

課題名	B-0807 新規ナノマテリアルを用いた超フレキシブル有機太陽電池の研究
課題代表者名	表研次 (株式会社イデアルスター代表取締役副社長)
研究実施期間	平成20～24年度
累計予算額	175,282千円(うち24年度33,823千円) 予算額は、間接経費を含む。 平成20年度はナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施。
本研究のキーワード	有機薄膜太陽電池、繊維型太陽電池、バルクヘテロ接合、ナノ粒子、有機半導体、導電性高分子、フレキシブル、カーボンナノチューブ

研究体制

- (1) ナノ粒子分散技術開発((株)イデアルスター、東北大学、九州産業大学、金沢大学、(財)小林理学研究所)
- (2) 繊維化技術開発((株)イデアルスター、静岡大学、九州産業大学)
- (3) 太陽電池の製作((株)イデアルスター、金沢大学)
- (4) 光利用効率向上設計((株)イデアルスター、慶應義塾大学、静岡大学)
- (5) 繊維形態デバイス設計((株)イデアルスター)
- (6) 繊維型太陽電池製作((株)イデアルスター、静岡大学、金沢大学、九州産業大学)
- (7) 環境価値の評価((株)イデアルスター)

研究協力機関

(株)倉元製作所、(有)テクノ・シナジー、横浜科学環境技研

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

化石燃料の枯渇や地球温暖化等の問題から、世界的にクリーンエネルギーの早期開発と普及が求められている。このためには、太陽光発電が最も有望であり、地球上の全砂漠の4%を効率10%の太陽電池で覆う事により全世界の必要エネルギーが供給できるという試算もある。しかしながら、コスト、モジュール供給方法やその設置などの課題があり、現状の普及率はまだまだ低い。

有機太陽電池は、軽量かつフレキシブルであり、シリコン太陽電池では困難であるエリアにも設置でき、また製造に必要なエネルギーも少ないため低コストでできる。これらの事から、現在、世界中で活発な研究開発が行われている。しかし、現在、このフレキシブル性に基づく決定的な利用法が見出されていないことや、無機系太陽電池と比べ効率が低いという問題を抱えている。現在のシリコン太陽電池では回収出来ないエリアの太陽エネルギーを回収するには、有機材料の特徴を最大限に生かした繊維型有機太陽電池を開発する必要がある。この開発により、カーテンへの設置等が可能になり、これまでに回収されていない太陽エネルギーを回収することができる。

2. 研究開発目的

有機薄膜太陽電池を繊維形状にすることにより、設置場所を選ばないで、現在回収できていないエリアの太陽エネルギーを回収可能にする太陽電池を世の中に普及させることを狙いとし、本研究は、従来の太陽電池では利用できなかったカーテンや農作業シートなどのより社会生活に身近な環境での太陽電池の普及につなげるための基礎的技術開発を行うことが本研究の目的である。最終目標を下記に設定した研究テーマである。

『同軸円筒状繊維型太陽電池を製作し、糸の状態のデバイスで発電原理を実証』

『平面型有機薄膜太陽電池で発電効率5%を実現すること』

3. 研究開発の方法

(1) ナノ粒子分散技術開発

太陽電池の発電効率に大きな影響を与える導電性高分子中のナノ粒子の分散状態を短時間で計測する方法としてカンチレバーに電界を印加して導電性をマッピングする方法を開発し、ナノ粒子の分散状態を観察した。さらに太陽電池中のナノ分散状態に影響を与えるナノ粒子の品質の管理方法について検討した。

(2) 繊維化技術開発

研究前半では、太陽電池の発電層を表面にコートできる円筒形状の素材の選定を行った。研究後半では、芯線の低抵抗化が発電効率向上に重要であることが研究により明らかになったため、導電性が高く、かつ繊維のフレキシブル性をもつカーボンナノチューブ繊維の製造技術を検討した。

(3) 太陽電池の製作

繊維型太陽電池は繊維の表面に発電層を形成する必要があるため、200℃以上のような高温プロセスを採用することができないため、100℃以下の低温でも太陽電池を製造できるプロセスの開発を行った。さらに本研究テーマの最終目標である平面型太陽電池での発電効率5%を実現するために、発電効率を向上させる技術の開発を行った。

(4) 光利用効率向上設計

太陽電池の光利用効率を向上させるために理論計算システムを導入し、平面型太陽電池において発電効率が最も向上する発電層およびホール輸送層、電子輸送層の最適膜厚を計算した。さらに繊維型太陽電池の光利用効率が繊維型太陽電池に入射される太陽光の角度を計算することで平面型太陽電池の結果を利用できることを証明し、繊維型太陽電池の最適な発電層の厚さを決定した。

(5) 繊維形態デバイス設計

平面型デバイスとして知られる有機薄膜太陽電池を円筒形でも発電できる構造として同軸型太陽電池を基本設計した。その設計した同軸型太陽電池が実際に製造できる構造にするために、塗布実験を行って積層構造および各層の材料を選定して繊維形態デバイスの設計を行った。

(6) 繊維型太陽電池製作

研究前半では円筒形状でも発電できることを実証するために、プラスチック上に電極と発電層を塗布した円筒形太陽電池を製作した。研究後半では、繊維形態での発電実証を行うために、炭素繊維の表面に発電層を形成した太陽電池を製作した。さらに研究の結果、長さの長い太陽電池の場合、芯線の抵抗が大きいと発電効率を低下させることが判明したため、最終的に抵抗値の少ないカーボンナノチューブ繊維の表面に発電層を形成した太陽電池を製作した。

(7) 環境価値の評価

環境負荷を評価するためのLCA（ライフサイクルアセスメント、Life Cycle Assessment、環境影響評価）を計算するソフトを導入し、フィルム型有機薄膜太陽電池、繊維型有機太陽電池および布状有機太陽電池についてのエネルギーペイバックタイムおよびマネーペイバックタイムを計算した。

4. 結果及び考察

(1) ナノ粒子分散技術開発

本研究開発の太陽電池はホールを伝導する導電性高分子の中に電子を伝導するナノ粒子を分散した発電層を有する。本テーマでは発電層にカンチレバーでホールを注入して電流値を読み取り、高速で2次元マッピングを行うことで分散状態を計測する方法の開発を行った。計測の原理を図1に示す。導電性高分子中のナノ粒子を観察した結果、導電性高分子しか存在しない部分はホールがよく流れ電流値が高く、表面にナノ粒子が存在する部分ではホールが流れず電流が低く、内部にナノ粒子が存在する部分では中間の電流値になる。実際に開発した導電マッピング装置を用いて計測した結果、ナノ粒子の分散状態を正確に計測できることがわかった（図2参照）。短時間で発電層の分散状態を計測する方法を開発することが出来た。

更にレーザーTOF—MS法によりナノ粒子の質量を計測することで、ナノ粒子中の不純物混入状態を評

価できることを実験により実証し、ナノ粒子の品質を管理する方法を確立した。

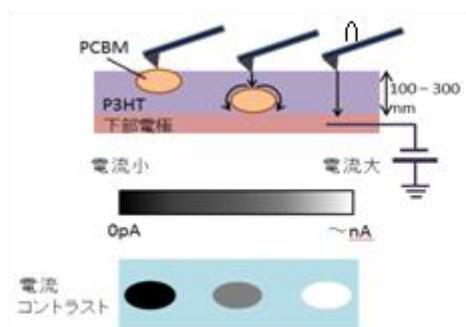


図1. 導電マッピングの原理説明

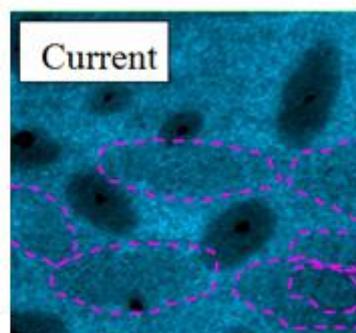


図2. 導電性高分子中のナノ粒子

(2) 繊維化技術開発

まず太陽電池の発電層を表面にコートできる円筒形状の素材を選定するために、発電層の塗布実験を行った。その結果、金属線、導電性高分子、高分子細線に導電性高分子をコーティングした線、炭素繊維に発電層が塗布できることがわかった（図3に写真を示す）。

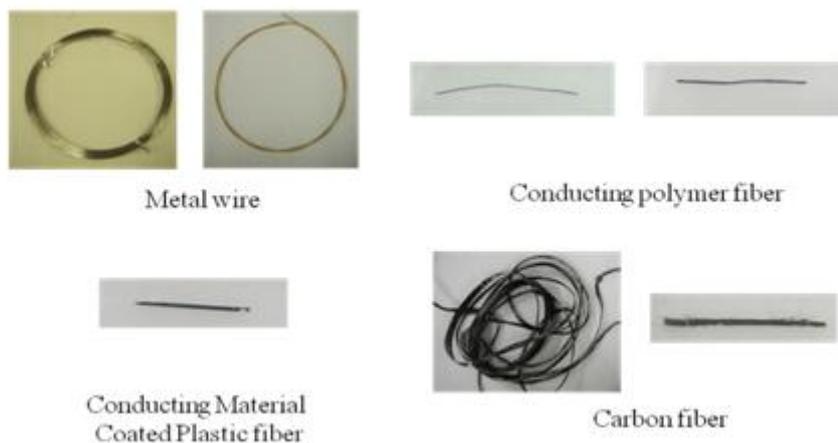


図3. 発電層をコーティングできる芯線として選定した素材

繊維型太陽電池を構成する材料のうち、芯線に求められるのは太陽電池の性能に関する低抵抗という電気特性のみならず、布状へ加工される場合を想定して高度な機械的強度であるため、最終的にすべての仕様を満足する材料としてカーボンナノチューブを選択した（図4参照）

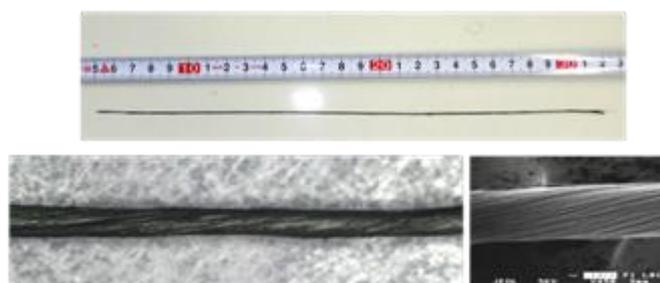


図4. 最終的に採用したカーボンナノチューブ繊維の写真

(3) 太陽電池の製作

本研究では、繊維型有機薄膜太陽電池の実用化のための重要な要素である、低温での素子の安定的な作り込み、高効率化について平面型太陽電池を用いて検討した。先ず、電子捕集層の新規製膜方法

を開発することで、安定且つ比較的低温で太陽電池が作製可能となった。具体的には、電子輸送層 (TiO_x) の前駆体溶液中のTiイオンに対する錯化剤を低温沸点の溶媒に変更する検討を行い、最終的にジエチルアミン (DEA, b. p. 55°C) を用いることで実現できることを見出した。

高効率化の検討として導電性高分子とナノ粒子系材料の電子状態から大きな電圧を取り出せる組み合わせを検討し、目標である発電効率5%を超える5.8%を実現した (図5、表1参照)。

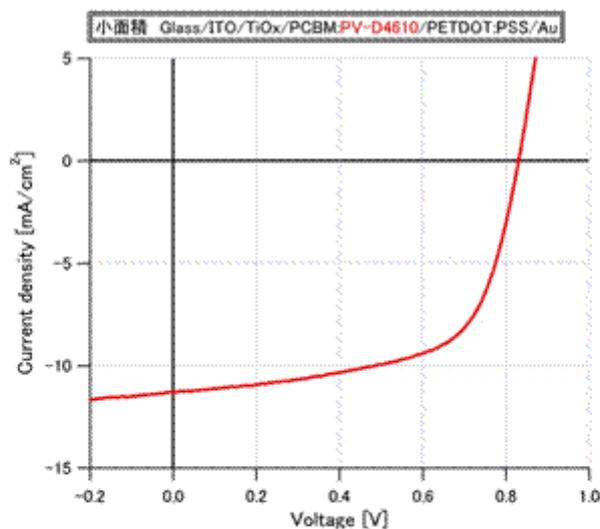


図5. 小面積 Glass/ITO/TiO_x/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au の光電流-電圧曲線.

100 mW/cm² の太陽光照射時. 有効面積: 0.5 cm².

表1. PCBM:PV-D4610 を発電層に用いた小面積逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

基板サイズ	J_{sc} / mA cm ⁻²	V_{oc} / V	FF	PCE / %
2.5 cm × 4 cm	11.31	0.83	0.62	5.82

(4) 光利用効率向上設計

外殻から透明電極, ホール輸送層, 感光層, 電子輸送層, 芯線とで形成される繊維型太陽電池においてその発電効率を最大にするには外殻から入射した光が感光層内で吸収される割合を最大にすることが求められるため、各構成層での各々の光学定数を明らかにした。その結果を利用して太陽電池の各層の最適膜厚を計算により決定した。繊維型太陽電池の光利用効率を計算するために、円筒形の繊維型太陽電池には、通常であれば入射角が一つしか存在しない太陽光の入射角が、 $0^\circ \sim 90^\circ$ までの積分で存在するという計算方法が有効であることを見出した (図6参照)。その方法を用いて計算を行った結果、繊維型太陽電池の発電層の最適膜厚が200nmであることがわかった。

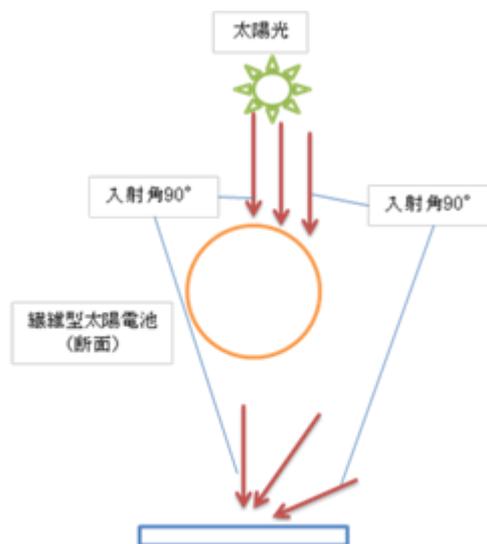


図6. 繊維型太陽電池と太陽光の入射角の関係

(5) 繊維形態デバイス設計

本研究テーマでは、繊維型太陽電池の基本設計として表面に透明電極を配置する同軸型太陽電池を採用した。芯線の表面に発電層をコーティングした構造であり、芯線と表面の透明電極から電気を取り出すことが可能である。実験により選定した芯線素材に対して、選択可能な積層構造の設計を行った (図7参照)。

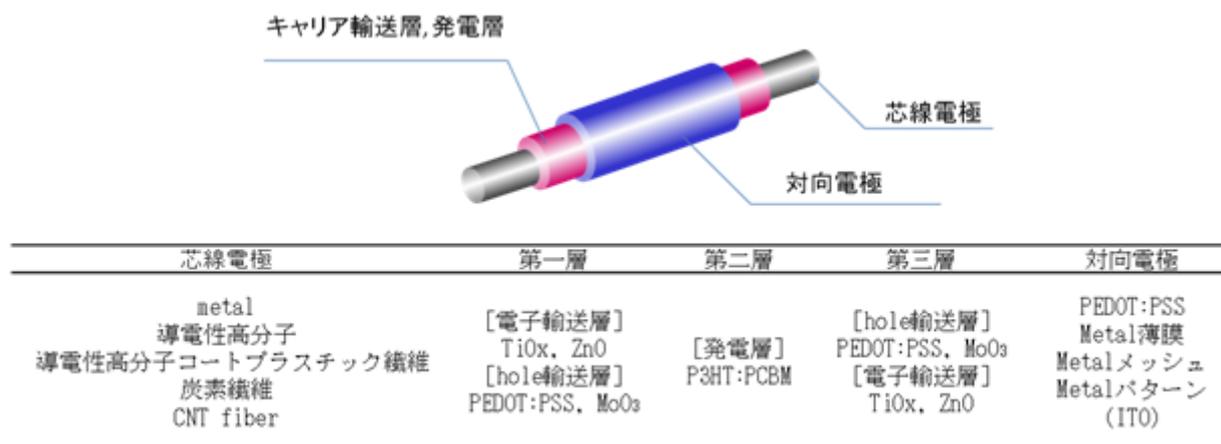


図7. 繊維型太陽電池の基本設計構造(上)と積層構造の構成材料(下)

(6) 繊維型太陽電池製作

研究前半でmetal繊維型、導電性高分子コートプラスチック繊維型の太陽電池を作製した。円筒形状の太陽電池が発電することを実証するために、導電性高分子コートプラスチック繊維型太陽電池に光を当てて電流計がリアルタイムで動くデモを行った(図8参照)。本研究の成果を2009年2月に国際ナノテクノロジー展に出展し、ナノテク大賞日刊工業新聞社賞を受賞した。

研究後半では、有機薄膜太陽電池の繊維形態化実現に向けた構造の繊維型太陽電池素子作製を行った。

芯線電極材料にはカーボンナノチューブ

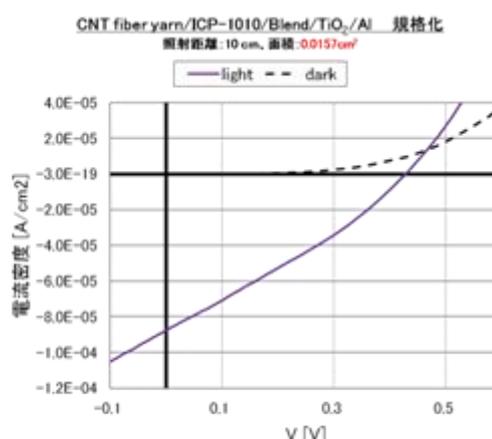
(CNT)繊維を用いて同軸型及びシートタイプの繊維型太陽電池をそれぞれ作製した。CNT繊維太陽電池の写真と発電特性を図9に示す。CNT繊維太陽電池で最終目標である糸の状態が発電できることを実証した。



図8 nylon wire型太陽電池による発電デモ



図9. カーボンナノチューブ繊維の太陽電池写真と特性



実測値	Voc[V]	Isc[mA]	FF[-]	Pmax[mW]
	0.430	0.00137	0.29	0.000171

(7) 環境価値の評価

有機薄膜太陽電池のLCA計算を行った結果、各種太陽電池の中でも本研究で採用した有機薄膜太陽電池が最も環境負荷の少ない太陽電池であることがわかった。さらに、繊維型太陽電池はSi単結晶太陽電池に比べて環境負荷は半分以下であることがわかった(図11参照)。

