル化カドミウムやセレン化インジウム銅などの化合物太陽電池が実用化、もしくは研究開発対象となっているが、普及させる上で製造コスト、原材料確保、エネルギーペイバックタイムが長い等の問題点を克服する必要がある。一方、大面積化や低価格を指向した有機材料を用いた太陽電池もこれまでに多く提案されているが変換効率が低く、耐久性も悪いという問題があった。

## 【0003】

こうした状況の中で、色素によって増感された無機酸化物半導体多孔質を用いた光電変換用電極および光電変換セル、ならびにこれを作成するための材料および製造技術が開示された（非特許文献1および特許文献1参照）。提案された電池は、ルテニウム錯体等の増感色素によって分光増感された酸化チタン多孔質層を作用電極としヨウ素を主体とする電解質および対電極から成る色素増感型の光電変換セルである。この方式の第一の利点は酸化チタン等の安価な酸化物半導体を用いるため、安価な光電変換素子を提供できる点であり、第二の利点は用いられるルテニウム錯体が可視光域に幅広く吸収を有していることから比較的高い変換効率が得られる点である。

## 【0004】

また、酸化チタンペーストで成膜後焼成してできた酸化チタン多孔質層に、トリピリジルカルボキシレート配位子を有するルテニウム錯体を吸着させた電極を用いてセルを作製し、変換効率10.4%を達成したことが報告されている（非特許文献2参照）。

## 【0005】

このような色素増感型光電変換セルの製造上の問題点のひとつとして、高温の焼結プロセスを必要とする問題点がある。酸化チタン多孔質層を形成する際に一般的に用いられる手法は酸化チタン粒子の分散ペーストを塗布して形成した酸化チタン粒子層に400以上の温度を与えることによって粒子間にネッキングを生じさせることにより多孔質化させ、電子伝達性を向上させるものである。このため用いることができる基材がガラスのような耐

10

20

30

40

50

熱性の高い材質に限られるので光電変換セルの基材材料費や製造時に消費するエネルギー費等の製造コストを高価な物にしている。樹脂を基材としてこれが溶解しない温度を与えて酸化チタン多孔質層を作る方法も試みられているが変換効率が低いものにとどまっていた。さらに低温焼成で作成された酸化チタン多孔質層はもろく、セルの耐久性が低いものであった（非特許文献3参照）。低温で焼成する焼結方法は焼結時間も比較的長時間となり、この点からも量産時のプロセスとしては問題があった。

【0006】

樹脂を基材とした場合の無機酸化物多孔質層の製造方法として無機酸化物粒子層に加圧する方法がある（非特許文献7および特許文献4参照）。しかし、プレス処理単独の場合、用いられる圧力が数百kgf/cm<sup>2</sup>と高圧であるため高圧の油圧装置が必要な上、ロールツールロールなどの連続生産装置では圧力を伝達するロールが磨耗、破壊しやすい、処理速度が遅い等、連続生産には不向きな方法であった。

10

【0007】

無機酸化物を含むセラミックスの焼結にはマイクロ波が用いられることがある（非特許文献4および5参照）。

マイクロ波加熱の特徴の一つは、外部加熱と違い、マイクロ波エネルギーの吸収可能な誘電体が優先的に発熱する選択性を有することにある。基材に対してこれに製膜された無機酸化物粒子層を選択的に加熱することができれば樹脂基材を用いた光電変換セルのシート化に有効な手段として有用である。

20

【0008】

色素増感型太陽電池の無機酸化物半導体電極処理におけるマイクロ波の適用としては、様々なエネルギーや電磁波照射の列挙の一つとしてマイクロ波が登場するが、実施されたエネルギーおよび電磁波照射は加熱、紫外光、赤外光のみで、マイクロ波照射での実施例は無い上に、明細書中での説明も無い（特許文献2および3参照）。さらに透明電極、又はこれに酸化チタン粒子を塗布したものに一般的な家庭用電子レンジ（500W、2.45GHz）でマイクロ波照射を行うと、数秒で基材や導電層の破壊に至ることから単純な電磁波処理では電極の処理が困難であることがわかる。

【0009】

又、本発明を演者らが発表した学術会議（電気化学会 第70回大会 2002年9月12～13日 東京工芸大学厚木キャンパス）において、桐蔭横浜大学から電着法によって得られた一定の変換効率を既に有する酸化チタンの多孔質層に対しての効率向上効果として照射条件不明確ながら家庭用電子レンジでマイクロ波照射を行った例（550W、2.45GHz）が同時に発表された（非特許文献6参照）が、簡便で量産性の優れた塗布法によって得られた粒子層への応用で、粒子間のネッキングや透明導電層-粒子間の結着を生じさせた例は同発表においても無い。

30

同学術会議で演者らも家庭用電子レンジで酸化チタン粒子のみをマイクロ波処理した例を示したが、この条件では粒子径の収縮変化は無く、粒子間のネッキングを生じさせるような実質的な形態変化が確認できなかった（図2）。簡便で量産性の優れた塗布法によって製膜された酸化チタン粒子層から多孔質層を形成させるためのマイクロ波応用には条件検討が必要なことが示唆された。

40

【0010】

【非特許文献1】

Nature（第353巻、第737～740頁、1991年

【特許文献1】

米国特許4927721号明細書

【非特許文献2】

J. Am. Chem. Soc. (2001), Vol. 123, p.p. 1613-1624

【非特許文献3】

ECN contributions 16<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, May 1-5, 2000 abstract; P.M. Sommeling et al., "Flexible dye-sensitized nanocri

50

stalline TiO<sub>2</sub> solar cells"

【非特許文献4】

「豊田中央研究所 R & D レビュー、 Vol. 30 No. 4 (1995.12) p. 25 機能性セラミックスのマイクロ波焼結」

【非特許文献5】

「セラミックスの高速焼結技術 セラミックス電磁プロセッシング、 株式会社ティー・アイ・シー 1998年 三宅正司編」

【特許文献2】

特開2001-357896号公報

【特許文献3】

特開2002-134435号公報

【非特許文献6】

電気化学会 第70回大会 2002年9月12~13日 東京工芸大学厚木キャンパス 2E19

【非特許文献7】

Nanoletters, 1, (2001), p.p.97-100, H. Lindstrom, et al.

