

マイクロ波照射によるプラスチック表面の改質

電子技術課 高林外広*、 機械システム課 寺澤孝志**、 中央研究所 山崎茂一、本保栄治***

1. 緒言

現在、色素増感太陽電池の実用化を目指して様々な研究が展開されているが、中でも本電池のフィルム化・プラスチック化は最も期待されている研究の一つである。透明電極にガラスではなく PET 樹脂等を使用することができれば、更なるコスト低減が図れるだけでなく、大面積化や曲面へ対応が可能となり、太陽電池そのものの大幅な用途拡大が見込めるからである(1)(2)。

しかしながらこれを実現するためには、耐熱性の低い樹脂基板上に電気的接触をもった TiO₂ 粒子膜を焼きつけなければならないという難しさがある。通常のガラスセル作製では TiO₂ 膜を電気炉で 500℃、1hr 程度焼成しているが、樹脂基板ではこのような温度には耐えられない。

そこで樹脂基板を变形させずに TiO₂ を低温で焼成するための加熱方法がいくつか報告されている。機械的プレス法や電気泳動法、オートクレーブ法などが検討されているが、発電効率は 2~5% 程度であり、ガラス基板 (11.2%) に比べて低いのが現状である。

本研究ではプラスチック基板上に形成した TiO₂ 膜をより高温で焼成するため、基板に出来るだけ熱ダメージを与えず、かつ TiO₂ のみを焼成することを目的にマイクロ波加熱を試みた。

2. 加熱原理

マイクロ波による加熱については下記の式(1)に示されるように伝導による損失、誘電損失、磁性損失の和で表される。水のような溶媒の加熱については誘電損失によるものが主であるが、金属の発熱については電子の伝導による損失の寄与が大きい。

$$P = 1/2\sigma|E|^2 + \pi f \epsilon_0 \epsilon''_r |E|^2 + \pi f \mu_0 \mu''_r |H|^2 \quad (1)$$

P : 単位体積あたりのエネルギー損失[W/m]

E : 電場[V/m]、 H : 磁場[A/m]、 σ : 電気伝導度[S/m]

f : 周波数[s⁻¹]、 ϵ_0 : 真空の誘電率[F/m]、 ϵ''_r : 誘電損失

μ_0 : 真空の透磁率[H/m]、 μ''_r : 磁気損失

プラスチック基板に導電材料を成膜した試料にマイクロ波を照射すると、マイクロ波は導電薄膜を透過し、これに誘導されて渦電流が発生し、ジュール熱が生じ金属が発熱され、これに接するプラスチック表面が高温に加熱されるものと考えられる。

3. 実験方法

本実験では、PEN フィルム (テイジン製、テオネックス、200μm 厚、耐熱温度 155℃) にスパッタリング法により ITO(Indium Tin Oxide)を成膜した電極基板と、市販の PEN/ITO フィルム (パクセルテクノロジー製、13Ω/□)、及び PEN フィルム上に Ag/ITO をスパッタリ

ングした電極基板の 3 種類を基板に用いた。

図 1 に TiO₂ ゼル-ゲル複合ペーストの作製手順を示す。前駆体ゾル液は、チタン酸テトライソプロポキシドを氷冷浴中で攪拌しながら、エタノール、アセチルアセトンを加え、さらにエタノールと水を滴下し作製した。TiO₂ ペーストは TiO₂ 粉末(日本アエロジル製、P25、粒径 21nm)、アセチルアセトン、エタノールを混合し、これを 15 分間遊星ボールミルにかけて作製した。その後、前駆体ゾル液と TiO₂ ペーストを 1 対 10 で混合し、15 分間遊星ボールミルにかけてゾル-ゲル複合ペーストを作製した。

作製した TiO₂ ゼル-ゲル複合ペーストは、各電極基板(25mm×50mm)にスキージ法により成膜し、マイクロ波加熱にて焼成した。色素にはルテニウム(Ru)錯体である N3 を用い、これをエタノールに溶かし 3×10⁻⁴M に調整し、Ru 色素溶液とした。基板の浸漬は 12hr 行った。電解液には、0.5M テトラプロピルアンモニウムヨード(TPAI) と 0.04M ヨウ素 (I₂) をアセトニトリルとエチレンカーボネートを 9 対 1 で混合した溶媒に溶かしたヨウ素溶液を用いた。

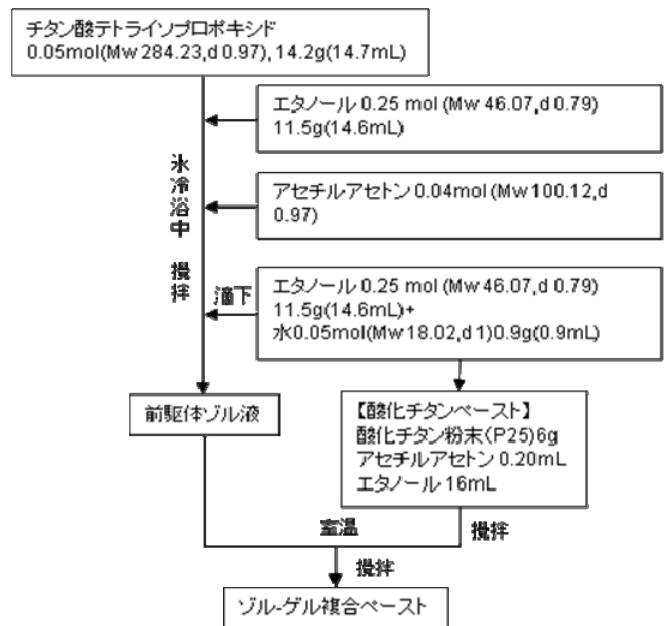


図 1 TiO₂ ゼル-ゲルペースト作製方法

4. 実験結果

高効率の色素増感太陽電池を作製するには、基板は光透過率が高く抵抗の低いものが良いとされている。吉田らの結果から⁽⁴⁾、導電膜が厚いとマイクロ波加熱により放電が生じやすくなることが分かっており、それを防ぐためには導電膜を薄くしなければならない。表 1 に今回使用した電極の構成、表面抵抗及びマイクロ波加熱の結果を示す。