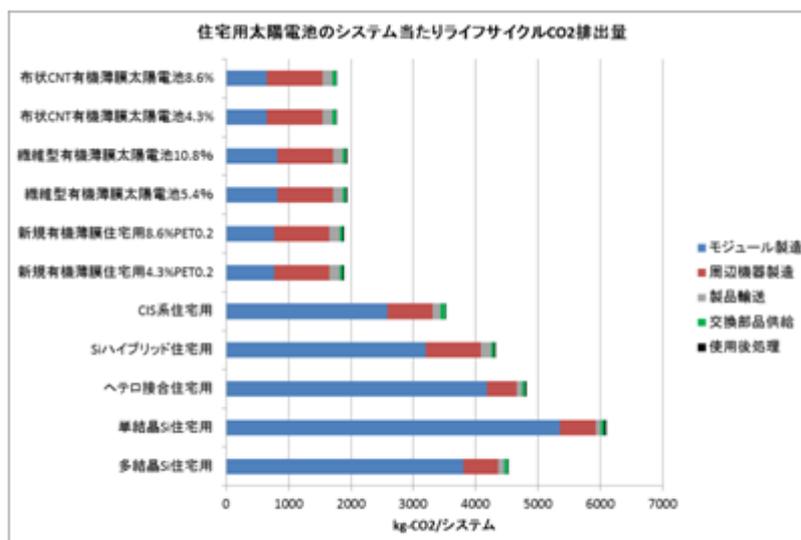


図1 1. 各種太陽電池のCO₂排出量の比較

5. 本研究により得られた主な成果

(1) 科学的意義

- * 導電性AFM(Atomic Force Microscope、原子間力顕微鏡)によるナノ粒子の分散状態を評価するマクロ的評価法を確立した。
- * 有機薄膜太陽電池の高効率化のための試みとして、製膜溶剤を変えことにより、有機発電層のモロフォロジーを制御することは大変有効であることを示した。
- * 化学浴析出法による酸化チタンの製膜法を新規に開発した。これにより、今まで困難であった大面積化技術に対して、より簡便かつ再現よく有機薄膜太陽電池を開発することが可能になった。
- * 100°Cの加熱で製膜できるゾルゲル酸化亜鉛膜を開発したことによって、大気中低温プロセスによる長寿命フレキシブル有機薄膜太陽電池の開発に成功した。この太陽電池作製プロセスは大気中で低温で行えるため、繊維型太陽電池にも応用できるものと期待される。
- * HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital 最高被占分子軌道)が深いPV-D4610(新規ドナー材料、M社開発コード番号)をドナー材料に用いることで、従来のドナー材料であるポリチオフェンの1種P3HT[poly(3-hexylthiophene)]より開放電圧が約200mV向上し、その結果、効率6%近くの逆型有機薄膜太陽電池を作製できた。
- * 20cm角のガラス基板及びPET基板上に素子をモジュール化したPV-D4610を用いた逆型有機薄膜太陽電池を作製し、効率がそれぞれ4%と3%となった。また、両太陽電池ともに効率5%が見込めることを確認した。
- * 多層構造に対して簡便に発電層の光吸収量を計算する方法を提供し、太陽電池設計の効率化が促進されることを示した。また、FDTD法(Finite-Difference Time-Domain Method法、時間領域差分法)を導入することにより、発電層の相分離の度合いや不均一性を取り込んだ計算が将来的に可能となる。
- * カーボンナノチューブを紡績し繊維を形成する基礎技術が確立できた。これにより均一な品質のカーボンナノチューブ繊維が形成可能となる。またその繊維は優れた剛性を有している。
- * 本プロジェクトの5年間で開発した技術を用いてCNT繊維を芯線電極とした繊維型太陽電池を作製し、発電を成功させることができた。また、同軸型だけでなくシート型などの形状でも発電に成功した。このことは繊維型太陽電池の実現化へ向けた基盤技術として大きな進展であり、科学的意義が大きい。
- * 有機薄膜太陽電池のLCAはこれまでなされていなかったが、本研究において、インベントリ分析を行い、LCAを行った結果、これまでの既存の太陽電池に比べて、発電効率が低いにもかかわらず、環境負荷が小さいことが確認された意義は大きいものがある。
また、これまでなされたことのない繊維型有機太陽電池および布状CNT有機太陽電池のエネルギーPBT(Pay Back Time)評価を行い、既存のSi単結晶太陽電池に比べて、発電効率が低い場合でMPT(Money Pay Back Time)は2/3、効率が改善されると半分以下となることが判明した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 研究成果の主な発表状況 (1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Org. Electron.*, 11, 1136-1140 (2010).
“Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer”
- 2) T. Kuwabara, C. Iwata, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 2254-2260 (2010).
“Mechanistic insights into UV-induced electron transfer from PCBM to titanium oxide in inverted-type organic thin film solar cells using AC impedance spectroscopy”
- 3) I. Sasajima, S. Uesaka, T. Kuwabara, T. Yamaguchi, K. Takahashi: *Org. Electron.*, 12, 113-118 (2011).
“Flexible inverted polymer solar cells containing an amorphous titanium oxide electron collection electrode”
- 4) T. Yamamoto, T. Ikai, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi and S. Kanoh: *Macromolecules*, 44, 17, 6659-6662 (2011)
“Synthesis and characterization of thieno[3,4-b]thiophene-based copolymers bearing 4-substituted phenyl ester pendants: Facile Fine-Tuning of HOMO Energy Levels “
- 5) T. Ikai, A.K.M.F. Azam, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi, S. Kanoh: *Syn. Met.*, 162, 17-18, 1707-1712 (2012)
“Synthesis of seleno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymers for polymer solar cells “
- 6) T. Kuwabara, C. Tamai, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi: *Org. Electron*, 13, 7, 1136-1140 (2012)
“Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron-collection-layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments “
- 7) T. Kuwabara, C. Tamai, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi: *Org. Electron*, 14,

2, 649-656 (2013)

“Effect of UV light irradiation on photovoltaic characteristics of inverted polymer solar cells containing sol-gel zinc oxide electron collection layer “

(2) 主な口頭発表 (学会等)

- 1) 相模寛之、表研次、大東弘二、笠間泰彦、古賀啓子：第58回高分子討論会 (2009)
「一軸延伸結晶化P(VDF-TrFE)/水酸化フラーレンブレンド膜の構造と物性」
- 2) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、メインシアター特別講演 (2010年2月)
「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 3) 櫻井啓紀、高島瑛介、齋木敏治：第10回レーザー学会東京支部研究会 (2010)
「逆型有機薄膜太陽電池の膜厚最適化」
- 4) 高島瑛介、櫻井啓紀、齋木敏治：第10回レーザー学会東京支部研究会 (2010)
「近接場蛍光イメージングによる有機薄膜太陽電池活性層のナノ構造観察」
- 5) 櫻井啓紀、高島瑛介、表研次、齋木敏治：秋季第71回応用物理学会学術講演会 (2010)
「近接場蛍光イメージングによる有機薄膜太陽電池活性層のナノ構造観察」
- 6) 葛葉光洋、桑原貴之、山口孝浩、高橋光信：2010年 秋季 第71回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010
“化学浴析出法により作製した酸化チタン薄膜を電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性”
- 7) 笹島郁美、桑原貴之、山口孝浩、高橋光信：2010年 秋季 第71回応用物理学会学術講演会、長崎大学、2010
“PET film基板を用いた逆型有機薄膜太陽電池の開発”
- 8) 表研次：第1回有機薄膜太陽電池部門公開シンポジウム (2011年1月)
「有機薄膜太陽電池の環境分野への貢献について」
- 9) 永山大貴、高島瑛介、櫻井啓紀、齋木敏治：第11回レーザー学会東京支部研究会 (2011)
「逆型有機薄膜太陽電池の設計・作製と発電効率評価」
- 10) 高島瑛介、永山大貴、池田周一郎、齋木敏治：有機系太陽電池シンポジウム (2011)
「近接場蛍光イメージングによる有機薄膜太陽電池のナノ構造観察」
- 11) 桑原貴之：電気化学会北陸支部春季大会 (2012年5月)
「素子構造設計を主軸とした高機能有機薄膜太陽電池の開発」(招待講演)
- 12) 井改知幸、山本倫行、葛葉光洋、桑原貴之、前田勝浩、高橋光信、加納重義：第61回高分子学会年次大会 (2012年5月)
「ビチオフエンを側鎖に導入したベンゾジチオフエン系 π 共役高分子の合成と有機薄膜太陽電池への応用」
- 13) 池田周一郎、永山大貴、高島瑛介、齋木敏治：第11回レーザー学会東京支部研究会 (2012)
「レーザー照射による有機薄膜太陽電池発電効率の向上」
- 14) 永山大貴、齋木敏治：第2回有機太陽電池ワークショップ (2012)
「高発電効率と高光透過性の両立に向けた逆型有機薄膜太陽電池の層構造最適化」
- 15) 大村佳弘、桑原貴之、當摩哲也、高橋光信：秋季第73回応用物理学会学術講演会 (2012年9月)
「逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対するゾルゲル酸化亜鉛電子捕集層の加熱処理温度依存性」
- 16) 矢野勝寛、桑原貴之、當摩哲也、高橋光信：秋季第73回応用物理学会学術講演会 (2012年9月)
「逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対する化学浴析出酸化チタン電子捕集層の加熱処理温度依存性」
- 17) 高橋光信、桑原貴之：日本化学会第93春季年会 (2013年3月)
「大気中で塗って作製できる逆型有機薄膜太陽電池」(招待講演)
- 18) 三枝将大、永山大貴、山城郁也、齋木敏治：第12回レーザー学会東京支部研究会 (2013)
「両面受光型有機薄膜太陽電池に向けた金電極厚の最適化」

7. 研究者略歴

課題代表者：表 研次

山形大学工学部卒業、工学博士、現在株式会社イデアルスター代表取締役副社長

研究参画者

- (1) : 表 研次 (同上)
- (2) : 高橋光信
金沢大学工学部卒業、理学博士、現在金沢大学理工研究域教授
- (3) : 齋木敏治
東京大学理学部卒業、工学博士、現在慶應義塾大学理工学部教授
- (4) : 三村秀典
静岡大学工学部卒業、工学博士、現在静岡大学電子工学研究所教授
- (5) : 高橋研
東北大学工学部卒業、工学博士、現在東北大学未来科学技術共同研究センター教授
- (6) : 小川智之
慶應義塾大学理工学部卒業、工学博士、現在東北大学大学院工学研究科助教
- (7) : 古川猛夫
東京大学工学部卒業、工学博士、現在小林理学研究所
- (8) : 古賀啓子
東京理科大学理学部卒業、工学博士、現在九州産業大学総合機器センター

B-0807 新規ナノマテリアルを用いた超フレキシブル有機太陽電池の研究**(1) ナノ粒子分散技術開発**

株式会社イデアルスター

東北大学

九州産業大学

金沢大学

小林理学研究所

表 研次

相模寛之・大東弘二・小野吉弘

小川智之

古賀啓子

高橋光信・桑原貴之

古川猛夫

平成21～24年度累計予算額：53,410千円（うち24年度：3,787千円）

予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

[要旨]

発電効率向上が期待されているLi内包フラーレン、および、PCBMについて、TOF-MSを用いた品質評価を行った。その結果、Li内包フラーレンについてはLi@C60の質量720の強度と不純物C60の質量720の強度比を全数計測することで品質管理基準を決定可能な指標を得ることができた。また、PCBMについては、150℃加熱まではPCBM-C60試料の分子構造の変化はほとんどみられず、高湿度や紫外線照射に対し安定していることが分かった。

発電層内のナノ粒子の分散状態を容易に評価する導電性AFMによる手法を開発した。P3HTとPCBM混合系の有機薄膜太陽電池に導電性AFMを適用し、TEM同様のPCBM凝集体の電流コントラスト像を得た。さらに、P3HTよりも光吸収波長域が広い高効率な新規ドナー材料を用いた系についても同様のPCBM凝集体の電流コントラスト像が得られ、この解析手法の有用性を確認した。

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率を5%以上にするには、製膜溶剤を変えて有機発電材料のドナー・アクセプター粒子のサイズおよびモルフォロジーをナノサイズで制御することが大変有効であることを示した。

低温プロセスで良好な素子性能を示す太陽電池素子を作製することは、素子製造時の環境負荷を減らす点で重要である。そこで、順型構造太陽電池素子で報告された1,8-オクタンジチオール溶剤を用いた低温プロセスを逆型構造素子作製に適用し、素子性能を評価した。結果として、逆型素子構造の場合でも、高温での熱処理なく良好な相分離構造が形成され、従来の高温熱処理をした逆型構造素子と同程度の性能を示すことを確認した。

繊維太陽電池各層の構造観察により、各層の厚みと接着性を評価するとともに、各層間の接着性の改善のために、大気圧プラズマによる表面処理を試みた。

[キーワード]

Li内包フラーレン、PCBM、導電性AFM、分散状態、モルフォロジー制御、有機薄膜太陽電池、逆構造、走査型遠視野顕微鏡（SEM）、CNT繊維、大気圧プラズマ

1. はじめに

バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池において、光入射により生じるエキシトンは有機半導体界面でフリーキャリアに解離するが、拡散長が約10nmと短いためナノモルフォロジーが太陽電池特性に大きく影響する。発電層単層中のPCBM凝集体は約5 μ m以上であった。このサイズになると、光学顕微鏡でも確認できる。ところが、実際の逆型太陽電池では、ITO上の発電層凝集体はより小さく、かつ存在密度が低いという結果を得た。この結果は、熱処理による発電層内PCBMの分散状態が、発電層上にPEDOT:PSSが存在する場合とそうでない場合とで異なることを示唆している。したがって、実際の素子構造で分散状態を評価しないと、太陽電池特性と分散状態の相関性に関して誤った解釈をしてしまう。また、高効率化のためにも、エキシトンの拡散長が短いことから、よりナノスケールでの分散を実現する必要がある。

なお、本サブテーマは以下の4つのサブサブテーマから構成されている。

- (1) ナノ粒子の品質評価
- (2) ナノ粒子分散状態のマクロ的評価法の開発
 - 1) SEMおよびEPMA観察
 - 2) AFM観察
- (3) 高効率ナノ粒子分散技術開発
 - 1) モルフォロジー制御
 - 2) モルフォロジー観察
- (4) 繊維化プロセス対応分散技術開発

2. 研究開発目的

(1) ナノ粒子の品質評価

本研究では、発電効率向上が期待されているLi@C60の品質評価方法の確立、ならびに、PCBMの保管状況を系統的に変化させた際の品質の評価を行う。

(2) ナノ粒子分散状態のマクロ的評価法の開発

1) SEMおよびEPMA観察

市販のカーボンファイバー(CF)にZnOを塗布した場合のZnO層およびITOに積層して作製した逆型太陽電池の発電層の各層が均一に塗布されているかどうか、SEMおよびEPMAで構造観察する。

2) AFM観察

バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池に関して、従来から発電層の分散状態を解析する手法として用いられているTEMに代わるマクロ的評価法を開発する。

(3) 高効率ナノ粒子分散技術開発

1) モルフォロジー制御

有機薄膜太陽電池の発電材料の粒子サイズおよび膜のモルフォロジーを制御する方法としては、材料の比率・溶剤・調製環境・製膜環境・後処理・基板の状態などがあり、この多岐に亘る手法

を組み合わせる適切なナノ分散環境を作ることは、困難である反面非常に重要な研究である。本研究開発では、有機溶剤に着目し、有機発電層の最適な条件について調査した。

2) モルフォロジー観察

通常のクロロベンゼン溶媒に1,8-オクタジチオール(ODT)を添加したP3HTとPCBMのブレンド溶液から発電層を形成した逆型太陽電池素子を作製し、太陽電池特性と発電層の分散状態の相関性について調べる。

(4) 繊維化プロセス対応分散技術開発

これまでに炭素繊維を大気圧プラズマ処理することにより、表面に酸素官能基を付加することができることを確認している。そこで、CNT繊維にも、同様の処理を施すことにより、その上にPEDOT:PSSを塗布する際の密着性・接着性の強化が期待できる。また、CNT繊維太陽電池の断面の反射電子像とEDX（エネルギー分散型X線スペクトル分析）測定により、各層の厚みと接着性を評価する。

大気圧プラズマ処理によるCNT繊維と導電層PEDOT:PSSの接着性の強化を図ることと、CNT繊維太陽電池の断面観察により、各層の厚さと接着性の評価を行う。

3. 研究開発方法

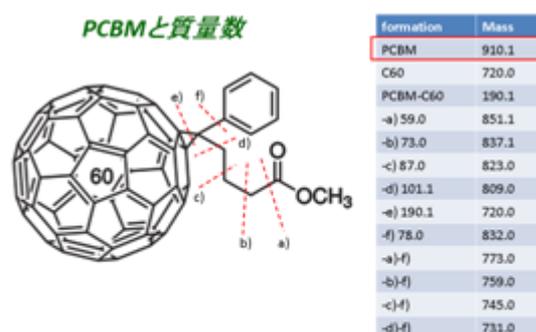
(1) ナノ粒子の品質評価

1) Li@C60の品質評価

- 装置：島津製アキシマ（LD-TOF-MS）
- 計測モード：ポジティブモード
- サンプリング：トルエン溶液によるサンプルプレートへの滴下
- 計測サンプル数：18サンプル
- 品質評価方法：Li@C60の質量720の強度と不純物C60の質量720の強度比を全数計測

2) PCBMの品質評価

原料(PCBM)から分散溶液、薄膜、太陽電池デバイスまでの一連の試料形態を実現するための表面修飾／分散、塗布／蒸着、パターニング／微細加工等の各プロセスにおけるPCBMの安定性は重要となる。本研究では、異なる保存状態や分散溶液におけるPCBMの熱安定性、化学的安定性の検討をTOF-MSを用いて評価した。PCBM分子の模式図を図(1)-1に示す。また、PCBMの質量数、および、図中a)～f)のそれぞれで結合が切れた場合の質量数を同図に示す。TOF-MS装置（島津製作所社製AXIMA-CFR）を用い



図(1)-1 PCBMの模式図と質量数

て各種試料の評価を行った。なお、測定モードはReflectron Negative modeであり、レーザーパワーは100としている。評価試料には以下のものを作製した。

a 保存状態を様々に変化させた試料

- ・通常保管(遮光大気下5°C)したPCBM
- ・室温保管(遮光大気下室温 10days)したPCBM
- ・80°C～300°Cの加熱処理(遮光 60hr)したPCBM
- ・60h紫外光照射したPCBM
- ・高湿度雰囲気保管(遮光 60hr)したPCBM

b 溶媒を様々に変化させた試料

図(1)-2に、PCBMと混合した各種溶媒とその沸点、PCBM溶解性、および質量数を示す。本研究では、特に、PCBM溶解性が高く分散性が良好な溶媒中について、PCBM 10mgに溶媒1mlを添加した後、その溶液を加熱した。この時、加熱条件は25°C(加熱なし)、80°C、150°Cとし、各加熱条件下で1hr攪拌の後サンプリングした。サンプルの乾燥は真空乾燥により行った。

溶媒名	略称	沸点[°C]	PCBM溶解性	Mass
Chlorobenzene	CB	131	有	112.56
1,2-dichlorobenzene	ODCB	180.5	有	147.01
Nitrobenzene	NB	210.9	有	123.06
Chloroform	CF	61.2	有	119.4
Dichloromethane	DCM	40	有	84.93
1,2,3,4-Tetrahydronaphthalene	tetralin	208	有	132.20
water	-	100	無	18.02
N,N-dimethylformamide	DMF	153	無	73.09
Dimethyl sulfoxide	DMSO	189	無	78.13
Dimethylacetamide	DMAc	165	無	87.1
Acetone	-	56.5	無	58.08
Ethanol	etOH	78.4	無	46.07

図(1)-2 PCBMと混合した各種溶媒とその諸物性。

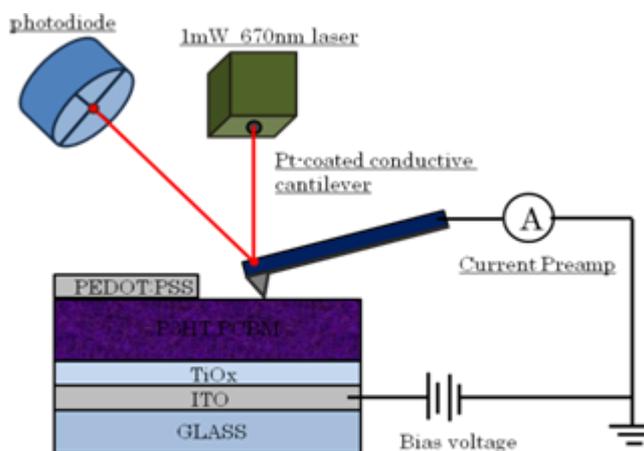
(2) ナノ粒子分散状態のマクロ的評価法の開発

1) SEMおよびEPMA 観察

ZnOを塗布したCF(ダイアリード)に金のイオンコーティングを施し、走査型電子顕微鏡(JEOL JSM-6060)にて、加速電圧15kVで観察した。また、EPMA(JEOL JXA 8500RL)にてZnと炭素のマッピングを行った。

2) AFM観察

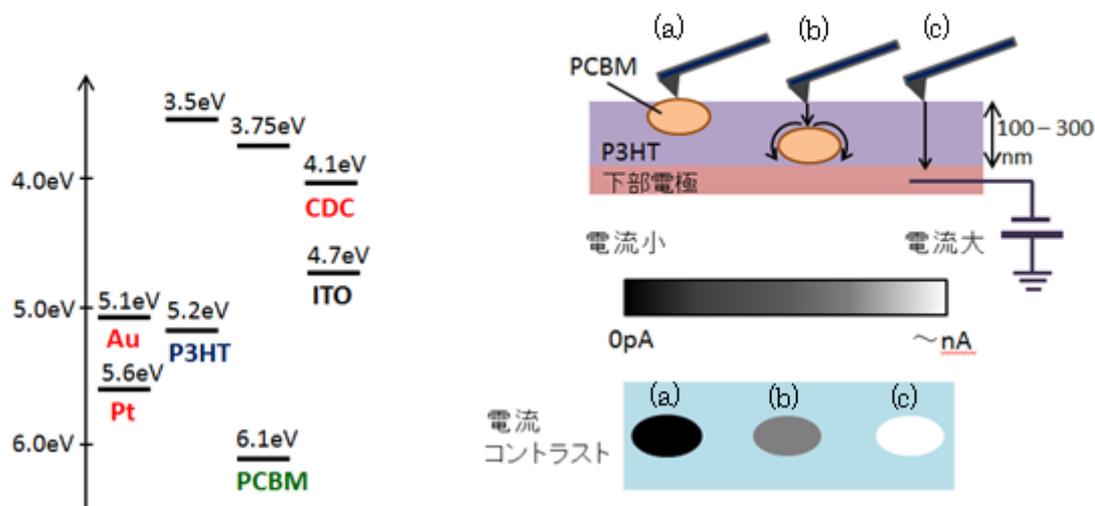
SPMは日本電子製のJSPM-5200を使用した。図(1)-3に本研究で用いたSPMにおける導電性AFMのシステム図を示す。導電性AFMは、白金コートされたカンチレバーを用いて、Contact Modeで各位置の高さを計測して表面像を得ると同時に各位置における接触電流を計測することで、表面像と対応がとれた電流像を得る手法である。AFMの測定原理を詳細に説明す



図(1)-3 導電性 AFM システム構成図

ると、表面像を得るためにカンチレバーの先端に波長670nm、1mWの半導体レーザーを当て、その反射光を4分割フォトダイオードで受け、高さ方向の情報を得る。カンチレバーは電流プリアンプに接続されており、プリアンプを通して仮想グラウンドに接続されている。また、バイアス電圧はサンプル側から印加される装置構成になっている。導電性AFMに使用したContact Mode用のカンチレバーは、 μ -Mash製の白金コートされたCSC11/Ti-Pt (ばね定数0.35N/m)を用いた。