【特許文献4】

国際公開第00/72373号パンフレット

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

色素増感型の光電変換セルの安価なプロセスを可能にするには、短時間の処理でかつ安価な樹脂基材を用いて高い変換効率有することのできる多孔質状の無機酸化物半導体層形成の技術が求められていた。

【0012】

本発明の目的は、短時間の処理で、かつ樹脂基材を用いて高い変換効率を有した多孔質状の無機酸化物半導体層を形成できる製造工程を提供し、ひいては、当該無機酸化物半導体層を用いた光電変換用電極、光電変換セルの製造をも可能とすることである。

【0013】

【課題を解決するための手段】

発明者らは、マイクロ波を低出力で使用することで上記課題を解決することを見出し、本発明に至った。

【0014】

即ち、本発明は、透明導電層を具えた透明基材と、無機酸化物半導体多孔質層とを含む光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法であって、

平均粒子径5nm以上500nm以下の無機酸化物半導体粒子を透明導電層上に塗布して製膜して無機酸化物半導体多孔質層とする工程1、

透明導電層および無機酸化物半導体多孔質層に周波数2.45GHz以上2.8GHz以下のマイクロ波を0.5~2分間照射して発熱させる工程であって、被照射体に放熱体を密着させながらマイクロ波を照射する工程4、

増感色素を無機酸化物半導体多孔質層と接触させる工程3を含む工程により製造されることを特徴とする光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【0015】

また、本発明は、透明導電層を具えた透明基材と、無機酸化物半導体多孔質層とを含む光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法であって、

無機酸化物半導体多孔質層が、平均粒子径5nm以上500nm以下の無機酸化物半導体粒子を透明導電層上に塗布して製膜する工程1の後及び/又は前に、無機酸化物半導体多孔質層にプレス処理する工程5を行うことを特徴とする上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【0016】

また、本発明は、無機酸化物半導体多孔質層に与えるプレス処理の圧力が0.01kgf

10

20

30

40

50

/cm<sup>2</sup> 以上 1 0 0 K g f /cm<sup>2</sup>未満であることを特徴とする上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【 0 0 1 7 】

また、本発明は、透明導電層が、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、炭素の少なくとも 1 つを含む上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【 0 0 1 8 】

また、本発明は、マイクロ波照射時に、マイクロ波の入射方向が透明基材面側からの照射することを特徴とする上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【 0 0 1 9 】

また、本発明は、マイクロ波照射時に、マイクロ波照射によって被照射体を 5 0 以上 1 0 0 0 以下に昇温させることを特徴とする上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【 0 0 2 0 】

また、本発明は、マイクロ波照射時に、マイクロ波照射によって被照射体を 2 0 0 /分以下の速度で昇温させることを特徴とする上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造方法に関する。

【 0 0 2 1 】

また、本発明は、さらに、上記光電変換用無機酸化物半導体電極の製造工程後に、当該光電変換用無機酸化物半導体電極と、電解質層と、導電性対極とを組み合わせる光電変換用半導体セルの製造方法に関する。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

(マイクロ波処理による無機酸化物半導体多孔質層の形成方法 工程 4 )

本発明では、被照射体である透明電極の透明導電層上に塗布法によって製膜された平均粒子径 5 n m 以上 5 0 0 n m 以下の無機酸化物半導体粒子から成る無機酸化物半導体粒子層および透明導電層に照射し、エネルギー吸収によりこれらを発熱させる工程を経て粒子間のネッキングおよび粒子 - 透明電極間に結着を生じさせることができる。とりわけ優先的に発熱するのは誘電損率の高い酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、炭素などを含む透明導電層である。透明導電層に塗布された無機酸化物半導体粒子層は比較的誘電損率が低いので主として透明導電層から伝わる発熱により昇温し、粒子間のネッキングおよび粒子 - 透明導電層間に結着を生じる。図 3 は本発明のマイクロ波処理後の酸化チタン多孔質層の電子顕微鏡写真である。透明導電層の優先的な温度上昇の影響を受けた形で基材温度も上昇する。

【 0 0 2 3 】

表 1 は、予備試験として、( a ) ガラス基材のみ、( b ) 透明導電層 ( フッ素ドーブ酸化スズ = F T O ) 付きガラス基材、( c ) 酸化チタン粒子塗布層付きガラス基材、( d ) 透明導電層付きガラス基材の透明導電層上に酸化チタン粒子塗布層を付けた物、の 4 種の被照射体に 2 8 G H z 、 5 0 0 W のマイクロ波を 5 分間照射した後の被照射体温度である。マイクロ波照射に対して十分な発熱を得るには透明導電層の存在が必須であることがわかる。

【 0 0 2 4 】

表 1 マイクロ波焼成の予備試験

周波数 2 8 G H z 、 5 0 0 W のマイクロ波を 5 分間照射した後の被照射体温度。

透明導電層側にマイクロ波照射を行うことを表面照射と称する。

被照射体と熱電対やアルミナ台座との位置関係を表 1 ( b ) 裏面照射の場合を例として図 4 に示す。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

被照射体	表面照射	裏面照射
(a) ガラス基材のみ	170℃	表裏区別なし
(b) 透明導電層付きガラス基材	359℃	327℃
(c) 酸化チタン粒子塗布層付きガラス基材	150℃	未測定
(d) 透明導電層付きガラス基材の透明導電層上に酸化チタン粒子塗布層を付けた物	337℃	274℃
(参考) アルミナ製台座のみ	80℃	