* 現 県庁商工企画課 ** 現 電子技術課 *** 現 企画管理部

表1 マイクロ波加熱条件と結果

成膜条件	電力 (W)	加熱時間 (s)	水の量 (cc)	結果
低抵抗 ITO 基板(13Ω/□)	100	~60	600	△
		~80		×
高抵抗 ITO 基板 (298.1Ω/□(31.7nm))		~180	600	△
		240		○
Ag/ITO (10.9Ω/□(10nm/10nm))	150	30	1200	△
	500	10		×

△:放電なし(加熱不十分)、×:放電あり(加熱不可)、○変色あり(加熱可)

低抵抗 ITO 基板では、電力が低いと基板表面を充分昇温させることが出来ず、一方、電力を上げると放電が生じてしまうため十分に加熱することができなかつた。吉田らの結果から⁽⁴⁾、低抵抗 ITO 基板のように膜の厚い導電膜を成膜したプラスチック基板では、導電膜材料とプラスチックとの熱膨張係数の差が大きく、加熱により各々の界面に応力が生じ、導電膜が基板から剥離しそこから放電が発生する。このため、十分な加熱できない。

一方、高抵抗 ITO 基板を用いた場合では、出力 100W、水の量 600cc、加熱時間 240sec の条件で、基板表面が 160℃以上に昇温していることが確認された。またこの際、基板の変形や表面からの放電現象も起こらなかつた。

Ag/ITO 基板では、電力が低いと加熱できず、出力を上げると放電が生じ加熱できなかつた。これは初期密着性が悪い(擦ると簡単に剥がれてしまう)ため放電しやすいためである。

表 2 に各電極を用いた電池特性の測定結果を示す。比較のため、一般的に行われているオープン加熱(150℃)も行った。なお、電極面積はいずれも 1.0 cm² である。低抵抗 ITO 電極では、オープン加熱に比べ、マイクロ波加熱した試料の方が発電効率は低くなつた。これは、高出力のマイクロ波を照射すると電極膜表面で放電が起こるため、それを考慮し、十分な加熱がで

きなかつた。一方、高抵抗 ITO 電極では、オープン加熱に比べて、マイクロ波加熱の方が発電効率は高くなつた。これはマイクロ波加熱によって TiO₂ を充分加熱できたためと考えられる。しかし、低抵抗 ITO に比べ、低い変換効率となつた。これは ITO 膜の抵抗が大きいと電池全体の内部抵抗が上昇し、結果として変換効率の低下につながるためである。

Ag/ITO 電極では、いずれの膜厚条件でもマイクロ波を照射すると、膜の剥離が起こり、そこから放電が発生するため加熱できなかつた。これは、Ag 膜と ITO 膜との密着性が悪いためと考えられる。

表2 各種電極の電池性能

電極構成	加熱条件			
	MW 加熱		オープン加熱	
	FF	変換効率	FF	変換効率
低抵抗 ITO	0.59	0.43	0.68	0.79
高抵抗 ITO	0.51	0.42	0.36	0.16

5. 結言

本研究ではプラスチック基板上に形成した TiO₂ 膜をより高温で焼成するため、基板に出来るだけ熱ダメージを与えず、TiO₂ のみを焼成することを目的にマイクロ波加熱を試みた。その結果、マイクロ波加熱では、高抵抗 ITO 基板は加熱可能であるが色素増感太陽電池として使用すると抵抗が高いため発電効率が上がらず、また低抵抗 ITO 基板では膜表面から放電が起こりやすいことから十分な加熱が出来ないことがわかつた。

「参考文献」

- (1) 濱川圭弘：太陽電池，(2004)，177-197.
- (2) 荒川裕則：色素増感太陽電池の最新技術Ⅱ，(2007),.
- (3) 富羽美帆他：セラミックス，39(2004)，435-438.
- (4) 吉田康子他：平成 20 年度若い研究者を育てる会論文研究集,25-30.

キーワード：プラスチック、マイクロ波加熱、導電薄膜、局部過熱

The Reforming of the Plastic Surface by the Induction Heating.

Sotohiro TAKABAYASHI, Takashi TERASAWA, Shigekazu YAMAZAKI and Eiji HONBO

The lightweight flexible dye-sensitized solar cell (DSSC) using plastic conductive electrode enable drastic of solar cell application. The conventional electrode manufacturing method is not suited for plastic substrates because of the requirement of high TiO₂ sintering temperature over 500℃.

In this study, we investigated the heating methods using microwave to produce effective TiO₂ film on plastic conductive electrodes for DSSC. As the result, we could not make electrodes that indicate good performances as DSSC by microwave irradiation. In the case of the plastic substrates of high sheet resistance, good light to energy conversion efficiencies were not obtained, and in the case of the plastic substrates of low sheet resistance, microwave heating was interrupted by electric discharge because of the thick ITO conducting layer.