図(1)-4に太陽電池構成材料と導電性カンチレバー材料のエネルギーダイアグラムを示す。導電性AFMにおける導電性カンチレバーの金属材料には、ドナーポリマーに容易にホール注入可能な白金コートカンチレバーを使用する。したがって、暗黒下で得られる電流像はホール電流に起因したコントラストとなる。そのため発電層内の構成材料の分散状態は、定性的には図(1)-5に示したようなモデルで生じると考えられる。すなわち、発電層表面にPCBMが存在するとホールが注入しないため電流小のコントラスト(a)を示し、一方膜厚方向にPCBMが存在しない場合には最も電流大のコントラスト(c)を示す。(b)のように表面にドナーポリマーが存在する場合にはホールは注入するが、膜内部にPCBM凝集体が存在するとホールは周り込んで流れる必要があるため、(a)と(c)の中間的な電流コントラストを示すと考えられる。



図(1)-4 太陽電池構成材料と導電性カンチレバー材料のエネルギーダイアグラム

図(1)-5 定性的に考え得る導電性 AFM により電流コントラストが生じる要因。

(a)はホール注入できない⇒電流小、

(b)ホール注入するが、キャリア走行経路に障害物(PCBM凝集体)あり⇒電流中、

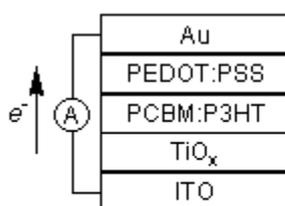
(c)ホール注入し、かつ障害物(PCBM凝集体)なし⇒電流大

(3) 高効率ナノ粒子分散技術開発

1) モルフォロジー制御

ITO基板の上に電子捕集層としてTiO_xを化学浴析出(Chemical bath deposition, CBD)法により製膜した。有機発電層であるPCBM:P3HT膜をPCBMとP3HTを溶解した各種溶媒から、また正孔輸送層であるPEDOT:PSSをその水分散溶液から、それぞれスピンコート法により製膜した。最後に裏面

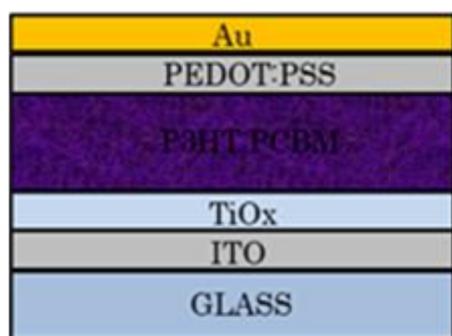
正孔捕集電極としてAu電極を真空蒸着することにより、図(1)-6に示すITO/TiO_x(膜厚40nm)/PCBM:P3HT(250nm)/PEDOT:PSS(60nm)/Au型素子 (TiO_x素子) (素子面積 1.0cm²)を開発した。有機発電層であるPCBM:P3HT膜を作製する際の溶媒について検討し、発電層モルフォロジーと電池性能および耐久性の相関について研究を行った。



図(1)-6 ITO/TiO_x/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au型素子 (TiO_x素子)の素子構造

TiO_x素子

2) モルフォロジー観察



図(1)-7 本研究で用いた逆型構造の有機薄膜太陽電池素子構造

本研究に使用した有機太陽電池素子は、図(1)-7のような逆型構造をしている。P3HTとPCBMを重量比5対3でブレンドしたクロロベンゼン溶液に溶媒1mlに対して、1,8-ODTを30.6mg加えた溶液をTiO_x層上にスピコートして形成した。上部金電極成膜後の前熱処理 (20分間)を25℃ (熱処理なし)、80℃、100℃、125℃と変え、その後80℃で30分間後熱処理を行い、太陽電池素子の特性を計測した。さらに、表面構造の観察は日本電子製のSPMであるJSPM-5200のTapping Modeにより行った。

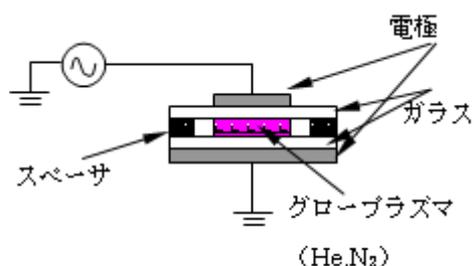
(4) 繊維化プロセス対応分散技術開発

1) 大気圧プラズマによるCNT繊維の表面処理

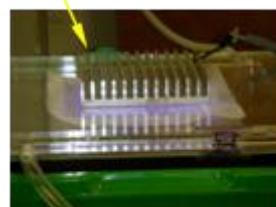
大気圧プラズマ処理は、図(1)-8に示す誘電体バリア放電方式で発生した均一なグロー放電プラズマ中に試料を入れて処理するもので、図(1)-9の装置により実施した。誘電体には耐熱性ガラスを用い、誘電体の間隙は10mmである。赤紫色の均一なグロープラズマが発生している。この中にポリプロピレン(PP)フィルム(厚さ100μm)を置き、ヘリウム 4l/min、窒素 0.4l/minの混合ガスを流し、プラズマ出力 300W(30kHz)で、PPフィルムに表と裏の2回、5分ずつ大気圧プラズマ処理を施した。

PPフィルムの表面ぬれ性の評価は接触角計 (協和界面科学製、CA-DT・A) を使用して水滴を垂らして、接触角を測定した。また、その様子を写真に撮った。

CNT繊維の大気圧プラズマ処理は、プラズマガスとしてヘリウム 5l/min、酸素 0.2l/min、プラズマ出力を200W (30kHz)、処理時間5分で行った。CNT繊維表面のX線光電子分光(XPS)測定を行った。使用した装置は島津製作所ESCA3400である。X線管はMgを使用し、管電圧10kV、管電流20mAで測定した。未処理のCNT繊維、プラズマ処理後、発電層塗布後の表面形態を走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-6060) 用い、そのまま (金のコーティングなしで) 加速電圧5kVにて測定した。



図(1)-8 誘電体バリア放電



図(1)-9 大気圧プラズマ処理装置

2) CNT繊維太陽電池の断面の構造観察とEDX測定

CNT繊維太陽電池各層の形態および厚みを測定するために、表面および断面を走査型電子顕微鏡(JEOL JSM6060および日立TM3000)にて観察した。JSM6060で得られるのは、二次電子像(SE, Second Electron)であり、TM3000で得られるのは、反射電子像(あるいは後方散乱電子像、BSE, Back Scattered Electron)である。SEは形態観察には良いが信号が小さいため、高真空が必要である。それに対して、BSEは信号が大きいため、低真空でも良いことと、像には原子番号による明るさの違いが明確に出るため、元素組成が推測できる利点がある。

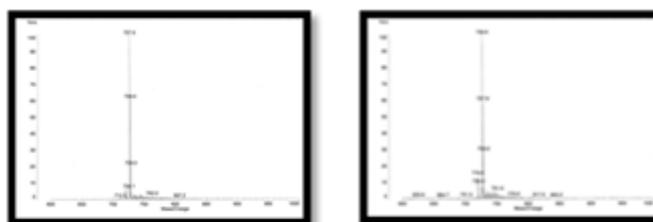
断面観察には、試料をエポキシ樹脂に包埋し、ダイヤモンドナイフでカットした面を無蒸着で観察した。さらに、TM3000にBruker nano GmbH社のQuantex 70 EDXを装着して元素分析を行った。

4. 結果及び考察

(1) ナノ粒子の品質評価

1) Li@C60の品質評価

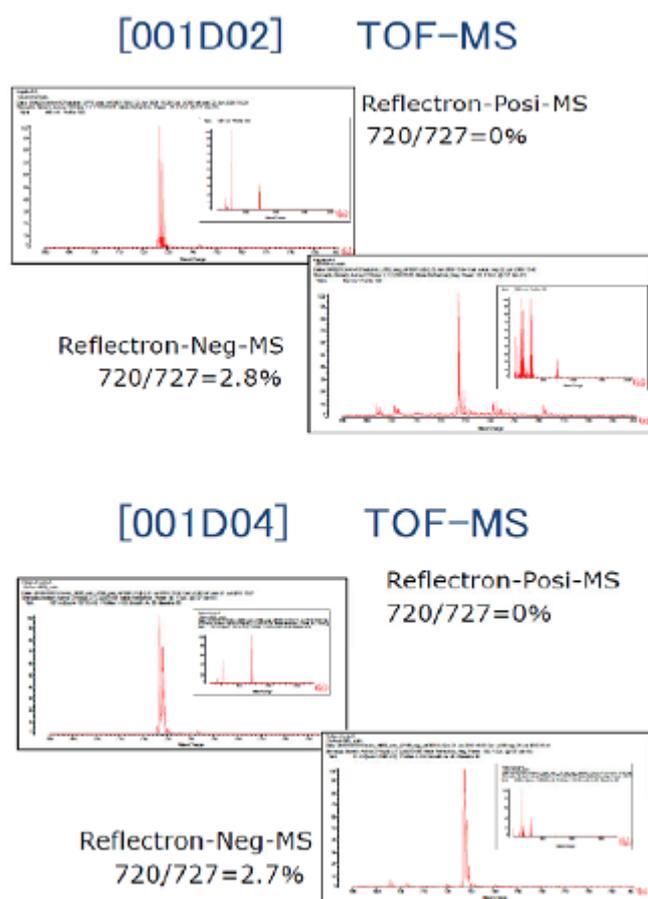
質量スペクトルの計測例として、図(1)-10に2つのサンプル質量スペクトル結果を示す。質量計測を実施した18サンプルの質量スペクトル比のばらつきを表(1)-1に示す。この結果から、1.35から3.07の範囲に収まっており、数値が小さいほど不純物が多いといえるが、計測原理から想定すると品質は安定しているといえる。



図(1)-10 Li@C60のMSスペクトル

表(1)-1 Li@C60のMSスペクトル

サンプルNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
727/720	2.72	2.89	1.97	1.49	2.57	2.04	1.35	1.64	1.64	2.28	2.2	1.77	1.68	2.57	2.23	1.96	3.07	2.75



図(1)-11 D02 工法（上図）および D04 工法（下図）で作製した Li@C₆₀ 塩の MS スペクトル

2) PCBMの品質評価

a 保存状態を様々に変化させた試料

評価装置のpositiveモードとnegativeモードの両測定モードにおいてC₆₀の質量数に起因するm/Z=720の信号が検出されるものの、それ以外の質量数に起因する信号は試料によっても異なる。図(1)-12にPCBM-C₆₀のTOF-MSの典型的な結果を示す。

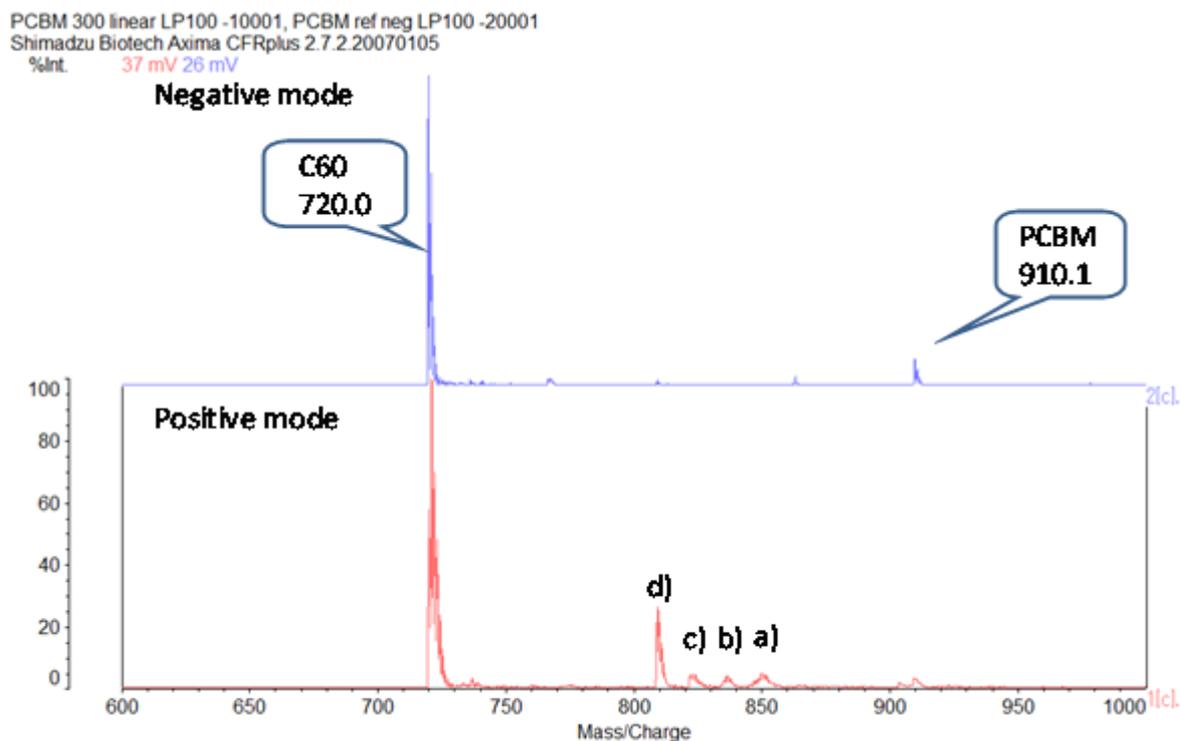
PCBM-C₆₀の信号はnegativeモードの方が検出されやすく、PCBM-C₆₀がマイナスにチャージしやすいことを示している。しかしながら、PCBM-C₆₀の信号強度はC₆₀の信号強度に対して10%程度の強度でしか検出されない。レーザー照射パワーを系統的に変化させたが、いずれの場合もPCBM-C₆₀の信号強度はC₆₀の10%程度であった。また、PCBM-C₆₀とC₆₀の間にいくつか信号が検出されているが、図(1)-1に示した赤点線での切断形態には一致しない。図(1)-12中のm/Z=800~850の範囲で検出されるように、C₆₀を含み赤点線で切断された分子形態の信号はpositiveモードの方が検出されやすい。これらの分子形態のものがもともと材料に含まれるものか、評価時のレーザー照射によって切断されたものかは現段階では不明である。

図(1)-13に、80℃~300℃で加熱したPCBM-C₆₀試料のnegativeモードのMSスペクトルを示す。比較として、通常保管したものと室温保管したPCBM-C₆₀試料のMSスペクトルも示す。この結果から、MSスペクトルには150℃まで加熱による大きな変化が見られないが、300℃で加熱した試料

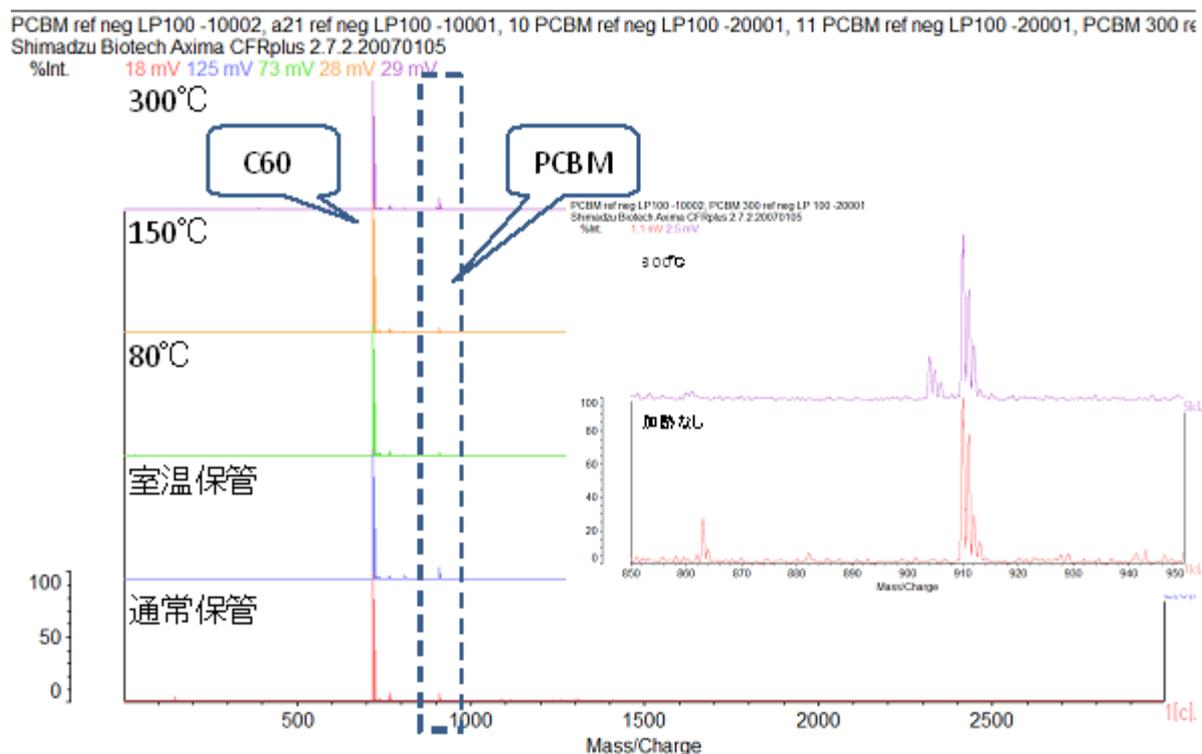
また、イデアルスター社にてD02工法とD04工法のそれぞれで作製したLi@C₆₀塩について、図(1)-11にTOF-MS測定の結果を示す。

Positiveモードでは、D02およびD04とも、主な不純物と考えられる空のC₆₀に相当するm/Z=720のピークは全く観測されず、主成分であるリチウム内包フラーレンカチオン塩(化学組成[Li@C₆₀]PF₆)のカチオン[Li@C₆₀]⁺に対応するm/Z=727のみが観測されており、両者とも高純度であることが分かる。

Negativeモードでは、D02およびD04とも、主な不純物と考えられる空のC₆₀に相当するm/Z=720のピークが観測されるが、メインピークである[Li@C₆₀]⁺m/Z=727強度の3%弱である。[Li@C₆₀]⁺のアニオン化効率は、中性の空C₆₀のそれよりかなり低いと予想されることから、両者の純度は十分高いと思われる。



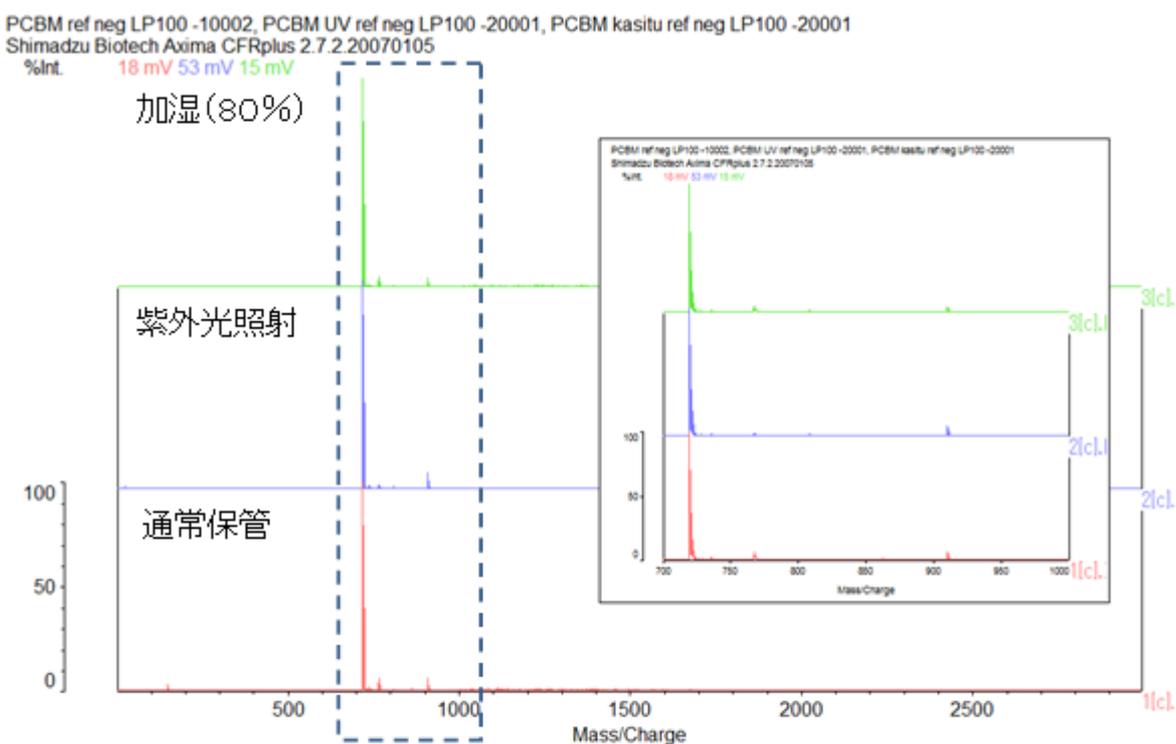
図(1)-12 negativeおよびpositiveモードにおけるPCBM-C60試料のMSスペクトル。