## 【0026】

被照射体である誘電体が体積あたりに吸収されるエネルギー  $P$  ( $W/cm^3$ ) は、 $P = \epsilon_0 \omega^2 E^2 / 2$  (ここで、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\omega$  ( $= 2\pi f$ ) は誘電体の誘電損率 [ $\epsilon_r$  は比誘電率、 $\tan \delta$  は誘電正接]、 $\omega$  は角周波数、 $E$  は電界強度) であり、電磁波の周波数と電界強度の双方がエネルギーの吸収強度に寄与するので、特定の誘電損率を有する被照射体に対して目的の処理状態に必要な温度になるようにエネルギーを調節するには照射電磁波の電界強度を変化させる方法と周波数を変化させる方法の2つの方法が存在する。電界強度の寄与は2乗で効いてくるのでこれを高くすることによるエネルギー増大の寄与は大きい。又、周波数の高い電磁波を用いると、誘電体の誘電損率もこれに依存して一般的に増大し、効率的なエネルギー吸収に繋がる。

10

## 【0027】

無機酸化物をはじめとするセラミックスのマイクロ波焼結においては、被照射体の昇温に伴う誘電損率の増大によって生じる熱暴走 (thermal runaway) 等に起因する局所的な過熱から生じる被照射体の破壊や歪み等がしばしば問題となる。被照射体が無機酸化物半導体電極である場合、照射条件が不適切であれば基材や導電層の破壊、クラック形成、部分的な溶解、変形等が生じる。

20

## 【0028】

一般的な電子レンジ (2.45 GHz、高周波出力 500 W 程度) で導電性ガラス (フッ素ドーパ酸化スズ導電層で被覆) あるいはこの導電層側に酸化チタン粒子層を塗布して電磁波照射を行うと、数秒で基材の破壊が起こる。これは導電層に用いられる酸化スズの昇温が加速度的に起こり基材との間に熱分布の差が大きくなり歪が生じる為である。基材の面積が大きくなる程基材の破壊等は起こりやすくなる。たとえば 2.45 GHz 高周波出力 500 W 家庭用電子レンジにおける電磁波照射において 2.5 cm x 2.5 cm x 1.1 mm の FTO ガラスでは照射後 3 ~ 5 秒で基材の破壊が起こり十分な昇温は得られない。基材を小さくカットしたり、照射面積を小さくするマスクを施したりすると破壊が起こるまでの照射時間を延長できるが、大面積を必要とする太陽電池の製造にとっては適切な方法ではない。塗布製膜された無機酸化物粒子層を有する導電層にマイクロ波照射を行って、焼成により粒子間のネッキングおよび粒子 - 透明導電層間に結着を生じさせるには適切な照射条件が必要である。

30

## 【0029】

被照射体に温度差が生じた場合に熱暴走が生じないためには以下の条件を満足しなければならない。

40

$$P t_1 - P t_2 < [(t_1 - t_2) / l] A \cdot R$$

(ここで  $P t_1 - P t_2$  : 温度  $t_1$ 、 $t_2$  での吸収エネルギー、 $(t_1 - t_2) / l$  : 温度勾配、 $A$  : 熱伝導断面積、 $R$  : 熱伝導率 ; 佐治他三郎、「セラミックスの高速焼成技術」(株) ティー・アイ・シー刊、第1部 第1章 第1節 )

## 【0030】

従って、熱伝導断面積が決まっている導電性基材に対して熱暴走を生じさせない対策は、高周波出力の比較的低い領域での連続照射を行うか、パルス状の高出力波を間欠的に照射する、熱伝導率の高い放熱板等の放熱体に密着させる等の放熱対策を行う、被照射体にプレヒートを行う等の均熱対策を行う等の熱分布を緩和するような工夫が必要となる。

50

又、高い周波数のマイクロ波を使用すると被照射体の誘電損率の温度依存性が小さくなり、式中  $P t_1 - P t_2$  項を小さくすることに繋がるため効果的である。

【 0 0 3 1 】

2 . 4 5 G H z でのマイクロ波照射で、容易に入手可能な照射装置として家庭用電子レンジを用いる場合、同一のマグネトロンで可変出力を行おうとすると、汎用出力の 5 0 0 W 照射に比べて低出力の連続照射試験ではインバーターの周波数上昇に伴いフィラメント温度が低下しマグネトロンの発振が不安定となり、低出力領域での照射試験は行いづらいものがあつた。入手可能な家庭用電子レンジでマグネトロンやインバーター回路を改良して 1 0 0 W、2 0 0 W の連続低出力照射の実験が可能なものは現在までに、2 0 0 1 年発売の東芝社製 E R - A 3 0 S シリーズのみである（電波新聞 2 0 0 1 年 5 月 2 2 日刊）。本発明での 2 . 4 5 G H z 1 0 0 W 照射は、当該装置を用いて照射試験を行った。その他の家庭用電子レンジでは解凍モード等で高周波出力の 5 0 0 W 付近の照射を間欠的に行うことで、1 0 0 W 相当、2 0 0 W 相当等と称している。周波数 2 . 4 5 G H z での低出力領域の試験検討が容易でなかったことがわかる。

10

【 0 0 3 2 】

さらに工業的な 2 . 4 5 G H z のマイクロ波利用としては、木材の乾燥や冷凍品の加熱等の分野で出力 1 0 0 0 W 以上の利用が先行し、医療や電子材料加工等の特殊途で 1 0 0 W 前後の低出力領域のマイクロ波が使われ始めたのは近年のことである。

【 0 0 3 3 】

（放熱体について 工程 4 ）

マイクロ波照射処理時において、被照射体に放熱対策を行う場合はヒートシンクやシート状の放熱体および冷媒で冷却可能な放熱体等に酸化チタン電極を密着させる等の対策が挙げられる。密着面は被照射体の裏面でも表面でもかまわない。放熱体の材質は、使用温度での熱伝導率が  $1 0 W / m \cdot K$  以上であるものが好ましく、アルミ等の金属が好ましい。しかし、被照射体の急激な局部過熱を緩和する働きを行うのであれば、これに限らない。例えば、熱伝導率が  $1 0 W / m \cdot K$  未満の材質であっても、材質内部に冷媒を通すことにより本発明の放熱体とすることができる。高い熱伝導率を有する金属以外の材質の一例としてはグラファイト、ペリリア、窒化アルミ、炭化ケイ素等が挙げられる。放熱体として材質内部に冷媒を通す場合、冷媒の温度コントロールを行い安定な放熱効果を得ることがさらに望ましい。被照射体の放熱体への密着方法は器具による固定、圧着、粘着、接着、接触、吸引等が挙げられるが密着状態を生じさせることができれば他の方法でもかまわない。被照射体の放熱体の間に例えば 1 0 ミリ以内の距離があっても放熱効果を及ぼすことができる配置関係であればこれに該当する。被照射体に気体、液体状の冷却冷媒を放熱体として直接接触させることも該当する。