図(1)-13 80°C～300°Cで加熱したPCBM-C60試料のMSスペクトル。挿図は300°Cで加熱した試料のMSスペクトルの拡大図。

では、PCBM-C60より少し低MS側 $m/Z=904$ 付近に新たな信号が検出された（図(1)-13中の挿図参照）。この904付近の信号は、C、O、および、Hの質量数（C=12, O=16, H=1）を考えると、単純にPCBM-C60からCやOが脱離したものではないと考え、今後、Hの脱離の可能性も含め議論を重ねる必要がある。また、加熱しないPCBM-C60試料と300℃で加熱したPCBM-C60試料のpositiveモードのMSスペクトルの比較から、図(1)-1中のa)～d)で切断された分子形態の信号が検出されやすくなっているため、加熱処理により分子構造の分解が促進したものと考えられる。

図(1)-14に紫外光照射した場合、および、湿度80%下で保管したPCBM-C60試料のMSスペクトルを示す。通常保管したPCBM-C60試料と比較して、紫外光照射あるいは高湿度下において保管した試料のスペクトルに変化がほとんど見られなかった。これより、保管条件に対してPCBM-C60の分子構造が安定であることが分かった。



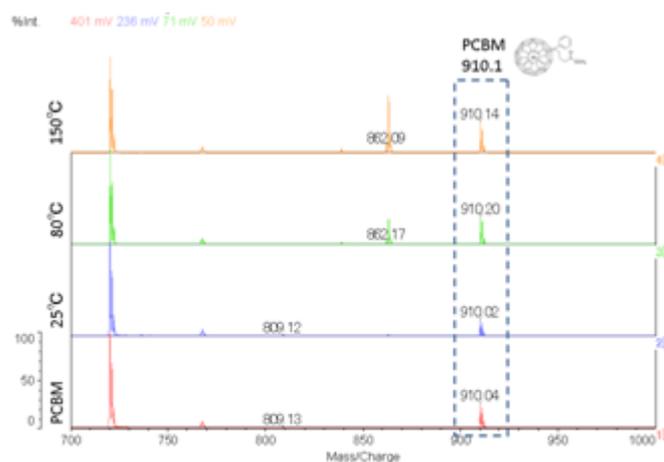
図(1)-14 紫外光照射した場合、および、湿度80%下で保管したPCBM-C60試料のMSスペクトル。挿図は $m/Z=700\sim 1000$ の拡大図。

以上の結果から、300℃の高温保管を除き各種保管条件に対してPCBM-C60試料の分子構造は安定であることが分かった。

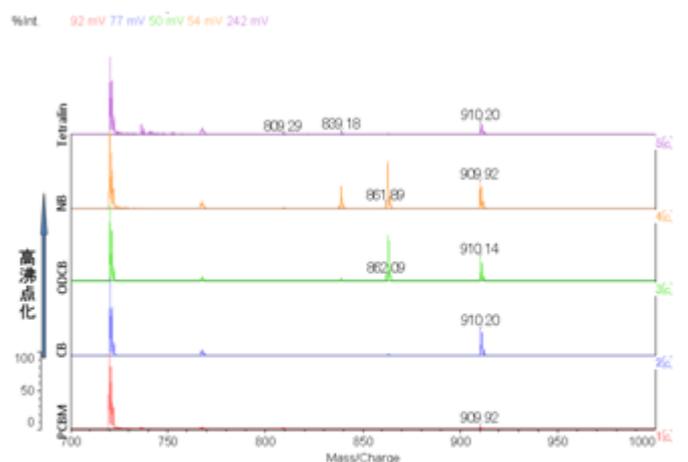
b 溶媒を様々に変化させた試料

図(1)-15に、ODCB分散さ25℃,80℃,150℃で加熱したPCBMのTOF-MSスペクトルを示す。80℃加熱から質量数862の分子が検出され、温度の上昇とともに862の強度の比率が高くなることが分かった。また、NB分散させたPCBMのTOF-MSスペクトルでは、加熱なしの段階でも質量数862の分子が検出され、温度上昇に伴い比率が増し、150℃では838付近のピークも強く検出されている。

CB, ODCB, NB, tetralinの各種溶媒分散下で150℃に加熱した後のPCBMのMSスペクトルを図(1)-16に示す。これより、ODCB、NBでは質量数862の分子の信号比率が高くなり、CBでは質量数862の信号は小さいことがわかる。図(1)-13に示したように、PCBM原料では、150℃の加熱ではほ



図(1)-15 ODCB分散させ 25°C, 80°C, 150°Cの加熱処理を行ったPCBMのMSスペクトル。



図(1)-16 各種溶媒で分散した溶液の150°Cの加熱処理を行ったPCBMのMSスペクトル。

とんど変化がないことから、この結果は、溶媒が存在することで発現することが分かるが、その起源については現段階で不明である。起源の理解には、今回検出された質量数838や862の分子の検出再現性も含め、他の分散溶媒の安定性を考慮しながら、更なる検討が必要と考えられる。

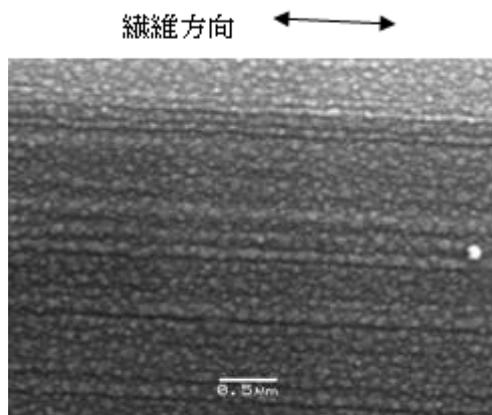
(2) ナノ粒子分散状態のマクロ的評価法の開発

1) SEMおよびEPMA観察

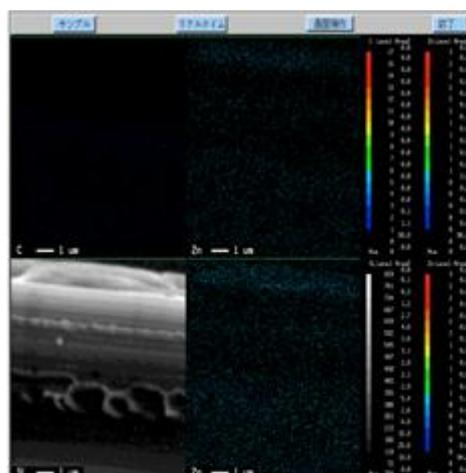
図(1)-17に示すZnO塗布CFのSEM写真から、100nm程のZnOの結晶が繊維方向に並んでいると見られる。CF上のZnOは一部不均一に塗布されている部分はあったが、写真のように、直径10 μ mのフィラメント表面にかなり均一に付いていることがわかる。EPMAの測定結果を図(1)-18に示す。写真はSEM像(左下)、右の二つのZnマッピングの上は、WDS(波長分散型検出器)、下はEDS(エネルギー分散型検出器)による結果である。倍率は1万倍が限界でCF表面全体がZnで覆われていることはわかるが、SEM像のように粒子まで分解してみることはできなかった。

逆型太陽電池セルの発電層のSEM写真を図(1)-19に示す。(a)では数百nm数の粒子が見えるが、

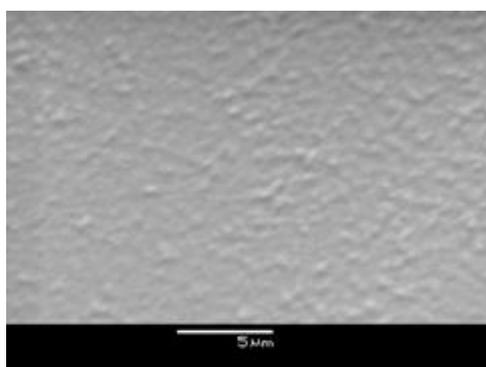
(b)は全く平滑な表面であり、粒子は見られない。



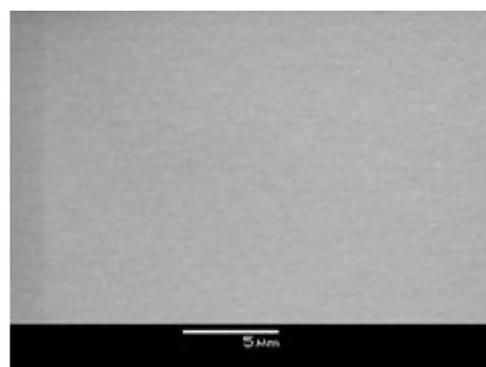
図(1)-17 ZnO塗布CFのSEM写真



図(1)-18 ZnO塗布CFのC,Znの分布と、SEM像



(a)



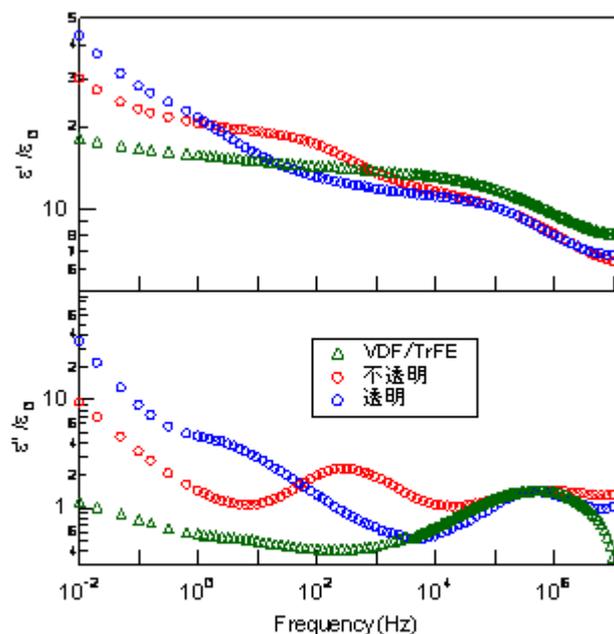
(b)

図(1)-19 逆型太陽電池の発電層のSEM写真

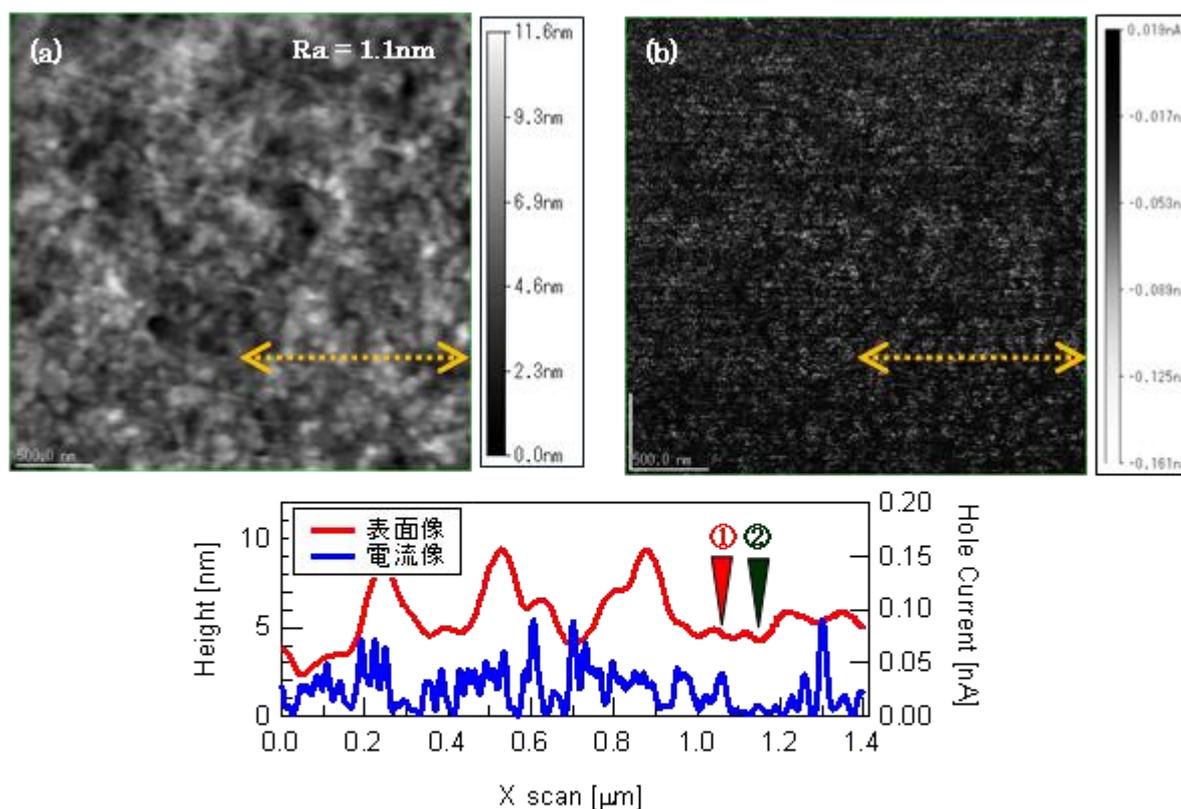
2) AFM観察

初年度は、誘電スペクトル解析によるナノ粒子分散状態に関するマクロ的評価法の構築について検討した。簡単のため共通溶媒をもつ強誘電性高分子とフラーレンナノ粒子ブレンド系で検討を行った。図(1)-20に示した実測誘電スペクトルより、フラーレンの添加による新たな緩和モード（界面分極による導電緩和）が観測された。さらに、分散状態が大きく異なる膜（透明と不透明）を意図的に作製し、スペクトルを比較したところ、X線回折により膜内でフラーレンが良く分散した（フラーレン起因回折ピークが観測されなかった）膜では、そうでない膜に比べ、より低周波域に導電緩和が観測されることが分かった。

ただし、ナノ粒子サイズを視覚的に把握するには至らないため、2年目以降は新たに導電性AFMを用いた太陽電池発電層構成材料の分散状態に関する視覚的把握検討を行った。最終年度までの実施内容としては、(i)2年目ではITO電極上に塗布したP3HT:PCBMブレンド系の熱処理温度と溶媒の違いによるPCBMの分散状態の違いを、(ii)3年目では実際の素子構造に近いTiO_x膜上に塗布したP3HT:PCBMブレンド系、(iii)4年目は大面積素子と高分子量P3HTブレンド系、(iv)最終年度である5年目は新規ドナー材料:PCBM系の分散状態を導電性AFMにより評価した。



図(1)-20 強誘電性高分子と水酸化フラーレン(88:12)ブレンド結晶化膜の誘電スペクトル



図(1)-21 新規ドナー材料を用いた有機薄膜太陽電池発電層(PVD-4610:PCBM=1:2)の導電性AFM観察結果(3 μ m \times 3 μ m)。(a)表面像、(b)電流像、(c)各図内黄色線の断面プロファイル。ITO側に-1Vのバイアス電圧を印加して状態で像観察を行った。①と②では表面高さと同電流値が相関していない。

紙面の都合上全てのデータを記載できないため、参考データとして図(1)-21に新規ドナー材料(PVD-4610)を用いた有機薄膜太陽電池発電層の表面像(a)と電流像(b)を示す。得られた電流像には、100nm-500nmのPCBM凝集体と考えられる低電流コントラスト領域が観察された。さらに、(c)に示した表面像と電流像の断面プロファイルからも分かるように、必ずしも表面構造と電流値は相関しておらず、これは発電層表面の材料組成と膜内部に埋もれたPCBM凝集体に関する情報を反映しているものと考えられる。

(3) 高効率ナノ粒子分散技術開発

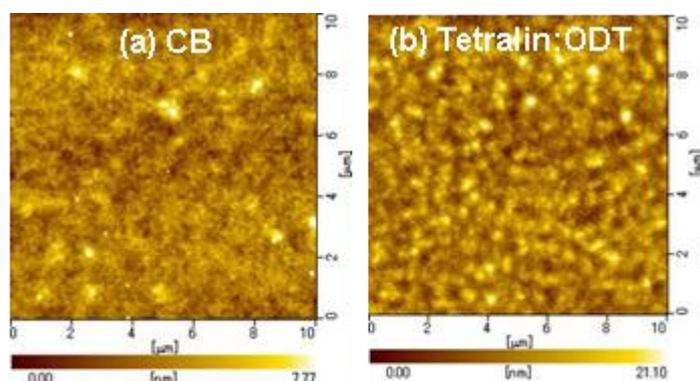
1) モルフォロジー制御

ITO/TiO_x/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au型有機薄膜太陽電池のPCBM:P3HT膜作製の溶媒として、クロロベンゼン(CB)および1,8-オクタンジチオールを3vol.%添加したテトラリン(Tetralin:ODT)を使用した。作製した電池はそれぞれCB素子、Tetralin:ODT素子と表記し、表(1)-2に発電特性をまとめた。CB素子のエネルギー変換効率(PCE)が2.23%であるのに対し、Tetralin:ODT素子はフィルファクター(FF)が大きく増加し、PCEが2.92%まで向上した。

表(1)-2 CB素子およびTetralin:ODT素子の発電特性

Cell	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
CB	6.75	0.58	0.57	2.23
Tetralin:ODT	7.04	0.62	0.67	2.92

J_{sc} : 短絡光電流, V_{oc} : 開放光電圧, FF: フィルファクター, PCE: エネルギー変換効率
光源: 擬似太陽光 AM1.5G (光強度 100 mW/cm²)



図(1)-22 溶媒に(a)CBおよび(b)Tetralin:ODTを用いて作製したP3HT:PCBM膜の表面AFM像。

それぞれのPCBM:P3HT発電層の表面AFM像を図(1)-22に示す。CBを用いて作製した発電層表面に比べて、Tetralin:ODTのそれは、P3HTとPCBMのドメインがより明瞭に分離している様子が観察された。これより、電荷分離や電荷輸送についてドナー(P3HT)およびアクセプター(PCBM)の良好なネットワーク構造が形成されていることが示唆される。

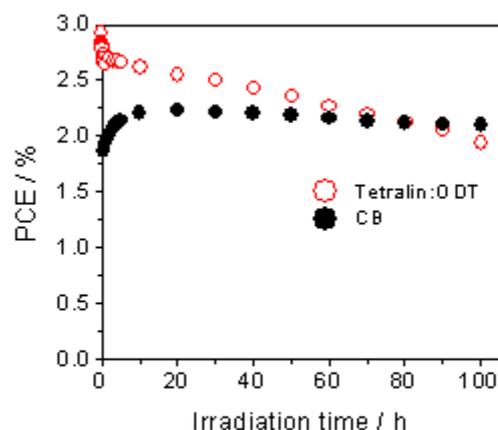
次に空間電荷制限電流を用いて発電層のキャリア移動度測定を行った。表(1)-3に得られた正孔移動度(μ_h)および電子移動度(μ_e)をまとめた。CBを溶媒に用いた場合、 $\mu_h = (2.1 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。一方、Tetralin:ODTを用いた場合、 $\mu_h = (1.2 \pm 0.3) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、約6倍向上することが分かった。それに対

表(1)-3 P3HT:PCBM膜のキャリア移動度

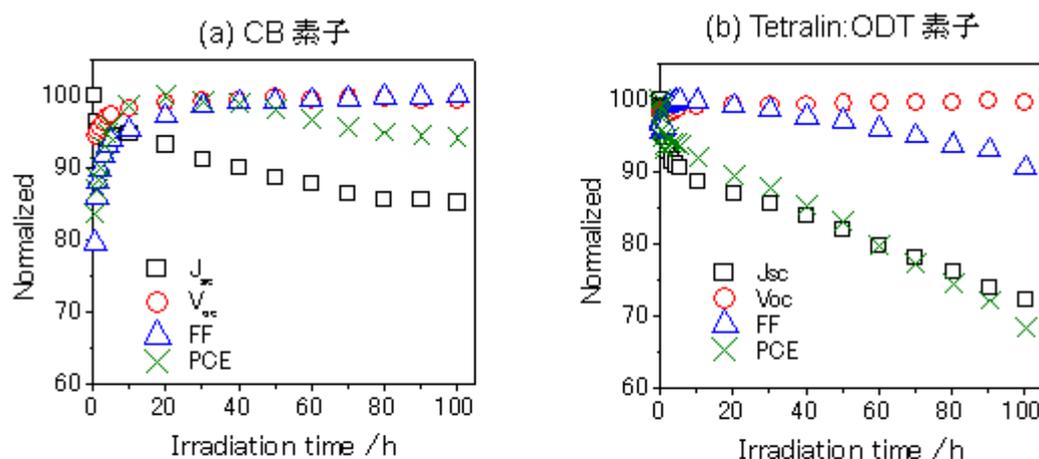
Solvent	$\mu_h / \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\mu_e / \text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
CB	$2.1 \pm 0.5 \times 10^{-4}$	$2.8 \pm 0.1 \times 10^{-3}$
Tetralin:ODT	$1.2 \pm 0.3 \times 10^{-3}$	$2.1 \pm 0.1 \times 10^{-3}$

し、 μ_e は、CB系およびTetralin:ODT系で、それぞれ $(2.8 \pm 0.1) \times 10^{-3}$ および $(2.1 \pm 0.1) \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、ほぼ同程であることが分かった。これらの結果より、電流律速キャリアは正孔であり、Tetralin:ODTを用いることによる μ_h の向上はAFM像で観察された良好なネットワークの形成および発電特性におけるFFの増加による効率向上を支持する結果であるといえる。以上より、効率向上のために発電層のドナー・アクセプター粒子の分散制御が重要であることが分かった。