20

30

【 0 0 3 4 】

図 5 は放熱体としてアルミ製のヒートシンクとテープを密着させた実施例である。被照射体に対してマイクロ波を照射する方法として、マイクロ波照射器に対してシート状の被照射体が連続的に移動し巻き取り作業を伴って処理する方法は安価に製造する方法として有用である。この際、被照射体が放熱体に密着を保ちながら連続的に位置関係を変化させゆく工夫をすることにより連続的な放熱効果を得ることもできる。

40

【 0 0 3 5 】

（プレス処理について 工程 5 ）

マイクロ波照射前に、無機酸化物半導体多孔質層にプレス処理を行うことは高い変換効率を得るために効果的である。とりわけ透明導電層を有した基材が樹脂製である場合は強い圧力をかけても基材の破壊に至ることなく効果を得ることができる。プレス処理単独での効果は Nanoletters, 1, (2001), p.p.97 - 100, H.Lindstrom, et.al. および国際公開第 0 0 / 7 2 3 7 3 号パンフレットで述べられている。ただしプレス処理単独で処理を行う場合、用いられる圧力が数百  $k g f / c m^2$  と高圧であるため高圧の油圧装置が必要な上、ロールツールロールなどの連続生産装置では圧力を伝達するロールが磨耗、破壊しやすい、処理速度が遅い等、連続生産には不向きな方法である。圧力として量産製造工程上の観点か

50

らは一般的な印刷工程用のロール厚力で可能な  $0.01 \text{ Kg f/cm}^2$  以上  $100 \text{ Kg f/cm}^2$  未満の圧力で予備加圧として圧力を付与し、その後マイクロ波処理を行う方法が初めて量産性を有しかつ高い変換効率を得るために最も有効な製造方法となる。圧力を付与する方法は加圧ジャッキ等で数秒～数分間圧力をかけても良いし、ロール間で連続して加圧しても良い。加圧時には圧力シリンダーで直接圧力をかけると、無機酸化物の一部が基材から剥がれてシリンダー側へ付着するので、間にポリエチレン等のフィルム等を入れておくことが望ましい。プレス処理をマイクロ波処理前に行うと、無機酸化物半導体多孔質層を構成する粒子間や粒子-透明導電層間の距離を狭めてマイクロ波処理を行うことができるのでネッキングが形成しやすくなり、変換効率の向上等に特に有効であるが、プレス処理をマイクロ波処理後に行っても変換効率向上の効果を得ることができる。プレス処理をマイクロ波処理後に行うと、プレス処理時に起こりやすい無機酸化物層の剥がれなどが起こりにくくなる。

#### 【0036】

高い周波数のマイクロ波として  $20 \text{ GHz}$  以上の領域をミリ波領域と呼ぶことがある。この領域にあたる高い周波数のマイクロ波による処理では、(1) 処理容器内に一様な電界強度分布を作りやすい、(2) 処理開始温度(たとえば室温)での誘電損率が一般に大きくなるのでエネルギー吸収が効率的である、(3) 誘電損率の温度依存性が小さくなり加熱途上でしばしば発生する熱暴走を避けやすい、(4) 非熱的作用から焼結に必要な温度そのものを下げることができる(H. D. Kimrey, et al., MRS. Symp. Proc., 189(1991) p. p. 243-255) 等特徴的な性質を有した電磁波領域であり、大面積での無機酸化物半導体電極の製造に有利な点を多く持つ。

#### 【0037】

本発明における検討においては、高い周波数のマイクロ波の電磁波加熱焼結装置として、富士電波工業株式会社製 FMS 10 28 (発振周波数  $28 \text{ GHz}$ ) を用いた。本装置では  $10 \text{ KW}$  以下の範囲で高周波出力を変化させて無機酸化物粒子層に電磁波照射を行うことができる。

#### 【0038】

$28 \text{ GHz}$  をはじめとする高い周波数での試験検討については、試験機の商品開発そのものが近年であり(佐治他三郎、ニューセラミックス, 8[5](1995) p. 21; 三宅正司、「セラミックスの高速焼成技術」(株)ティー・アイ・シー刊、総論 第1節)、工業的な利用としてはこれからの状況である。

本発明におけるマイクロ波照射の実施例は周波数  $28 \text{ Hz}$  および  $2.45 \text{ GHz}$  の電磁波において行った。

#### 【0039】

本発明においては、マイクロ波の照射の前後で、水を含む溶剤や、さらにオルトチタン酸テトライソプロピルを含む無味酸化物前駆体等、および有機、無機の処理剤で被照射体の前処理、後処理を行っても良い。

#### 【0040】

(無機酸化物半導体粒子層 工程1)

本発明で用いられる平均粒子径  $5 \text{ nm}$  以上  $500 \text{ nm}$  以下の無機酸化物半導体粒子層の材質は、酸化チタン、酸化スズ、酸化タングステン、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化ニオブ、酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルト、酸化ストロンチウム、酸化タンタル、酸化アンチモン、酸化ランタノイド、酸化イットリウム、酸化バナジウム等を挙げることができるが、これらがマイクロ波処理後、無機酸化物半導体多孔質層を形成し、光励起された状態での電子電導性を有しさらに増感色素を連結することによって可視光および/又は近赤外光領域までの光電変換が可能となるものであればこれに限らない。無機酸化物半導体粒子の材質は複数種の無機酸化物同士の組合せ構成であってもかまわない。無機酸化物半導体多孔質層表面が増感色素によって増感されるためには無機酸化物半導体多孔質層の電導帯が増感色素の光励起順位から電子を受け取りやすい位置に存在することが望ましい。このため前記無機酸化物半導体粒子の中でも酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化ニオブ