次に耐久性を評価するために、大気中での100時間光連続照射実験を行った。図(1)-23にCB素子およびTetralin:ODT素子のPCEの時間変化を、図(1)-24にそれぞれの素子の電池パラメータの時間変化を示す。図(1)-23(●)のプロットに示されるように、CB素子は23h後に最高効率2.23%に達した後、若干、短絡光電流(J_{sc})の減少によってPCEが低下したものの、100h後の効率は最高効率の約95%を維持した。一方、Tetralin:ODT素子は光照射直後に最高効率2.92%を示した後、図(1)-23(○)のプロットに示されるように、照射時間の経過に伴ってPCEの低下が観察された。光照射100h後の J_{sc} およびPCEの保持率はそれぞれ72%および68%であり、PCE低下の主要因は J_{sc} であることが分かった。



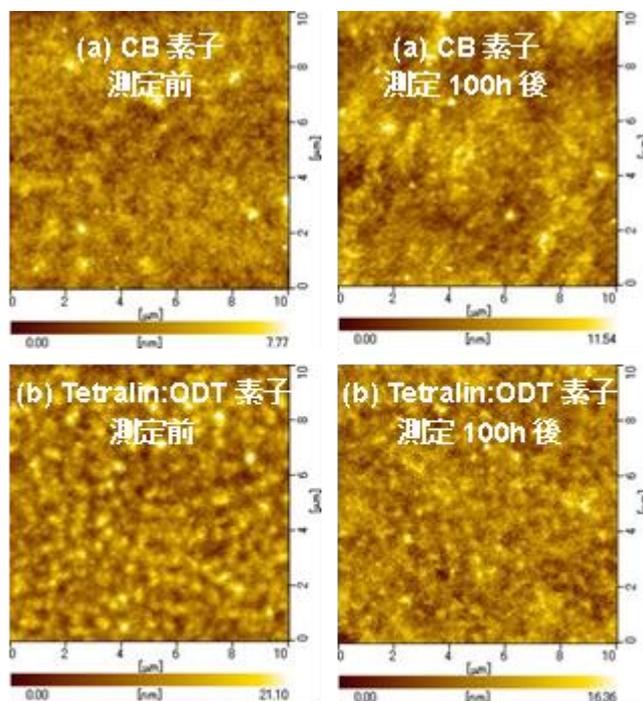
図(1)-23 (●)CB 素子および(○)Tetralin:ODT 素子の大気中連続駆動時におけるPCEの時間変化。



図(1)-24 (a)CB 素子および(b)Tetralin:ODT 素子の大気中連続駆動時における電池性能の時間変化。

両素子のPCE変化を考察するために、連続駆動実験前後でのPCBM:P3HT発電層の表面AFM像を観察した(図(1)-25)。CB素子の発電層表面は連続駆動実験前後において殆ど変化が無く、同様の形状を保持していることが分かった。それに対し、Tetralin:ODT素子の発電層表面では、測定前は明瞭だったP3HTおよびPCBMドメインが、100hの連続駆動によって不明瞭な形状に変化している様子が観察された。この結果は、電荷分離界面の減少やキャリア輸送ネットワークの一部が崩

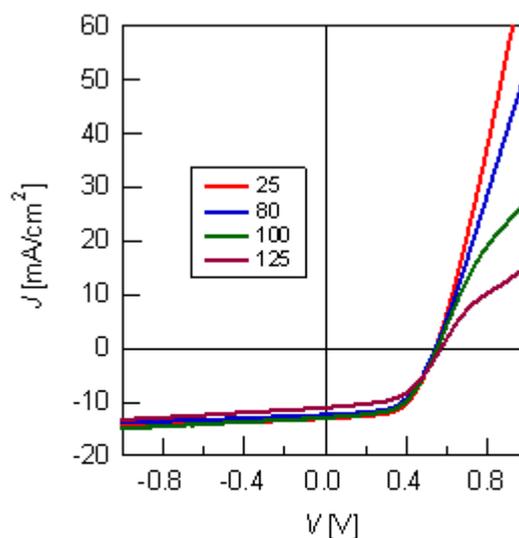
れることにより再結合確率が増加したことを示唆し、電池性能の時間変化との相関を示した。つまり、長時間駆動での耐久性向上にはモルフォロジー制御がキープロセスであり、ナノ粒子分散技術の開発のための重要な知見を得ることができた。



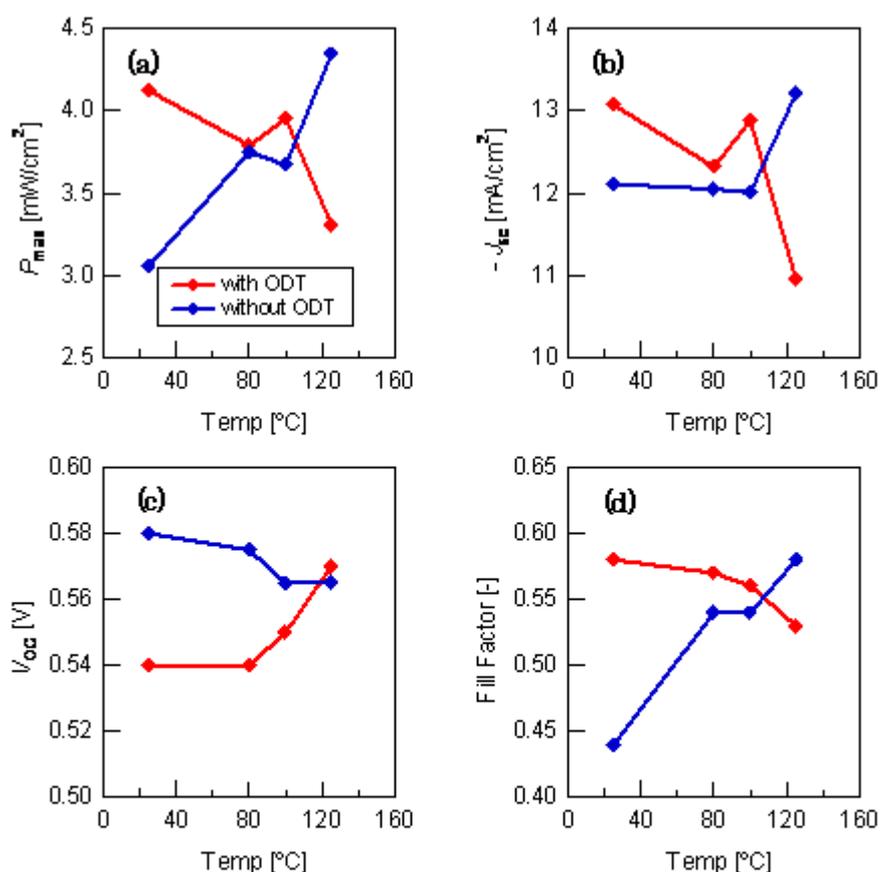
図(1)-25 (a)CB素子および(b)Tetralin:ODT素子の100時間の大気中連続駆動前後におけるP3HT:PCBM発電層の表面AFM像の形状変化。

2) モルフォロジー観察

図(1)-26に金電極蒸着後の前熱処理温度が異なる上記有機薄膜太陽電池素子の太陽電池特性を示す。また、図(1)-27に図(1)-26から算出した各太陽電池特性の前熱処理温度依存性結果と、比較のためODTを添加していない通常の逆型太陽電池特性の前熱処理温度依存性結果も合わせて載せた。ODT無添加素子の場合、太陽電池特性は熱処理温度の増加とともに発電効率(P_{max})が増加し、125°Cで最も効率が良かった。一方、ODT添加溶液で発電層を形成した素子(以下、ODT添加素子)は、前熱処理なしでもODTを添加しない125°Cで20分間熱処理した素子と同等まではいかないが、それに近い高い効率を示すことが分かった。さらに、太陽電池特性の前熱処



図(1)-26 1,8-オクタンジジオール(ODT)を添加した混合溶媒を用いて発電層を形成した有機薄膜太陽電池素子の電流-電圧特性に関する熱処理温度依存性。

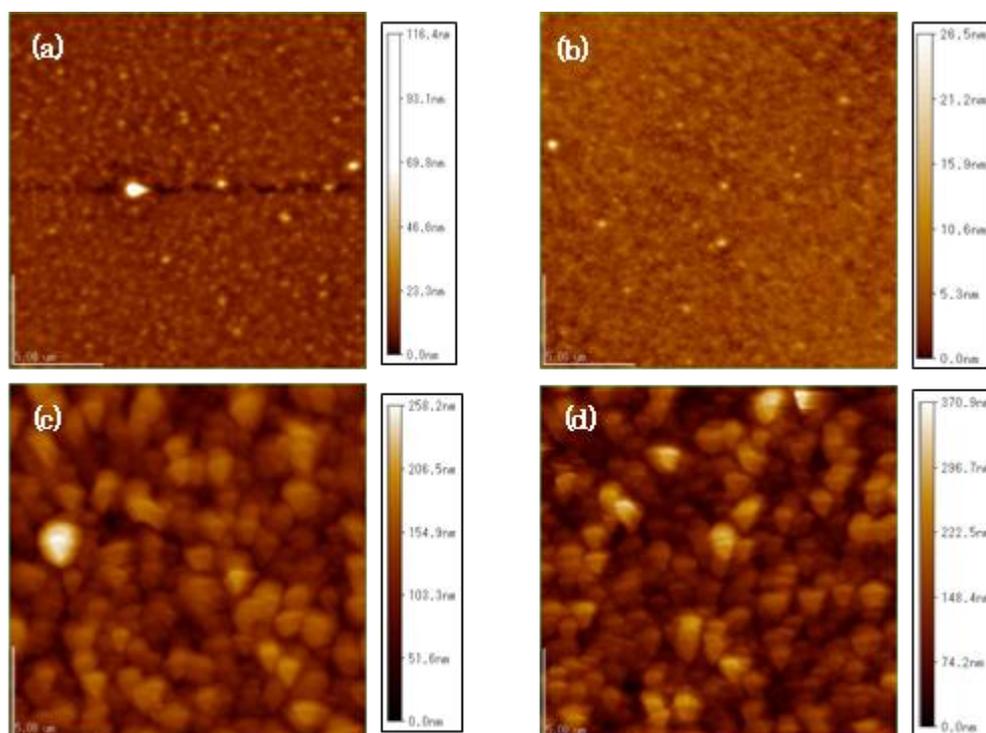


図(1)-27 ODT添加溶液から発電層形成した有機薄膜太陽電池素子の電流電圧特性から算出された特性パラメータに関する前熱処理温度依存性。(a)は最大発電効率、(b)は短絡電流密度、(c)開放電圧、(d)Fill Factor。赤線は ODT 添加太陽電池素子に関する特性、青線は ODT 無添加の標準的な逆型太陽電池素子の特性を示す。

理温度依存性に関して、ODT無添加素子とは異なりODT添加素子では熱処理温度の増大とともに発電効率が減少することが分かった。この効率低下の主要因は短絡電流の大幅な減少に起因する。

熱処理なしの場合にODT無添加素子と比較してODT添加素子の発電効率が良いこと、ODT添加素子で前熱処理温度の増大により短絡電流密度が減少した要因を探るために、TiO_x膜上に塗布したブレンド膜の表面をAFMで観察した。図(1)-28にODT添加素子と無添加素子に関するAFM表面観察結果(20 μm × 20 μm)を示す。図(1)-27(a)と(c)の前熱処理なしの場合の比較から、ODT添加素子の表面にはP3HTと考えられる1 μm以上の結晶性グレインから成り、ODT無添加素子の表面とは大きく異なる表面モルフォロジーをしていた。したがって、前熱処理なしの場合にODT添加素子の発電効率が良いのは良好な相分離構造による大きな短絡電流密度と、P3HTの結晶性の高さによるFill Factorが良くなっているためと推察される。さらに、ODT添加素子に関して、前熱処理温度増大による発電効率劣化要因を探るために、より微小な領域(1 μm × 1 μm)をAFMで表面観察した。この結果を図(1)-29に示す。この結晶性グレインの微細構造については、120°Cで加熱した素子の方が前熱処理なし素子よりも明瞭に観察された。120°Cで前熱処理した素子で観察された明瞭な微細構造はP3HTのラメラ板状結晶が積層した構造で、熱処理によりP3HT結晶グレイン

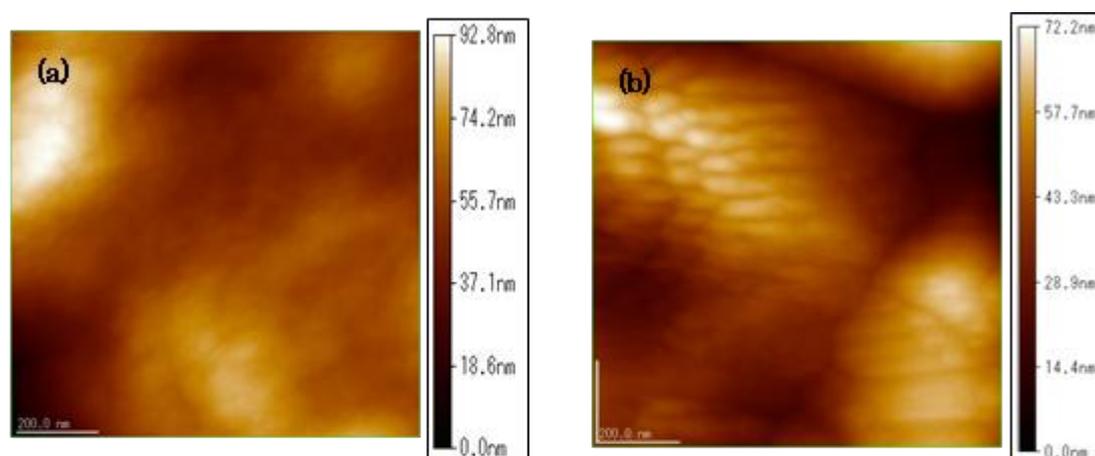
内に存在するPCBMが拡散してグレインから抜け出し、より高秩序な結晶が形成したものと考えられる。さらに、熱処理による膜表面と内部でのPCBMの拡散により、発電層の相分離状態が変化したと考えられる。したがって、ODT添加素子で観測された熱処理による短絡電流密度の減少は、好ましくない状態に相分離が進んだ結果、P3HTとPCBM界面の表面積が減少したことによるものと考えられる。



図(1)-28 有機薄膜太陽電池素子発電層の AFM 表面観察結果(20 μm \times 20 μm)。

(a)ODT 添加なし、前熱処理なし、(b)ODT 添加なし、120 $^{\circ}\text{C}$ 15 分前熱処理、

(c)ODT 添加、前熱処理なし、(d)ODT 添加、120 $^{\circ}\text{C}$ 15 分前熱処理



図(1)-29 ODT 添加素子の発電層の AFM 表面観察結果(1 μm \times 1 μm)

(a)前熱処理なし、(b)120 $^{\circ}\text{C}$ 15 分前熱処理

(4) 繊維化プロセス対応分散技術開発

1) 大気圧プラズマによるCNT繊維の表面処理

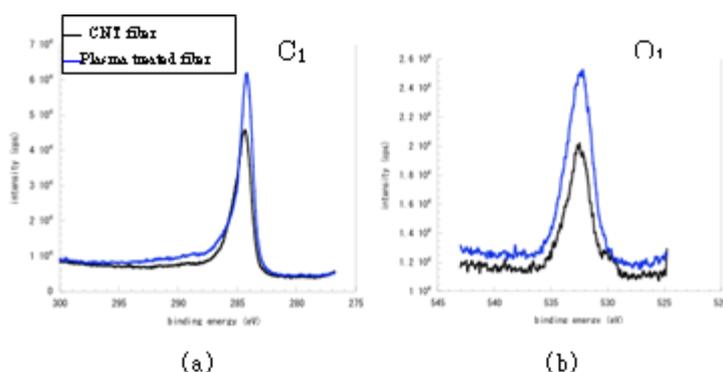
表(1)-4に、PPフィルムの接触角を示す。プラズマ処理により、接触角の大幅な減少が見られた。図(1)-30の写真からも表面ぬれ性が改善したことがわかる。

試料	接触(°)
(a)PP 未処理フィルム	93.0
(b)PP プラズマ処理フィルム	47.6



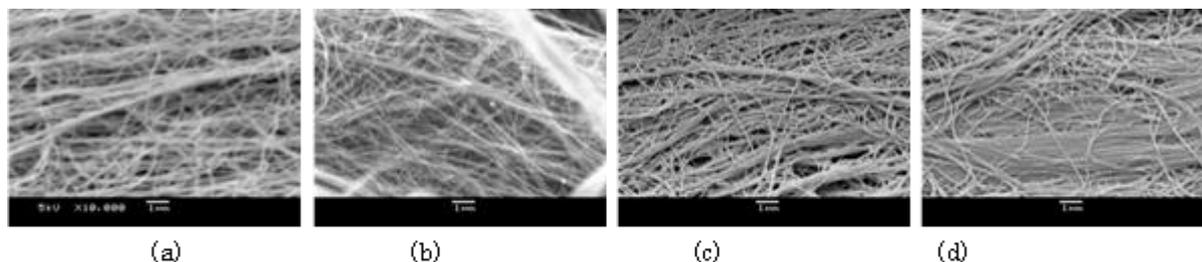
図(1)-30 PPフィルムの水ぬれ性
(a)未処理、(b)プラズマ処理

未処理とプラズマ処理のCNT繊維の C_{1s} および O_{1s} のXPSスペクトルを図(1)-31に示す。 C_{1s} スペクトルでは、プラズマ処理により、高エネルギー側の $CH_2O(287eV)$ 、 $COO(289eV)$ の結合の強度が増し、また、 O_{1s} スペクトルからは、プラズマ処理により酸素が付加したことがわかる。プラズマ処理の最適化については今後検討の余地がある。



図(1)-31 CNT繊維のXPSスペクトル:(a) C_{1s} 、(b) O_{1s}

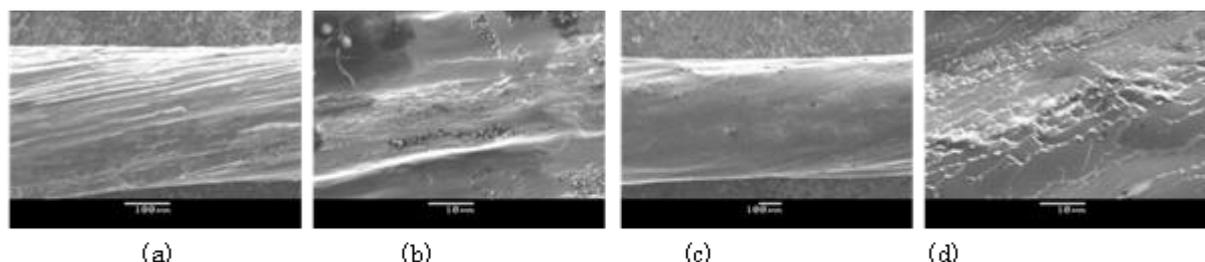
図(1)-32にCNT繊維のSEM観察の結果を示す。(a)は未処理、(b)はプラズマ処理後、(c)プラズマ処理後に導電層(PEDOT:PSS)を塗布したもの、(d)未処理繊維に導電層を塗布したものである。プラズマ処理によるCNTフィラメント表面の変化は認められない。プラズマ処理後に導電層を塗布したものでもフィラメント1本1本が鮮明で、均一に塗布されている。未処理のCNT繊維に塗布した場合と比較しても差は認められない。



図(1)-32 CNT繊維のSEM写真:(a)未処理、(b)プラズマ処理、(c)未処理繊維に導電層塗布、(d)プラズマ処理繊維に導電層塗布

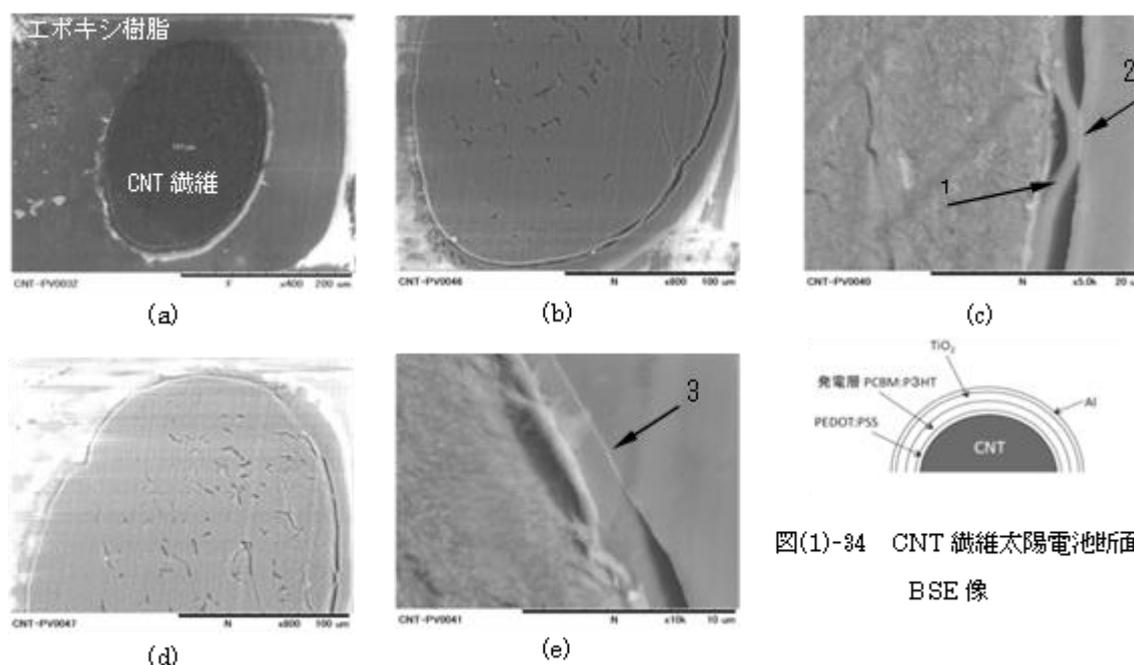
図(1)-33の(a)、(b)にプラズマ処理したCNT繊維を使用した繊維型太陽電池のSEM写真と、比較

のため、(c)、(d)にプラズマ処理していないCNT繊維を使用した太陽電池のSEM写真を示す。(a)ではCNT繊維の撚りが見えているほか、(b)では $1\mu\text{m}$ くらいの粒子や、さらに細かい粒子が集まっている平滑でない部分が見られる。それに比べ、プラズマ処理していないCNT繊維を使用した電池では表面に異物の付着は見られるが地の部分は平滑である。この試料は、引張試験に使用した後の試料を用いているため、(d)にみられる斜めの細かい傷は引張ったことによりできた亀裂と考えられる。CNT繊維のプラズマ処理による導電層の塗布性、太陽電池特性に与える効果についてはこれらの観察からは明確にはわからなかった。今後さらに検討する必要がある。



図(1)-33 CNT 繊維を用いた繊維型太陽電池の SEM 写真：(a)、(b)プラズマ処理した CNT 繊維を使用した繊維型太陽電池、(c)、(d)未処理 CNT 繊維を使用した繊維型太陽電池

2) CNT繊維太陽電池の断面の構造

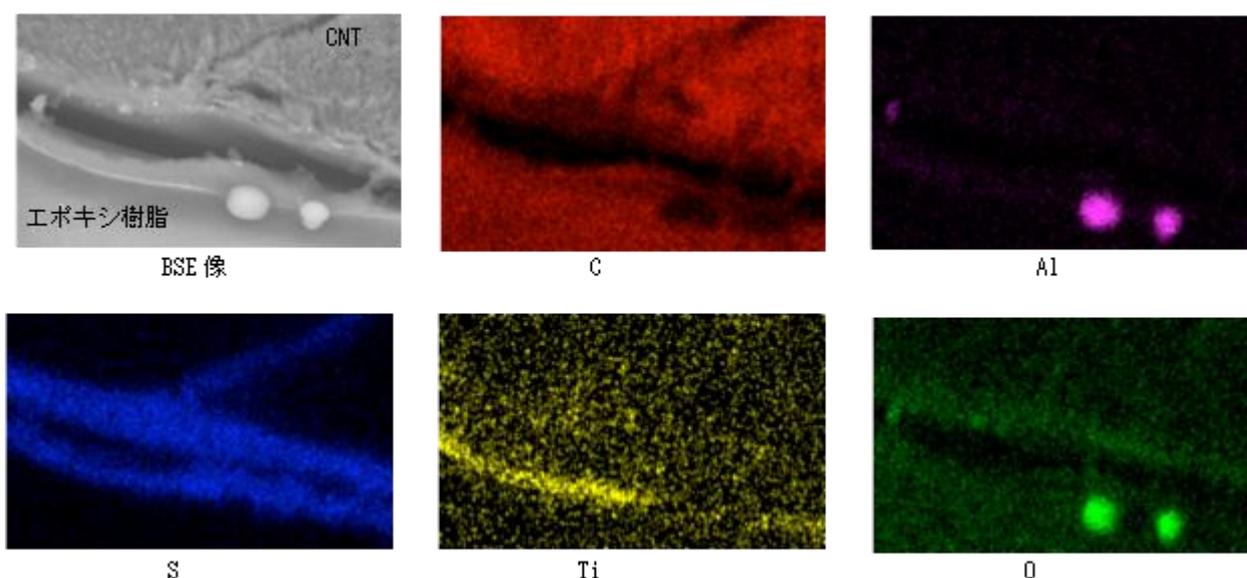


図(1)-34 CNT 繊維太陽電池断面の BSE 像

直径約 $200\mu\text{m}$ のCNT繊維太陽電池の断面のBSE像を図(1)-34に示す。写真下部のデータのFは加速電圧 5kV 、Nは加速電圧 15kV である。(a)は全体、下半分の拡大 (b)では、CNT繊維中はCNTフィラメントが密に詰まっていることがわかる。CNT繊維の外側にやや明るい薄い層があり、これが[PEDOT:PSS+発電層+ TiO_x 層]である。かなり均一な厚みとなっていて、CNT繊維に密着している部分が多いが、(c)では、[PEDOT:PSS+発電層+ TiO_x 層]がCNT繊維から剥離しているところ(矢印1)が見える。これらの層の厚さは、 $2\mu\text{m}$ くらいである。エポキシ樹脂との境界に明るい筋が見える(矢印2)。BSE像では重い元素ほど明るく見えることから、この白い筋は、 TiO_x 層であると考えられる。さらに、CNT繊維太陽電池の上半分の拡大が(d)であり、(e)ではその一部に TiO_x

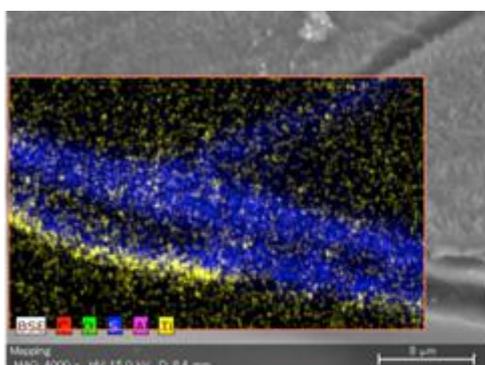
層（矢印3）とみられる明るい筋が確認された。

EDX(エネルギー分散型X線検出器)により、マッピングした結果を図(1)-35に示す。BSE像に亀裂が見えるが、それはCNT繊維と[PEDOT:PSS+発電層+TiO_x層]の間、あるいは、[PEDOT:PSS+発電層+TiO_x層]とエポキシ樹脂の間ではなく、[PEDOT:PSS+発電層]の中で生じている。このことは、Sの分布を見るとわかる。[PEDOT:PSS]と発電層はSを含むため、青く明るい部分が、[PEDOT:PSS+発電層]となる。CNT繊維の中に[PEDOT:PSS]が侵入していることがわかる。これらのことから、CNT繊維と[PEDOT:PSS]の間の接着性はかなり良好と考えられる。酸素の分布を見ると、亀裂の上側で酸素の濃度が高い。[PEDOT:PSS]に酸素が多いことから亀裂は[PEDOT:PSS]層と発電層の間の可能性がある。[PEDOT:PSS]層と発電層の間あるいは、発電層とTiO_xの間の接着性の改善が望まれるが、大気圧プラズマによる表面処理により効果が出る可能性があるので今後検討する。BSE像でエポキシ樹脂に接している明るい筋は、TiO_xであることが明らかになった。Alは電極として繊維の片側に蒸着したアルミが付着したものである。

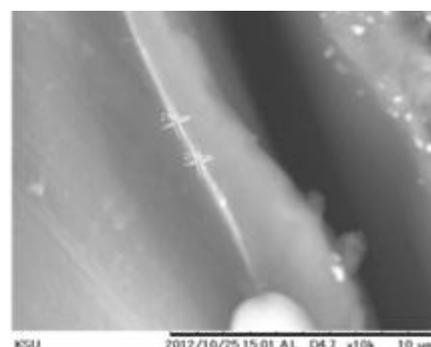


図(1)-35 CNT 繊維太陽電池断面の BSE 像と元素マッピング

図(1)-36にBSE像にSとTiの分布を重ねた写真を示す。TiのX線像からはTiO_x層の厚さは評価できないので、図(1)-37のBSE像の白い筋からTiO_x層の厚みを評価した結果、約200nmであることがわかった。



図(1)-36 CNT 繊維太陽電池断面の BSE 像と Ti、S のマッピング



図(1)-37 CNT 繊維太陽電池断面の BSE 像

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

レーザーTOF-MS法によりナノ粒子であるLi@C60およびPCBMの質量を計測することで、ナノ粒子中の不純物混入状態を評価できることを実験により実証し、さらに保管状況を系統的に変化させることによりナノ粒子の品質を管理する方法を確立した。

導電性AFMによるナノ粒子の分散状態を評価するマクロ的評価法を確立した。さらに、本研究で得られた結果より、発電層内でPCBMは100nm以上のサイズで分散しており、これはエキシトンの拡散長から考え得る理想的な分散サイズ(10-20nm)には程遠い。したがって、発電層の分散状態を理想的な状態にできれば、飛躍的に効率が向上し得るという有機薄膜太陽電池性能に関する今後の伸びしろの大きさを認識できた。

有機薄膜太陽電池の高効率化のための試みとして、製膜溶剤を変えることにより、有機発電層のモルフォロジーを制御することは大変有効である。しかしながら、製膜状態によっては、素子性能の耐久性に対して、大きく影響を与えることが分かった。すなわち、ナノ粒子分散技術のみならず、分散状態を保持する技術開発も同様に重要であるという知見が得られた。

本研究開始当時、逆型構造太陽電池素子に対して、初めてODT添加溶剤を使用したプロセスを適用し、逆型構造素子でも低温プロセスで良好な発電性能を得られることを示した。

直径200 μm のCNT繊維太陽電池の断面構造を明らかにした。CNT繊維の外側の導電層(PEDOT:PSS)/発電層/TiO_x層の合計の厚さは10~20 μm であり、TiO_x層の厚さは約200nmであった。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置

も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi, K. Takahashi: Org. Electron., 11, 1136-1140 (2010).
“Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer”
- 2) I. Sasajima, S. Uesaka, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Org. Electron., 12, 1, 113-118 (2011)
“Flexible inverted polymer solar cells containing an amorphous titanium oxide electron collection electrode”
- 3) T. Kuwabara, M. Kuzuba, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 10th International conference on Materials Chemistry (2011)
“Preparation of chemical bath deposited titanium oxide for its application in inverted bulk-heterojunction polymer solar cells”
- 4) T. Yamamoto, T. Ikai, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi and S. Kanoh: Macromolecules, 44, 17, 6659-6662 (2011)
“Synthesis and Characterization of Thieno[3,4-b]thiophene-Based Copolymers Bearing 4-Substituted Phenyl Ester Pendants: Facile Fine-Tuning of HOMO Energy Levels “
- 5) I. Sasajima, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011)
“Flexible inverted polymer solar cells with a sol-gel derived amorphous titanium oxide as an electron collection electrode”
- 6) M. Kuzuba, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011)
“Close relationship between the morphology of the photoactive layer and performance of inverted bulk heterojunction polymer solar cells”
- 7) Y. Matsuo, J. Hatano, T. Kuwabara and K. Takahashi: Appl. Phys. Lett., 100, 063303-1-3 (2012)
“Fullerene acceptor for improving open-circuit voltage in inverted organic photovoltaic devices without accompanying decrease in short-circuit current density”

(2) 口頭発表(学会等)

- 1) 相模寛之、表研次、大東弘二、笠間泰彦、古賀啓子：第58回高分子討論会(2009年9月17日)

- 「一軸延伸結晶化P(VDF-TrFE)/水酸化フラーレンブレンド膜の構造と物性」
- 2) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2009年2月）
 - 3) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2010年2月）
 - 4) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、メインシアター特別講演（2010年2月）
「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
 - 5) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、ミニシアター講演（2010年2月）
「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
 - 6) 葛葉光洋, 桑原貴之, 山口孝浩, 高橋光信：2010年 秋季 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010
「化学浴析出法により作製した酸化チタン薄膜を電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性」
 - 7) 笹島郁美, 桑原貴之, 山口孝浩, 高橋光信：2010年 秋季 第71回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010
「PET film基板を用いた逆型有機薄膜太陽電池の開発」

(3) 出願特許

- 1) 桑原貴之, 才田守彦, 表研次, 高橋光信：金沢大学, イdealスター；「ホールブロック層の製造方法、ホールブロック層、光電変換素子、有機薄膜太陽電池パネル、および発光装置」、特願2011-190743、2011年9月1日

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 平成23年度金沢大学-富山大学共同企画有機系太陽電池シンポジウム（2011年12月17日、金沢大学、観客50名）
- 2) 理工研究域サステナブルエネルギー研究センター（RSET）の公開シンポジウム（2012年2月10日、金沢市アートホール、観客200名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞（2009年2月20日、全国版、23面、日刊工業新聞社賞はイdealスター）
- 2) 日経産業新聞online（2009年4月3日、全国版、テクノサイエンス面、太陽電池にも新炭素物質ーナノテク展でイdealスターが紹介）
- 3) 半導体産業新聞（2009年4月29日、全国版、5面、フラーレン用いた有機太陽電池を開発）
- 4) 日経産業新聞（2010年2月18日、全国版、1面、糸状「編む」太陽電池）
- 5) 日経産業新聞（2010年4月6日、全国版、11面、イdealスターの糸状太陽電池に注目が集まった）
- 6) 石川テレビ（2011年4月6日、有機薄膜太陽電池部門について5分ほど紹介）
- 7) 北國新聞夕刊（2011年4月11日、地方紙、「舞台」有機薄膜太陽電池に期待）
- 8) 日本経済新聞（2011年4月19日、石川版、北陸「核心ーこの人に聞く」新エネルギー研究拠点設立 効率向上へ数値目標）

- 9) 石川テレビ スーパーニュース (2011年4月28日、有機薄膜太陽電池部門について5分ほど紹介)
- 10) 朝日新聞 (2011年6月22日、石川版、いしかわスクエア「金沢大学探訪」安く軽い太陽電池)
- 11) 北國新聞 (2011年8月8日、地方紙、塗る太陽電池実用化へ 金大と被災企業タッグ 東北に光あれ)
- 12) 富山新聞 (2011年8月8日、地方紙、塗る太陽電池実用化へ、1ページ)
- 13) 東京新聞 (2011年8月30日、ブロック紙、脱原発 議論素通り・・・市民ら「新エネルギー推進を」、1ページ)
- 14) 北國新聞 (2011年11月3日、地方紙、サステナブルエネルギーって何?)
- 15) 北陸中日新聞 (2012年1月1日、地方紙、里山里海のちから -社会として求めよう-)
- 16) 日刊工業新聞 (2012年2月6日、業界紙、有機薄膜太陽電池 倉元製が量産技術、1ページ)
- 17) NHK金沢 かがのとイブニング (2012年2月8日、「“極薄”の太陽電池」5分ほど紹介)
- 18) NHKニュース おはよう日本 (2012年2月14日、「太陽電池」5分ほど紹介)

(6) その他

受賞歴

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー展ナノテク大賞日刊工業新聞社賞 (2009年2月)

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない

(2) 繊維化技術開発

株式会社イデアルスター

静岡大学

九州産業大学

<研究協力者>

静岡大学

表 研次

大泉春菜・横尾邦義・大東弘二・山本恵・
小野吉弘

三村秀典・根尾陽一郎

古賀啓子

井上 翼

平成21～24年度累計予算額：27,016千円（うち24年度：5,651千円）

予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

[要旨]

感光層自体を繊維化した高分子材料で構成する方法としてエレクトロスピンングを選択し、装置開発および代表的な高分子半導体のナノファイバー化に成功した。エレクトロスピンングでは、材料注入用シリンジの金属注射針と対抗するコレクタに高電圧を印加しながら、供給量を厳密に制御しつつ材料を押し出す。押し出された材料がテイラーコーンを形成し、コレクタにナノファイバー不織布を堆積させる。コレクタとして、3000rpmで回転するドラムを使用することで配向制御された不織布の作製に成功した。

繊維型太陽電池を構成する芯線としてカーボンナノチューブを繊維化するためには、高密度に高速成長したカーボンナノチューブの束が必要である。本研究で従来の2ステップを1ステップにする事で100マイクロメートル/分という超成長を実現した。成長したカーボンナノチューブ束のマットは $3 \times 10^9 / \text{cm}^2$ の高密度垂直配向を示す。さらに成長したカーボンナノチューブ束の一端を持ち引き延ばすことでカーボンナノチューブが絡まり合いながら連続的に引き出されることが明らかとなった。連続引き出しにはカーボンナノチューブ束の長さは2mm程度が最適であった。以上の様に、紡績に必要なカーボンナノチューブ成長方法を開発し、安定した紡績条件を決定した。

カーボンナノチューブ束から引き出したカーボンナノチューブを繊維状に加工しその機械的強度及び電気特性について評価した結果、機械的強度0.75GPa、有抵抗率 $8 \times 10^{-4} \Omega$ 4抵と良好な値である事がわかった。更に熱電子放射を行いリチャードソンダッシュマンの熱電子放射とのフィッティングにより、仕事関数は4.66eVと見積った。

[キーワード]

カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブ繊維、ナノファイバー、エレクトロスピンング、リチャードソン・ダッシュマン、スーパーグロース

1. はじめに

ファイバー形状のデバイスは、大規模エレクトロニクス、センシング、熱電発電、そして照明での使用に魅力的である。ファイバーの大きさと繊維技術の組み合わせにより、ファイバーベースの太陽電池は、費用対効果が高く拡張性のあるエネルギーハーベストとなり得る。ファイバー形状を利用することで、平面型の太陽電池に無い利点を得ることができる。ファイバー化により、軽量化、小型化や、ファイバー径を小さくしていくとその比表面積を飛躍的に増大させることができる等の利点がある。また、ファイバーと繊維技術の組み合わせにより、「編む」といったこれまでの太陽電池にはなかった概念も発現させることができると期待される。そのため、ファイバー形状を利用した太陽電池の作製を目指した。また繊維型太陽電池を想定した場合、芯線に同心円状に被覆を繰り返す場合には、繊維形成後に布状への加工が必要となる。本サブテーマでは感光層自体を繊維状の不織布で構成することで、布への加工を不要とし、感光層自体が基板となり、また容易に大面積化出来ると考えた。この方法としてエレクトロスピンニングを選択した。エレクトロスピンニングでは線径が1マイクロメートル以下のナノファイバーが形成可能であり、表面積が著しく増大する。この表面積の増大は太陽光発電を想定した場合には非常に有利に作用する事が考えられる。

繊維型太陽電池の重要な構成材料として、高い機械的強度を有し、低抵抗な芯線材料が必須である。求められる性能としては、太陽光発電の効率を阻害しないために低抵抗であり、かつ繊維で形成される太陽光発電デバイスの優位性を確保するためにフレキシブル性に優れ、また繰り返し畳んだり広げたりする使用に耐えられるだけの機械的強度に富んだ電極繊維である必要があると考えられた。これを芯線とし同軸上の電子輸送層、感光層、ホール輸送層、透明電極を形成し繊維型太陽電池が作製される。また太陽電池が形成された繊維は布状に加工される事で大面積化を目指す。カーボンナノチューブは炭素SP²混成軌道により構成され化学的に安定であり、機械的にもアルミニウムの半分の質量で、鋼鉄の20倍の強度をもちヤング率は1TPa、また引張強度は10GPaと言われており用途の仕様を満足する物性を有している。また熱伝導度はダイヤモンドを超える高い値6000W/m・Kであり、デバイスが高熱になり変換効率が劣化する問題が生じた際にヒートシンクとして優れた冷却パスと成り得る。以上のカーボンナノチューブの物性から、中心電極の形成材料として我々はカーボンナノチューブを選択した。しかし従来の成長方法では上記の用途を満足する形状は不可能であったため、新たに超成長法としてChloride Mediated Chemical Vapor Deposition(CVD)法を開発した。これにより“紡績可能”“超高速成長”の用途を達成するカーボンナノチューブの形成が初めて可能となる。さらに作製可能となったカーボンナノチューブファイバーの力学・電気特性の評価を行う。また太陽光発電の設計に必要な仕事関数の測定を熱電子放射と理論式のフィッティングにより算出する。

本サブテーマは、以下の3つのサブサブテーマで構成されている。

- (1) 導電性高分子繊維化実験
- (2) 導電性高分子繊維の力学・電機物性評価
- (3) 繊維化プロセス開発

2. 研究開発目的

- (1) 導電性高分子繊維化実験

半導体性を示す有機高分子を用いてナノファイバー不織布を作製することを目的とした。材料として導電性高分子の中でも分子量が比較的大きく、感光性に優れたP3HT及びMEH-PPVを選択した。これら材料を用いて、安定して線径のばらつきの少ないナノファイバー形成を目的に研究を行った。

(2) 導電性高分子繊維の力学・電機物性評価

カーボンナノチューブで形成される繊維型太陽電池の芯線の力学・電気特性評価を目的とする。機械的な強度及び抵抗率を正確に評価し、仕事関数を求める。

(3) 繊維化プロセス開発

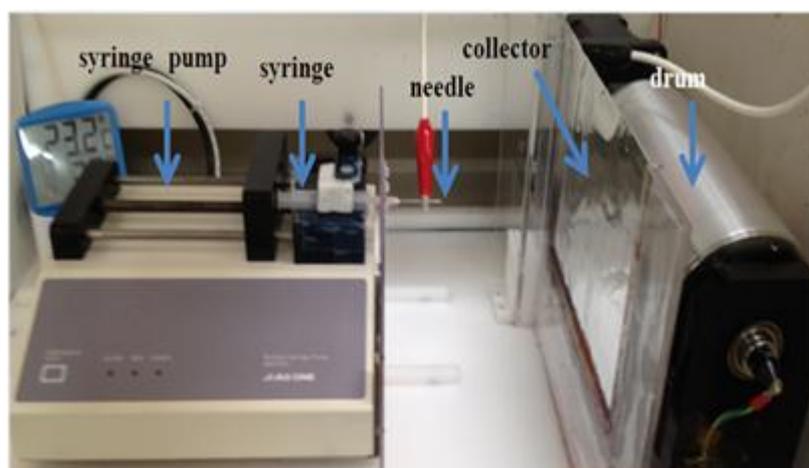
繊維型太陽電池の芯線を作製するためカーボンナノチューブで形成される繊維の形成を目的とする。このためには紡績可能なカーボンナノチューブが必要不可欠となる。本項では紡績可能な高密度、高配向、数ミリにわたる高速成長の実現を目指した。