10

20

30

40

50



等が特に用いられる。さらに、価格や環境衛生性等の点から、酸化チタンが特に用いられる。本発明においては平均粒子径5 nm以上500 nmの無機酸化物半導体粒子から一種又は複数の種類を選択して組み合わせることができる。

#### 【0041】

無機酸化物半導体粒子層はたとえば溶剤中に無機酸化物半導体粒子を分散させたペーストを作成し、これを透明電極表面に塗布し、溶剤を蒸発させて形成する。ペースト作成時には必要に応じて、硝酸やアセチルアセトン等の酸やポリエチレングリコール、トリトンX-100等の分散剤や有機物をペースト成分に混合しても良いが少量の使用が望ましい。無機酸化物半導体粒子層の製膜方法としては塗布法が簡便で量産性を有する方法として望ましい。スピンコーターによる塗布方法やスクリーン印刷を用いた塗布法、スキージーを用いた塗布方法、ディップ法、吹き付け法、転写法、ローラー法等を用いることができる。製膜後、基材を痛めない温度で乾燥させて揮発成分を除去することが望ましい。特開2002-184477に開示されたエアロゾル方式等のように溶剤を用いない吹き付けの製膜法および吹き付け時に加熱等のエネルギー付与を併用する方法によっても良い。

10

#### 【0042】

無機酸化物半導体粒子層の製膜後、被照射体にマイクロ波照射をする前あるいは後に製膜層に対して加圧、光照射、加電圧処理、プラズマ処理、化学処理、超音波処理、電子線処理、オゾン処理等の別の処理方法を併用することもできる。又、マイクロ波の照射の前で、水を含む溶剤や、さらにオルトチタン酸テトライソプロピル等のような無味酸化物前駆体等、および有機、無機の処理剤で被照射体の前処理、後処理を行っても良い。

20

#### 【0043】

##### (透明導電層)

用いられる透明導電層としては、太陽光の可視から近赤外領域に対して光吸収が少ない導電材料なら特に限定されないが、ITO(インジウム-スズ酸化物)や酸化スズ(フッ素等がドーパされた物を含む)、酸化亜鉛等の導電性の良好な金属酸化物や炭素が好適である。酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、炭素などはマイクロ波照射時の誘電損率が高い材料でありエネルギーを効率的に吸収し優先的に発熱し、透明導電層上に形成された無機酸化物粒子層にこの熱を伝え、粒子間のネッキングや粒子-透明導電層間の結着を形成することができる。本発明においては透明電極層と無機酸化物粒子層との間に結着を促進したり、電子伝達を改善したり、逆電子過程を防止する等の目的で他の層を追加しても良い。

30

#### 【0044】

##### (透明基材)

用いられる透明基材としては太陽光の可視から近赤外領域に対して光吸収が少ない材料であれば特に限定されない。石英、並ガラス、BK7、鉛ガラス等のガラス基材、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、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリビニルブチレート、ポリプロピレン、テトラアセチルセルロース、シンジオクタチックポリスチレン、ポリフェニレンスルフィド、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、塩化ビニール等の樹脂基材等を用いることができる。

40

#### 【0045】

##### (光電変換用電極 工程3)

本発明においてマイクロ波処理によって得られた無機多孔質の無機酸化物半導体電極は、これを透明基材ごと増感色素を溶解させた溶液中に浸すことにより無機多孔質表面と増感色素の連結置換基の親和性を利用して増感色素を無機多孔質表面に接触・結合させる方法が一般的であるが、この方法に限定されない。

#### 【0046】

増感色素の溶液を作るための溶剤は、増感色素を溶解させ、無機酸化物層に色素吸着の仲立ちを行える溶剤である必要がある。増感色素を溶解させるために必要に応じて加熱、溶解助剤の添加および不溶分のろ過を行っても良い。溶剤は二種類以上の溶剤を混合して用

50

いても良く、溶剤としてエタノール、イソプロピルアルコール、ベンジルアルコールなどのアルコール系溶剤、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶剤、クロロホルム、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤、酢酸エチル、サクサンブチル等のエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、炭酸ジエチル、炭酸プロピレン等の炭酸エステル系溶剤、ヘキサン、オクタン、トルエン、キシレン等の炭水化物系位溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチルイミダゾリノン、Nメチルピロリドン、水等を用いることができるがこれに限らない。溶剤は二種類以上の溶剤を混合して用いても良い。

【0047】

透明基材の導電面上に形成される無機酸化物半導体多孔質層の膜厚は0.5 μm以上200 μm以下であることが望ましい。膜厚がこの範囲未満である場合有効な変換効率が得られない。又膜厚がこの範囲より厚い場合成膜時に割れや剥がれが生じる等作成が困難になる反面、無機酸化物多孔質体表面層と導電面との距離が増えるために発生電荷が導電面に有効に伝えられなくなるので、良好な変換効率を得にくくなる。

(

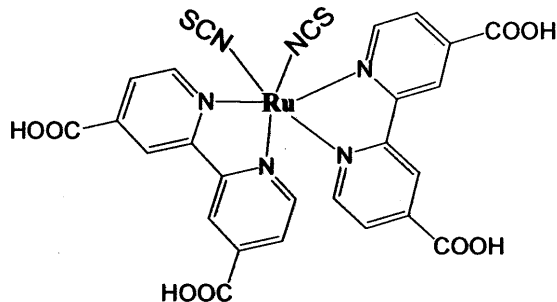
【0048】

(光電変換用増感色素の説明)

本発明において用いられる光電変換用増感色素としては、式1に示した構造のルテニウム錯体色素が代表的である。SOLARONIX社製 Ruthenium 535、Ruthenium 535-bisTBAなどがこれに該当する。

【0049】

【化1】



(式1)

【0050】

さらに光電変換用増感色素としては、アゾ系色素、キナクリドン系色素、ジケトピロロピロール系色素、スクワ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、キサントゲン系色素、ポルフィン系色素、クロロフィル系色素、ルテニウム錯体系色素、インジゴ系色素、ペリレン系色素、オキサジン系色素、アントラキノン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系色素等、およびその誘導体が挙げられるが光を吸収し無機酸化物半導体電極の伝導帯に励起電子を注入できる色素であればこれらに限定されない。これらの増感色素はその構造中に連結基を1個以上有する場合は、無機半導体多孔質体表面に連結することができ、光励起された色素の励起電子を無機半導体多孔質体の電導帯に迅速に伝えることができるので望ましい。

【0051】

(光電変換セル)

本発明において用いられる光電変換用電極は、電解質層を介して導電性対極を組み合わせることによって光電変換セルを形成する。

【0052】

(電解質層)

本発明で用いられる電解質層は電解質、媒体、および添加物から構成されることが好まし

10

20

30

40

50

い。本発明の電解質は $I_2$ とヨウ化物（例として $LiI$ 、 $NaI$ 、 $KI$ 、 $CsI$ 、 $MgI_2$ 、 $CaI_2$ 、 $CuI$ 、エテルなどのアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類、アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル化合物、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環化合物、ジメチルスルホキシド、スルホランなど非プロトン極性物質、水などを用いることができる。

【0053】

又、固体状（ゲル状を含む）の媒体を用いる目的で、ポリマーを含ませることもできる。この場合、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーを前記溶液状媒体中に添加したり、エチレン性不飽和基を有した多官能性モノマーを前記溶液状媒体中で重合させて媒体を固体状にする。

10

【0054】

電解質層としてはこの他、 $CuI$ 、 $CuSCN$ 媒体を必要としない電解質および、Nature, Vol. 395, 8 Oct. 1998, p583-585記載の2, 2', 7, 7'-テトラキス(N,N-ジメトキシフェニルアミン)9, 9'-スピロビフルオレンのような正孔輸送材料を用いることができる。

【0055】

本発明に用いられる電解質層には光電変換セルの電気的出力を向上させたり、耐久性を向上させる働きをする添加物を添加することができる。電気的出力を向上させる添加物として4-tert-ブチルピリジンや、2-ピコリン、2,6-ルチジン等が挙げられる。耐久性を向上させる添加物として $MgI$ 等が挙げられる。

20

【0056】

（導電性対極）

本発明で用いられる導電性対極は光電変換セルの正極として機能するものである。具体的に対極に用いる導電性の材料としては金属（例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等）、金属酸化物（ $ITO$ （インジウムスズ酸化物）や酸化スズ（フッ素等がドーパされた物を含む）、酸化亜鉛）、または炭素等が挙げられる。対極の膜厚は、特に制限はないが、5nm以上10 $\mu$ m以下であることが好ましい。

30

【0057】

（組み立て方）

前記の光電変換用電極と導電性対極を電解質層を介して組み合わせることによって光電変換セルを形成する。必要に応じて電解質層の漏れや揮発を防ぐために、光電変換セルの周囲に封止を行う。封止には熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂、ガラスフリット等を封止材料として用いることができる。光電変換セルは必要に応じて小面積の光電変換セルを連結させて作る。光電変換セルを直列に組み合わせることによって起電圧を高くすることができる。

【0058】

【実施例】

40

以下に実施例を具体的に示すが本発明は以下に限定されるものではない。

（実施例1）

・酸化チタン粒子層の調整

メタチタン酸スラリー（テイカ社製TKS202）を原料として水熱/オートクレーブ処理をして粒子径30nmの単分散コロイド粒子を作り、バインダー無添加のまま透明電極上に4mm $\times$ 5mm角の大きさに塗布して製膜した。

・透明電極

導電膜を有した樹脂基材の透明電極として、日本板硝子社製ガラス基材透明電極（FTO透明導電層）を使用した。

・放熱板の装着

50

透明電極基材を放熱板であるアルミ製ヒートシンクに貼り付けた。その際、透明導電膜側も酸化チタン粒子層以外の透明導電層の露出部分をアルミテープで覆った(図5)。

・電磁波照射処理(酸化チタン電極の作成)

高エネルギー照射用の電磁波加熱焼結装置として、富士電波工業株式会社製 FMS 1028(発振周波数 28GHz、電磁波出力最大10kW(出力可変))を用い、電磁波出力2kW、2分間の電磁波照射を行った。

【0059】

・増感色素の吸着

増感色素としてSOLARONIX社製 Ruthenium535-bisTBAを用い、エタノール溶剤に溶解し色素溶液酸化チタン電極を浸して色素を吸着させた。着色した電極表面をエタノールで洗浄して乾燥させ、光電変換用電極を得た。

10

・電解質溶液の調整

下記処方電解質溶液を得た。

溶媒                   メトキシアセトニトリル

LiI	0.1M
I <sub>2</sub>	0.05M
4-t ブチルピリジン	0.5M
1-プロピル-2,3-ジメチルイミダゾリウムヨード	0.6M

【0060】

・光電変換セルの組み立て

20

図1の様に光電変換セルの試験サンプルを組み立てた。

導電性対極にはフッ素ドーパ酸化スズ層付ガラス基板の導電層上にスパッタリング法により白金層を積層した物を用いた。

樹脂フィルム製スペーサーとしては、三井・デュボンポリケミカル社製「ハイミラン」フィルムの25μm厚の物を用いた。

【0061】

・変換効率の測定方法

分光計器社製ソーラーシュミレーター(ハイパーキセノンエキサイター)をエアマスフィルターとを組み合わせ、光量計で100mW/cm<sup>2</sup>の光量に調整して測定用光源とし、光電変換セルの試験サンプルに光照射をしながらI-Vカーブトレーサーを使用してI-Vカーブ特性を測定した(図6)。変換率は、I-Vカーブ特性測定から得られたVoc(開放電圧値)、Isc(短絡電流値)、ff(フィルファクター値)を用いて下式により算出した。

30

【0062】

【式1】

$$\eta (\%) = \frac{V_{oc} (V) \times I_{sc} (mA) \times ff \times 100}{100 (mW/cm^2) \times \text{無機酸化物半導体多孔質層面積} (cm^2)}$$

【0063】

40

・被照射体温度の測定

熱電対をマイクロ波照射側の反対側から被照射体に接するように配置して測定した。

【0064】

・ネッキング形成の確認

SEM観察を行ったところ粒子間のネッキング形成が確認された(図3)。

【0077】

(実施例4)