3. 研究開発方法

(1) 導電性高分子繊維化実験

本項では、ナノファイバー形成のための手法としてエレクトロスピンングを選択した。その基本的な装置構成を図(2)-1に示す。恒温恒湿の環境下で形成は行われる。紡糸用ポリマー溶液貯蔵部と押し出し機を兼ねたシリンジ、通常注射針で代用できるノズル、溶液に高電圧を印加できる高電圧電源、ファイバーを捕集するための対向電極からなる。

高電圧下でノズルから溶液をスプレーすると、その帯電液滴が溶媒を蒸発させて液滴の電荷密度を増加させる。この時、電荷の反発力が次第に大きくなり反発力が表面張力を超えた時、液滴の分裂が起こる。高粘度液体や高分子を含んだ溶液では、この分裂が繊維形状を維持したまま起こる。これがエレクトロスピンングである。また、溶液の粘度が更に高くなると、今度はポリマーの凝縮力のために、それがほとんど分岐することなくターゲットに到達する。そして、イオン風による対流やナノファイバー自身の揺らぎによって、それは螺旋をかきながらターゲット電極に到達する。

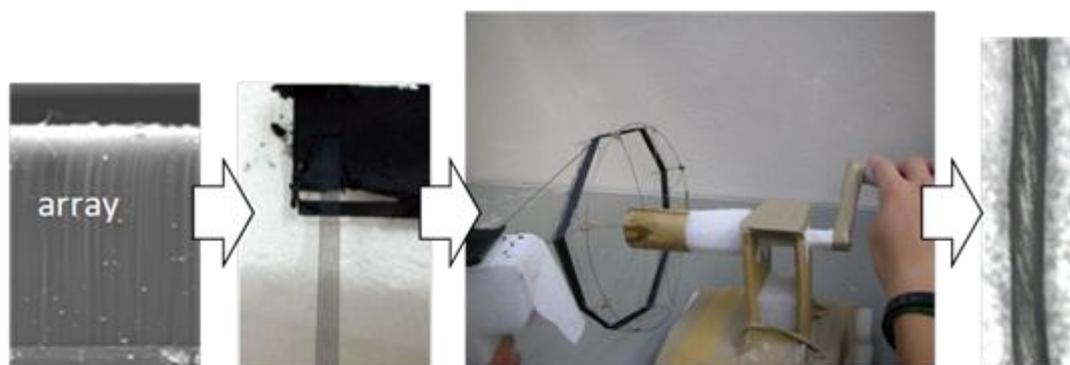


図(2)-1 開発したエレクトロスピンング装置

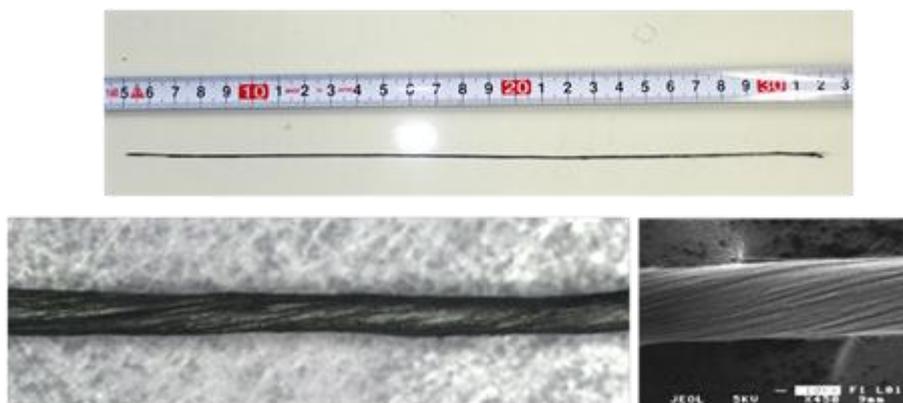
エレクトロスピンニング法においては、試料条件（分子量や溶液濃度、表面張力、導電率、分子構造など）と紡糸条件（極板間距離や印加電圧、湿度・雰囲気ガスなどの紡糸環境、試料の吐出量、ニードル径）といった多くのパラメータが複雑に関連している。以下に最適形成条件にて作製されたナノファイバーについて示す。

（２）導電性高分子繊維の力学・電機物性評価

開発したのはChloride Mediated Chemical Vapor Deposition (CVD)法で初めて得られた長尺カーボンナノチューブから材料を引き抜き紡績する手法について図(2)-2に示す。一端を引き出されたカーボンナノチューブは絡まり合いながら連続的に引き出す事が可能となる。引き出され巻き取られたカーボンナノチューブはよられ繊維状に加工した（図(2)-3）。この作製されたナノファイバーを用いてその力学、電気特性及び物性について評価を実施した。



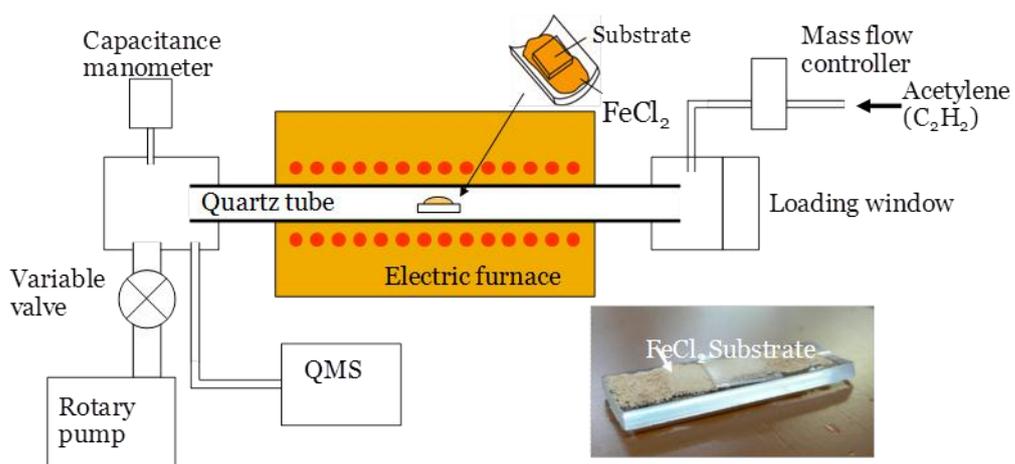
図(2)-2 カーボンナノチューブファイバーの作製手順



図(2)-3 実際に作製されたカーボンナノチューブファイバー

（３）繊維化プロセス開発

本サブテーマで開発したのはChloride Mediated Chemical Vapor Deposition(CVD)法である。従来の2ステップ成長を1ステップにて行い超成長を実現するための方法である。図(2)-4に成長装置の概略図を示す。触媒となる塩化鉄を成長基板（石英）と同一炉の中に配置することで、触媒が常に供給され超成長が実現された。

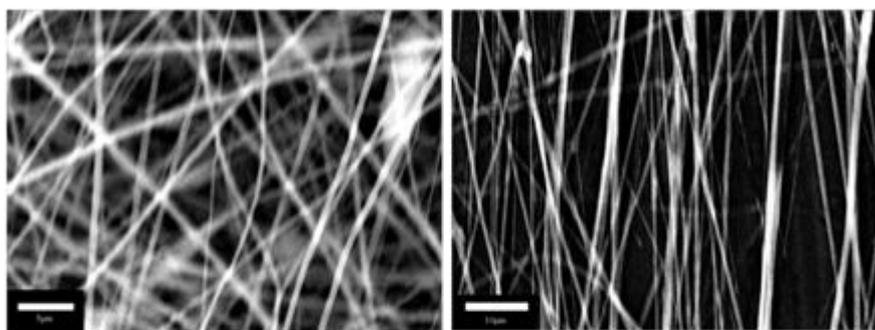


図(2)-4 今回開発したChloride Mediated Chemical Vapor Deposition (CVD)装置

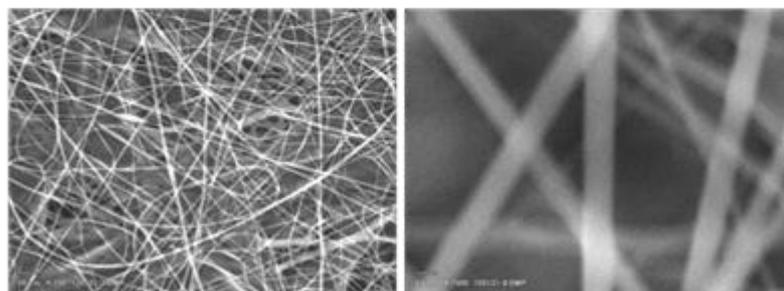
4. 結果及び考察

(1) 導電性高分子繊維化実験

ナノファイバー形成用として半導体有機高分子材料としてP3HT、MEH-PPVを用い、溶媒の種類、濃度、注射針の径、印加電圧、コレクタ間距離を最適化して以下のナノファイバーを形成することに成功した。この中で、別種の有機高分子を添加することで著しく均一性が向上する事が分かった。以下の結果にて、線径のばらつきの少ない、ビーズ（欠陥）の含まれないナノファイバー形成に成功した例を示す。



図(2)-5 PEO3wt%添加したMEH-PPVナノファイバー



図(2)-6 P3HTナノファイバー，30%PCL配合

MEH-PPV

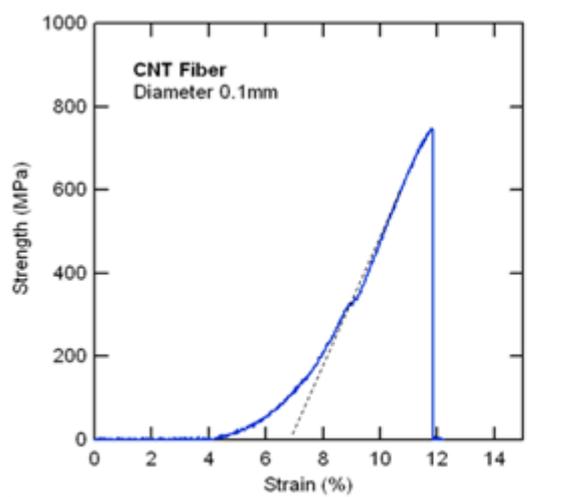
最適な形状が実現出来た条件は、溶媒としてクロロホルム、注射針径を18G、添加材としてPEOを3wt%混入されたMEH-PPVを用いて、濃度0.4wt%にてナノファイバーを形成した結果を図(2)-5に示す。右図はドラムコレクタを3000rpmで回転させたものである。1方向に配向した不織布が形成出来ていることがわかる。

P3HT

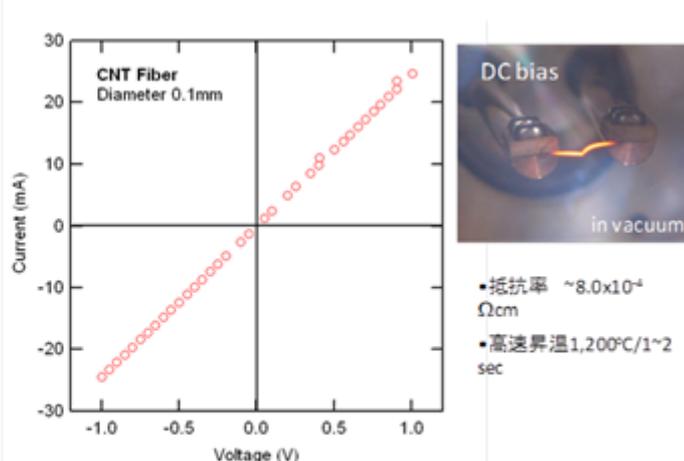
P3HT:PCL=70:30の材料を濃度4wt%でクロロホルムに溶解した材料を用いて得られたナノファイバーを図(2)-6に示す。この結果より均一なP3HTナノファイバーが形成可能である事がわかる。

(2) 導電性高分子繊維の力学・電機物性評価

引張試験機にて機械強度を、燃焼を避ける為真空層内で電流－電圧特性の評価を行った。この結果を図(2)-7及び図(2)-8に示す。この結果から0.75GPaの強度を有し、 $8 \times 10^{-4} \Omega$ 程度の抵抗率であることが明らかとなった。



図(2)-7 引張試験結果

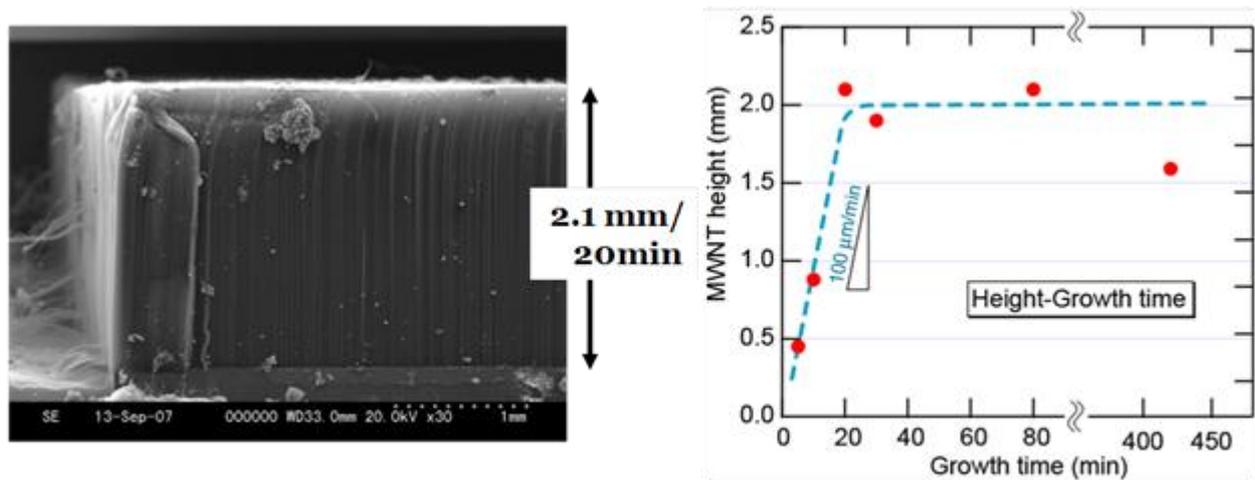


図(2)-8 真空層内で行った I-V 測定

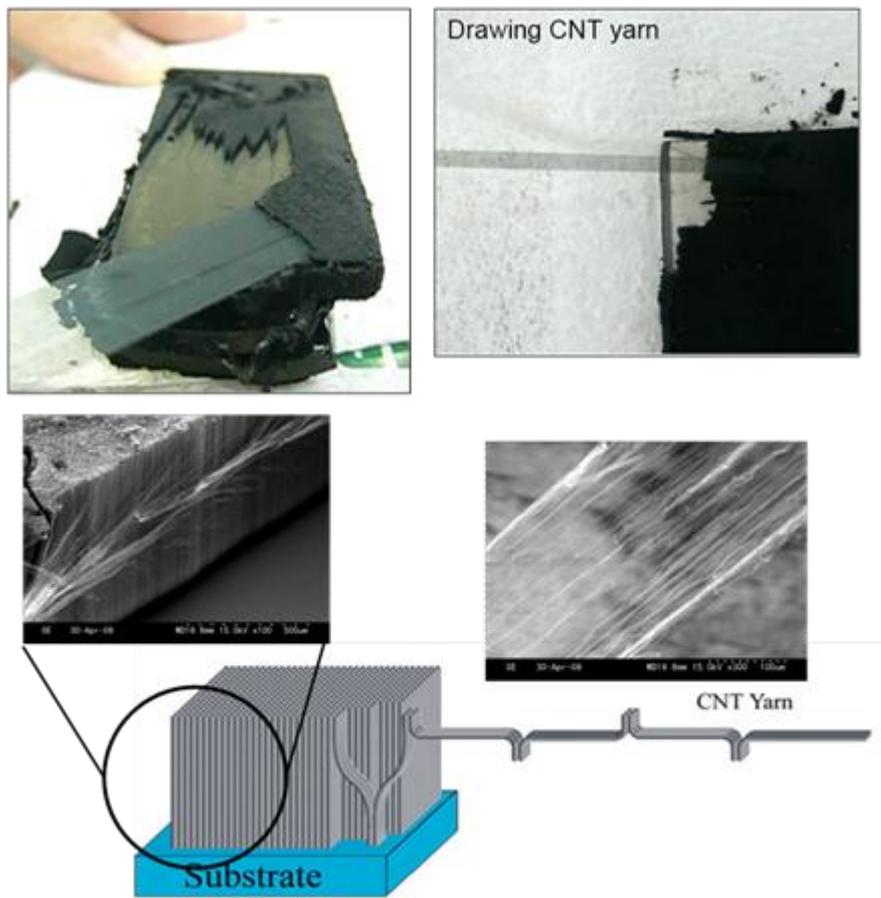
(3) 繊維化プロセス開発

この手法により得られたカーボンナノチューブの走査型電子線顕微鏡写真とその成長速度について評価した結果を図(2)-9に示す。これから高密度に超成長したカーボンナノチューブが配向して成長している事がわかる。また100マイクロメートル/分の高速成長が実現されている。

この様に高密度に垂直配向したカーボンナノチューブが成長可能となると目的としていた紡績が実現出来る。図(2)-10に成長したカーボンナノチューブマットから引き出される様子を示す。連続的にカーボンナノチューブの繊維が引き出されそれを紡績する事で初めてカーボンナノチューブファイバーが形成可能となった。



図(2)-9 成長したカーボンナノチューブ SEM 写真と成長速度評価結果



図(2)-10 超成長した長尺カーボンナノチューブマットから繊維が引き出される様子

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

これまでに感光層をナノファイバー化して基板の不要な有機太陽電池の開発は例を見ない。ナノファイバーの最大のメリットである表面積効果を生かしたデバイスが初めて可能になった。

カーボンナノチューブを紡績する基礎技術の確立に成功した。これにより太陽電池の芯線のみならずカーボンナノチューブが本来持つ強固な機械的強度を有する繊維の実現の可能性が出てきた。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ1にすでに記載済みであるが、以下再録する。本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべきことは無い

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

なし

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2009年2月）
- 2) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2010年2月）
- 3) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：メインシアター特別講演（2010年2月）「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 4) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：ミニシアター講演（2010年2月）「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 5) 表研次：第1回有機薄膜太陽電池部門公開シンポジウム：講演（2011年1月）「有機薄膜太陽電池の環境分野への貢献について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞（2009年2月20日、全国版、23面、日刊工業新聞社賞はイデアルスター）
- 2) 日経産業新聞online（2009年4月3日、全国版、テクノサイエンス面、太陽電池にも新炭素物質—ナノテク展でイデアルスターが紹介）
- 3) 半導体産業新聞（2009年4月29日、全国版、5面、フラーレン用いた有機太陽電池を開発）
- 4) 日経産業新聞（2010年2月18日、全国版、1面、糸状「編む」太陽電池）
- 5) 日経産業新聞（2010年4月6日、全国版、11面、イデアルスターの糸状太陽電池に注目が集まった）
- 6) 日本経済新聞（2010年10月11日、全国版、11面、イデアルスター糸状太陽電池を開発）

(6) その他

受賞歴

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー展ナノテク大賞日刊工業新聞社賞（2009年2月、下図参照）



ナノテク大賞日刊工業新聞社賞 賞状

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない

(3) 太陽電池の製作

株式会社イデアルスター

金沢大学

<研究協力者>

金沢大学

株式会社倉元製作所

表 研次

相模寛之・大泉春菜・才田守彦・斎田 隆・

横尾邦義・大東弘二・山本恵彦・小野吉弘

高橋光信・桑原貴之

前田勝浩・井改知幸

奥寺文吾

平成21～24年度累計予算額：41,777千円（うち24年度：8,637千円）

予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

【要旨】 本研究では、繊維型有機薄膜太陽電池の実用化のための重要な要素である、素子の安定的な作り込み、電気の長距離移動に伴う電力損失の解決、高効率化の3項目について平面型太陽電池を用いて検討した。この平面型太陽電池は金沢大学高橋研究室が開発した世界でもトップレベルの耐久性を有する“逆型有機薄膜太陽電池”を基本仕様としている。本研究により、先ず、電子捕集層の新規製膜方法を開発することで、安定且つ比較的低温で太陽電池が作製可能となった。次に、基板内で素子をモジュール化することで大面積化を行っても電力損失が少ない太陽電池を作製できることを実証した。最後に電子ドナー材料及びアクセプター材料を複数検討して、高効率化のための材料合成の設計指針を得、最終的には小面積サイズ（有効面積:0.5cm²）で効率6%近くの太陽電池を作製することができた。また、大面積化した20cm□（□は正方形を表す記号“角-カク”、20cm□は一辺20cmの正方形）太陽電池においてはGlass基板上では効率4%、PET基板上では3%程度のものを作製することが可能となり、どちらの基板においても発電層の塗布方法を改良することで効率5%が見込めるようになった。