樹脂製導電性基板(王子トピー社製)のみに対する28GHz電磁波の連続照射時における予備試験を行った上で焼成試験を行った。

・28GHz照射での予備試験

50

電磁波照射装置として富士電波工業株式会社製 FMS 10 28を使用。透明電極を導電層上向きでアルミ製放熱体に密着させた状態で、照射の高周波出力 200W、500W、1000Wで基材への影響を調べた。

【0078】

【表7】

	200W	500W	1000W
28 GHz照射	照射30秒まで透明電極にクラックや溶解が起きない。	照射30秒まで透明電極に溶解が起きない。	照射30秒以内に透明電極に溶解が起きる。

10

【0079】

以上の結果から樹脂製導電性基板への28GHzの連続照射の実施例として500W未満で30秒間の照射条件を用いた。

【0080】

・200Wの出力での連続照射試験

導電層表面に酸化チタン粒子層を製膜した樹脂製透明電極を、アルミ製放熱体に接触させた状態で表面から200Wで照射した場合の焼成電極のセル特性を比較した。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

【0081】

(実施例5)

樹脂製導電性基板(王子トービ社製)のみに対する2.45GHz電磁波の連続照射時における予備試験を行った上で焼成試験を行った。

・2.45GHz照射での予備試験

電磁波照射装置として東芝社製ER-A30S1を使用。

透明電極を導電層上向きで裏面にアルミ製放熱体(シート状)に粘着させた状態で、照射の高周波出力100W、200W、500W、1000Wで基材への影響を調べた。

【0082】

【表8】

	100W	200W	500W	1000W
2.45GHz照射	シート状アルミ製放射体から放電がほとんど起こらない。透明電極にクラックや溶解が起きない。	シート状アルミ製放射体のエッジ部から放電、発熱が起こる場合あり。この影響で透明電極に溶解が起きる場合あり。	シート状アルミ製放射体のエッジ部を丸く加工した場合のみ連続照射可能。	シート状アルミ製放射体のエッジ部を丸く加工しても放電、発熱が起こる場合多し。この影響で透明電極に溶解が起きる場合多し。

30

【0083】

以上の結果から樹脂製導電性基板への2.45GHzの連続照射の実施例として500W未満で30秒間の照射条件を用いた。

【0084】

・200Wの出力での連続照射試験

導電層表面に酸化チタン粒子層を製膜した樹脂製透明電極を、裏面にアルミ製放熱体(シート状;エッジ部を丸く加工)に粘着させた状態で表面から200Wで照射した場合の焼成電極のセル特性を比較した。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

【0085】

(実施例6)実施例5で用いた酸化チタン粒子層を酸化スズ(Nano Tek社製;平均粒子径約30nmを使用)粒子層に変更し同様の試験を行った。

【0086】

(実施例7)実施例5で用いた酸化チタン粒子層を酸化亜鉛(Nano Tek社製;平均粒子径約30nmを使用)粒子層に変更し同様の試験を行った。

50

## 【0087】

(実施例8) 実施例5で用いた酸化チタン粒子層を酸化チタンP-25(日本アエロジル社製; 平均粒子径約25nmを使用)粒子層に変更し、マイクロ波照射前に油圧ジャッキで90kgf/cm<sup>2</sup>のプレス処理を行った以外は実施例5と同様の実験を行った。

## 【0088】

(実施例9) 実施例8で用いたマイクロ波を2.8GHz、200Wに変えた以外は実施例8と同様の実験を行った。

## 【0089】

(比較例1) 実施例1で行った電磁波照射を行わなかった以外は実施例1と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行い変換効率の測定を行った。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

10

## 【0090】

(比較例2) 実施例1で行った放熱板を装着せずに電磁波照射を行った以外は実施例1と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行った。

## 【0091】

(比較例3) 実施例1で用いた電磁波照射装置を一般の家庭用電子レンジ(2.45GHz、高周波出力500W)に代えて行った以外は実施例1と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行った。

## 【0092】

(比較例4) 実施例4で行った電磁波照射を行わなかった以外は実施例4と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行い変換効率の測定を行った。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

20

## 【0093】

(比較例5) 実施例4で行った電磁波照射を高周波出力2000Wにした以外は実施例4と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行い変換効率の測定を行った。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

## 【0094】

(比較例6) 実施例5で使用した放熱シートを用いない以外は実施例5と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行い変換効率の測定を行った。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

30

## 【0095】

(比較例7) 実施例1で行った電磁波照射を電気炉加熱処理にした以外は実施例1と同様の方法で酸化チタン電極の作成を行い変換効率の測定を行った。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

(比較例8) 実施例8で行った油圧ジャッキでの90kgf/cm<sup>2</sup>のプレス処理を行った後、マイクロ波を行わなかった以外は実施例8と同様の実験を行った。セル作成方法、評価方法等は実施例1と同様。

## 【0096】

## 【表9】

・ 結果（実施例2については時実施中の最高値のみを記載）

	変換効率 (%)	電磁波周波数	高周波出力 (連続出力値)	処 理 時 間 (分)	基材・透明導電層	アルミ 放熱体
実施例1	0.94%	28GHz	2000W	2	ガラス・FTO	有り
実施例4	1.85%	28GHz	200W	0.5	PET・ITO	有り
実施例5	1.65%	2.45GHz	200W	0.5	PET・ITO	有り
実施例6	1.35%	2.45GHz	200W	0.5	PET・ITO	有り
実施例7	1.25%	2.45GHz	200W	0.5	PET・ITO	有り
実施例8	3.32%	2.45GHz	200W	0.5	PET・ITO	有り
実施例9	3.82%	28GHz	200W	0.5	PET・ITO	有り
比較例1	0.80%	照射せず	照射せず	0	ガラス・FTO	なし
比較例2	電磁波照射時に基材破壊や溶解。セル作成できず(図11)。	28GHz	2000W	5	ガラス・FTO	なし
比較例3	電磁波照射時に基材破壊。セル作成できず。	2.45GHz	500W	0.05	ガラス・FTO	なし
比較例4	0.62%	照射せず	照射せず	0	PET・ITO	なし
比較例5	電磁波照射時に基材に着火(図12)。セル作成できず。	28GHz	2000W	2	PET・ITO	なし
比較例6	電磁波照射時に基材が溶解。セル作成できず。	2.45GHz	200W	0.5	PET・ITO	なし
比較例7	5.88%	電気炉加熱処理		50	ガラス・FTO	なし
比較例8 (実施例8、9に対する比較)	1.20%	プレス処理のみ		0.5	PET・ITO	なし

10

20

【0097】

【発明の効果】

本発明において透明電極の無機酸化物半導体粒子層を製膜した透明導電層にマイクロ波照射を行うこと得られた発熱により、無機酸化物半導体多孔質層を形成し高い変換効率を得ることのできる無機酸化物半導体電極を作成することができた。低出力領域の照射を行う、高周波領域のマイクロ波照射を行う、放熱体を密着させながら照射を行う等の条件を取り入れることで、被照射体に生じる局所的な過熱に起因する基材や導電層の破壊、溶解、変形、クラック形成等を防ぎながら処理を行うことが可能となった。電気炉等を用いた外部加熱処理時に比べて処理時間を大幅に減じることができるため、バッチ処理によらない連続処理が可能となる。さらに基材として樹脂基材を用いることでコストを大幅に低減できる。当該製造方法をもちいることによりセルを安価に量産することが可能となった。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】光電変換セル試験サンプル。

【図2】酸化チタン粒子のみに対する家庭用電子レンジによるマイクロ波照射時の粒径測定結果（酸化チタン：石原産業社製ST-01、粒径測定方法：XRD法により測定）。

40

【図3】実施例1におけるマイクロ波照射後の酸化チタン多孔質層の電子顕微鏡写真。

【図4】表1におけるマイクロ波焼成の予備試験時、被照射体と熱電対やアルミ台座との位置関係（(b)裏面照射の場合）。

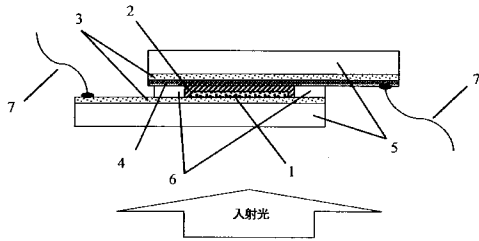
【図5】実施例1における放熱対策。

【図6】実施例1と比較例1におけるセルのI-Vカーブ特性比較。

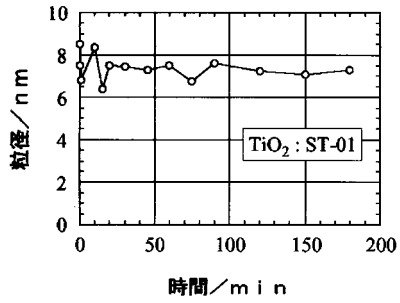
【図7】比較例2におけるマイクロ波照射後の被照射体の様子。

【図8】比較例5におけるマイクロ波照射後の被照射体の様子。

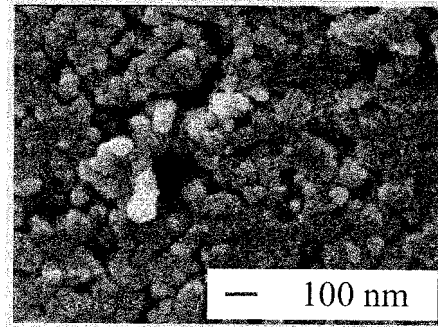
【図1】



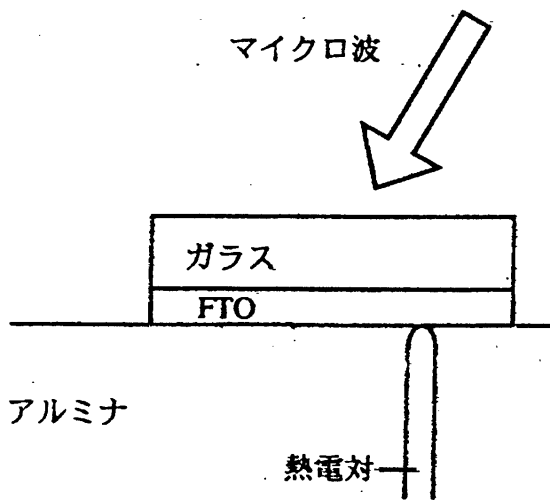
【図2】



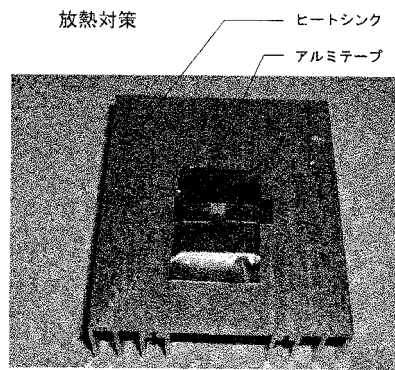
【図3】



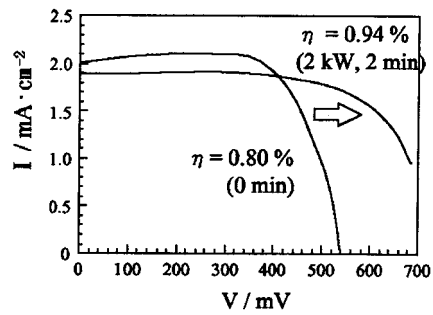
【図4】



【図5】



【図6】

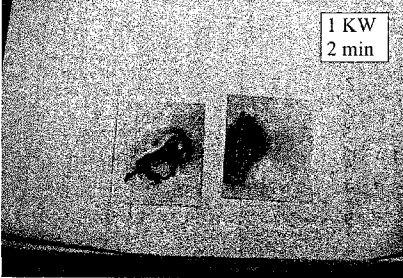




【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 宗徳  
東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内

審査官 松岡 徹

(56)参考文献 特開2001-357896(JP,A)  
特開2004-196644(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 14/00