【キーワード】 逆型有機薄膜太陽電池、安定性、大面積化、フレキシブル化、高効率化

1. はじめに

有機薄膜太陽電池を繊維化するためには、素子の安定的な作り込みや柔軟性の確保、電気の長距離移動に伴う電力損失の解決が重要な要素となる。その他、太陽電池を高効率化することも実用化の上では非常に重要な要素技術である。本研究開発ではこれら有機薄膜太陽電池の繊維化に必要な不可欠となる要素技術を平面型の基板を用いて検討した。本サブテーマは以下の3つのサブサブテーマで構成されている。

- (1) 平面型太陽電池の作製プロセスの安定化
- (2) 長距離電極構造太陽電池の製作
- (3) 高効率大面積太陽電池の製作試作

2. 研究開発目的

平面型太陽電池の作製プロセスの安定化としては、安定化のキーとなる電子捕集層の作製プロセスを検討した。電子捕集層としては酸化チタンと酸化亜鉛に注目し、大気中作製かつ比較的低温プロセスで製膜可能なn型半導体電子捕集層の作製と素子性能評価を行った。次に、長距離の電荷移動が起こる大面積化を行っても、発電電力ロスが少なくなるような素子パターンの構築を目指し、1基板内で素子を複数直列に繋げてモジュール化した大面積太陽電池を作製し、その特性を評価した。その後、太陽電池の高効率化を目指して、各種電子ドナー材料及びアクセプター材料を検討した。最後にこれらの技術を融合して20cm²基板上に高効率となる大面積太陽電池の製作試作を行った。尚、本研究開発で検討した平面型の太陽電池は、全て金沢大学高橋研究室で開発した世界でもトップレベルの耐久性を有する“逆型有機薄膜太陽電池”を基本ベースとしている。

3. 研究開発方法

(1) 平面型太陽電池プロセスの安定化

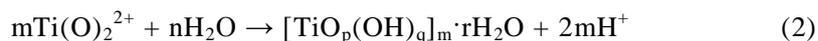
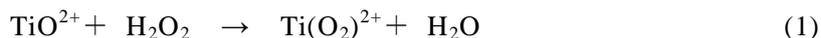
本研究開発に用いた太陽電池は金沢大学高橋研究室で開発された高耐久性を有する逆型有機薄膜太陽電池を基本仕様としている。ここで、逆型有機薄膜太陽電池において、発電層内で生成した電子を効率よく電極へ輸送するためには、n型半導体電子捕集層の挿入が必要不可欠である。このn型半導体膜を作製するための一般的な手法として、ゾルゲル法などによる高温焼成が行われているが、この操作は繊維上では過酷であり、より温和な環境でn型半導体膜を作製することが重要である。本研究では、酸化チタンと酸化亜鉛に注目し、大気中作製かつ比較的低温プロセスで製膜可能なn型半導体電子捕集層の作製と素子性能評価を行った。

1) 化学浴析出アモルファス酸化チタン (CBD-TiO_x) 電極の作製

アモルファス酸化チタンTiO_x作製のための化学浴は、強酸性のオキソ硫酸チタン(IV) (TiOSO₄) 水溶液に過酸化水素水 (H₂O₂) を加えて調製し、それぞれの濃度が0.03 mol/dm³になるようにした。この水溶液を入れた容器に清浄なITOガラスを立てかけて浸漬させ、オイルバスを用いて化学浴の液温が80℃になるようにゆっくりと加熱した。図(3)-1は、加温に伴う化学浴の目視による経時変化の様子である。数分後に白濁し始めた時点を0分と定義し、ある一定時間ITOガラスを浸漬することで、一定膜厚のTiO_x薄膜がITO上に製膜された。この水溶液中において、反応式(1)および(2)で示される化学反応が進行しているものと推測している。

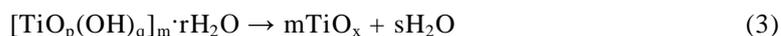


図(3)-1 化学浴を 80℃に加熱した時の目視での経時変化の様子



ここで、 m , n , p , q , r および後述の s と x は不明の数値である。

このITOガラス表面に析出した $[\text{TiO}_p(\text{OH})_q]_m \cdot r\text{H}_2\text{O}$ を 150°C で1時間、ホットプレート上で加熱処理することにより反応式(3)で示される脱水反応が進行し、アモルファス酸化チタン層がITOガラスの表面上に形成される。



上記のように、アモルファス酸化チタン前駆体は、大気中に置いた水溶液からの析出反応によって製膜される。すなわち、このCBD-TiO_xの製膜操作は大気中で行うことが可能である。

2) ゼルゲル酸化チタン (ゼルゲル TiO_x) 電極の作製

一般に、ゼルゲルTiO_x膜作製に用いるTiO_x前駆体溶液は、チタン(IV)イソプロポキシドなどの金属アルコキシドをチタン源としている。このチタン(IV)イソプロポキシドは、湿気に曝した時容易に加水分解を受ける性質を有している。したがって、このような性質を有するチタン(IV)イソプロポキシドを含むゼルゲルTiO_x前駆体溶液も、湿気に対して敏感に反応して加水分解を起こす。また、この反応の進行の程度に応じて、加水分解化学種のクラスターサイズが異なっているものと推定され、結果としてゼルゲルTiO_x膜の膜質が安定しないという欠点が生じやすい。そこでゼルゲルTiO_x前駆体溶液中のTi化学種のクラスターサイズをある程度一定に揃える目的で、Tiイオンに対する錯化剤を加えることが一般的に知られている。この場合、製膜過程においてはこの錯化剤の除去がキーププロセスの一つとなる。最終的には、PETのような比較的熱耐性の低い材料を電極 (ITO) 下地基板とすることを目指しているため、従来良く使用されている錯化剤であるアセチルアセトン(b.p. 140°C)よりも低沸点のジエチルアミン (DEA, b.p. 55°C) を用いて前駆体溶液を調製した。以下にその調製方法とゼルゲルTiO_x電極の作製方法を記す。なお、これらの操作は全て窒素ガス充填のグローブボックス内で行った。まず、ゼルゲルTiO_x前駆体溶液の調製方法を記す。2-メトキシエタノール中にチタン(IV)イソプロポキシドをゆっくり加えてから十分に攪拌し、その後、DEAを加えて更に十分攪拌した。そして最終的に、チタン(IV)イソプロポキシド濃度を 0.5 mol/dm^3 、TiとDEAのモル比を1:2となるようにした。このゼルゲル前駆体溶液を数日間室温で熟成した後、原液の一部を取って2-プロパノールで適当に希釈した溶液をITO基板上にスピコートした。その後、 100°C で乾燥加熱処理することによってゼルゲルTiO_x膜を製膜した。

3) ゼルゲル酸化亜鉛 (ゼルゲル ZnO) 電極の作製

新規ゼルゲル酸化亜鉛膜の開発を行った。この新規作製プロセスとして、2-メトキシエタノールとアセチルアセトン(AA)の混合溶媒に亜鉛アセチルアセトナートを溶解させた新規ZnO前駆体溶液を基板上に滴下し、 1000 rpm で30秒間スピコートした後、 250°C で1時間加熱することでガラス基板上に、 100°C で1時間加熱することでPET基板上にそれぞれZnO薄膜を製膜した。詳細については、サブテーマ6の「繊維型太陽電池製作」の中に示す。

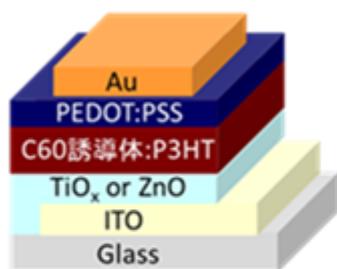
4) 各種電子捕集層を用いた逆型素子の作製と性能評価

上記した3つの方法によって、ITO-ガラス or ITO-PET基板上に各種電子捕集層を製膜した。次

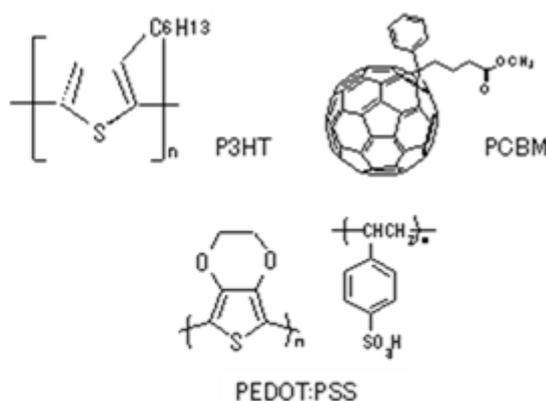
に、有機発電層をPCBMとP3HTを溶解したブレンド溶液から、また正孔輸送層であるPEDOT:PSSをその水分散溶液から、それぞれスピコート法により製膜した。ここまでの製膜操作はゾルゲルTiO_x膜を用いたものは全て窒素ガス充填のグローブボックス内で行い、その他の電子捕集電極を有するものは全て大気中で行った。最後に、裏面正孔捕集電極としてAu電極を真空蒸着することにより、

ITO/TiO_x or ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au

となる太陽電池を作製した。その構造概略図を図(3)-2に示す。有効素子面積は1.0cm²である。さらに、PCBM:P3HTブレンド膜中における効率的な光電荷分離を促進するためのマイクロ相分離を達成させる工程として、150℃のホットプレート上で、大気中の未封止素子に5分間の加熱処理を施した。素子作製に用いた有機材料を図(3)-3に示す。こうして得られた素子をAM1.5G(78 or 100 mW/cm²)の擬似太陽光を照射して、その電流電圧曲線計測により電池性能を評価した。



図(3)-2 ITO/TiO_x or ZnO/PCBM:P3HT
/PEDOT:PSS/Au型素子の構造



図(3)-3 用いた有機材料

(2) 長距離電極構造太陽電池の製作

有機薄膜太陽電池の大面积化を行う際は、高い抵抗を有する透明電極（ITO電極）内での電力損失を防ぐために、基板内に素子をいくつも配列したモジュール化が必要となる。本研究では、ガラス基板及びPET基板上について素子をモジュール化した太陽電池を作製し評価を行った。作製した大面积太陽電池は逆型構造で、ブレンド層にはPCBMとP3HTを使用している。ただし、Glass基板を用いた太陽電池の電子捕集層には化学浴析出法で成膜したCBD-TiO_x膜、PET基板上のものにはゾルゲル法で成膜したTiO_x膜を使用している。これはPET-ITO上に化学浴析出法でTiO_x膜を成膜しようとするると溶液の強酸性によりITO膜が溶融してしまうためである。

1) 20cm²Glass-ITO 基板上への大面积太陽電池の作製

20cm²Glass-ITO基板上に素子パターンの異なる3つの有機薄膜太陽電池を作製し、特性を評価した。素子構造は全て

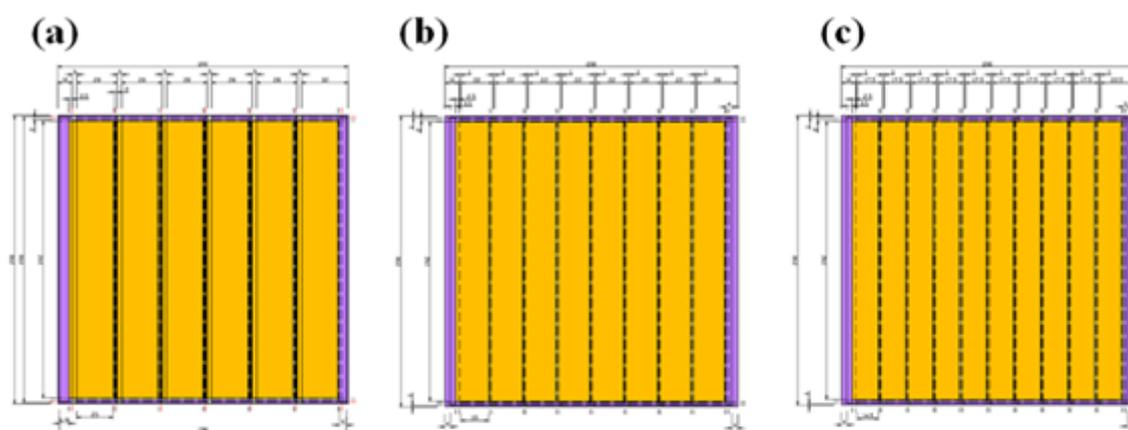
20cm²Glass/ITO/CBD-TiO_x/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au

となっている。太陽電池の各層は、TiO_x膜は化学浴析出法、ブレンド層はバーコート、PEDOT:PSS層はギャップコート、Au電極は真空蒸着により成膜した。Au電極以外は大気下で製膜した。これらの太陽電池はそれぞれ基板内の素子数が異なり、6素子、8素子、10素子が電氣的に直列に接続

する仕様となっている。作製した3つの20cm□太陽電池の仕様を表(3)-1に、概略図を図(3)-4に示す。この表と図から、素子数が多くなる程、1つの素子においてはITO上を流れる電気の距離が短くなることわかる。こうして得られた素子に平均 20 mW/cm^2 のメタルハライドランプを照射して、その電流電圧曲線計測により電池性能を比較した。

表(3)-1 作製した 20cm□太陽電池の仕様

素子数	単素子の ITO 幅 [cm]	単素子面積 [cm^2]	全有効面積 [cm^2]
6	2.80	48.0	288.0
8	1.90	36.5	291.8
10	1.45	27.8	278.4

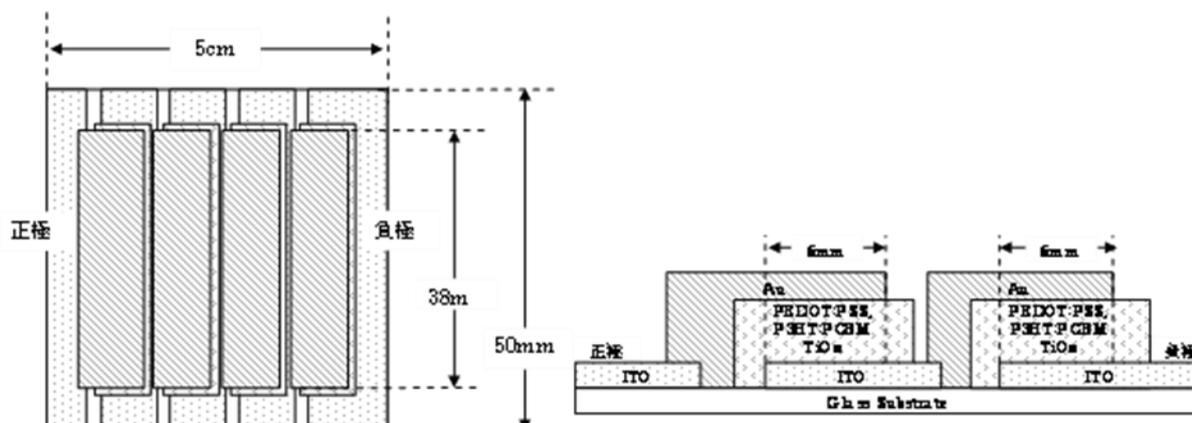


図(3)-4 検討した 20 cm□太陽電池の概略図

(a)6 素子パターン、 (b)8 素子パターン、 (c)10 素子パターン

2) 5 cm□Glass-ITO or PET-ITO 基板上への大面積太陽電池の作製試作

図(3)-5に示すようなパターンの5cm□太陽電池を作製し、特性を評価した。基板にはガラス-ITO



図(3)-5 モジュール逆型素子を真上から見た模式図(左図)と、その断面の一部(右図)
 $2.28\text{ cm}^2 (= 6\text{ mm} \times 38\text{ mm})$ サイズ素子を 4 個直列配置した。全有効発電面積: 9.12 cm^2

とPET-ITOを使用している。素子構造は

5cm²Glass or PET/ITO/ゾルゲルTiO_x/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au/Barrier-Film

となっている。Au電極以外の各層はスピコートにより塗布製膜した。Au電極は真空蒸着で製膜している。こうして得られた素子をAM1.5G(100mW/cm²)の擬似太陽光を照射して、その電流電圧曲線計測により電池性能を評価した。

(3) 高効率大面積太陽電池の製作試作

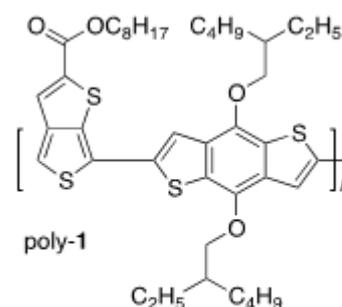
有機薄膜太陽電池を高効率化する方法としては、主に以下の2つがある。

- ・発電層に用いる電子ドナー材料のHOMO準位を深くする、またはアクセプター材料のLUMO準位を浅くすることで開放電圧 (V_{oc}) を増加させる。
- ・光を吸収する有機半導体 (主に電子ドナー材料) のバンドギャップを狭くして、光電流密度 (J_{sc}) を増加させる。

本研究ではこれら電子ドナー材料とアクセプター材料について検討して有機薄膜太陽電池の高効率化を目指し、最終的に大面積基板上への高効率太陽電池の製作試作を行った。

1) 新規共役高分子の合成とそれを用いた太陽電池の作製

チエノチオフェン(thieno[3,4-*b*]thiophene, TT)を主鎖に有する π 共役高分子は、キノイド構造の安定化効果により光吸収領域が800 nm程度まで長波長化することが知られている。最近、TTとベンゾジチオフェン(benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiophene, BDT)の交互共重合体である図(3)-6に示したpoly-1を電子ドナーに用いた有機薄膜太陽電池で、光電変換効率5%以上が報告されている。また、TT環上に電子吸引性のフルオロ基を導入すると、ポリマーのHOMO準位が深くなりそれによって開放電圧(V_{oc})が増加することで変換効率がさらに向上することも見出されている。



図(3)-6 poly-1の構造

以上の背景を踏まえ、TTをビルディングブロックとした電子ドナー材料のさらなる高性能化を目指して、(1) 様々なフェニルエステル基を導入した新規チエノチオフェン系 π 共役高分子を合成し、フェニル基上の置換基がポリマーの光学的性質に及ぼす影響について詳細に検討を行った。また、(2) 側鎖に π 共役ユニットとしてピチオフェンを導入した“広帯域の光を吸収可能な新規 π 共役高分子”の合成についても検討を行った。さらに、(3) BDTユニットに導入するアルコキシ鎖のキラリティーを制御することで、優れた有機半導体特性を有する高分子材料の開発を試みた。(4) BDTユニットをジチエノシロールユニットに置換した光安定性の高い新規 π 共役高分子の合成についても検討を行った。

この高効率化を目指して開発した新規共役高分子とPCBMとのブレンド膜(PCBM:polymer膜)を用いて、太陽電池を作製し発電層モルフォロジーと電池性能の相関について検討した。太陽電池は全てITOガラス基板上に逆型構造となるように作製し、電子捕集層にはCBD-TiO_xを用いた。Au電極以外の製膜操作は全て大気中で行った。素子構造は

ITO/CBD-TiO_x(膜厚30nm)/ PCBM:polymer(50-300nm)/PEDOT:PSS(60nm)/Au

であり、有効素子面積は1.0cm²である。こうして得られた素子をAM1.5G(100mW/cm²)擬似太陽光

を照射して、その電流電圧曲線計測により電池性能を評価した。発電層の表面形状は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価した。

2) 56 π 系フラーレン誘導体を用いた太陽電池の作製

有機発電層のドナー材料であるP3HTと、高効率化を目指して開発した56 π 系C60フラーレン誘導体アクセプターとのブレンド膜(C60誘導体:P3HT膜)を用いて、発電層モルフォロジーと電池性能の相関を検討した。新規C60誘導体として、図(3)-7に示される56 π 系フラーレンICBAを用いた。



図(3)-7 56 π 系C60フラーレン誘導体の構造式

太陽電池は全てITOガラス基板上に逆型構造となるように作製し、電子捕集層にはCBD-TiO_xまたはゾルゲルZnOを用いた。Au電極以外の製膜操作は全て大気中で行っている。素子構造は

ITO/CBD-TiO_x or ゾルゲルZnO (30-60nm)/ICBA : P3HT(200nm)/PEDOT:PSS(100nm)/Auであり、有効素子面積は1.0cm²である。こうして得られた素子をAM1.5G(100mW/cm²) 擬似太陽光を照射して、その電流電圧曲線計測により電池性能を評価した。発電層の表面形状は、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて評価した。

3) DEEP-HOMOを有するPV-D4610を用いた太陽電池の作製と大面積太陽電池の製作試作

ドナー材料としてP3HTよりも深いHOMO準位を有するMERCK社のPV-D4610を用いて太陽電池を作製した。深いHOMO準位を有するためこのドナー材料を用いることで高いVocが得られると予測される。電子捕集層にはCBD-TiO_xを、アクセプター材料にはPCBMを用いた。ここでは先ず小面積(有効面積約0.5cm²)で太陽電池を作製し、実際に高効率となるかを評価した。この際、ブレンド層とPEDOT:PSS層はスピコートにより、Au電極は真空蒸着により製膜した。その後、20cm \square Glass基板を用いた大面積太陽電池の製作試作を行った。この時、ブレンド層はバーコート、PEDOT:PSS層はギャップコート、Au電極は真空蒸着により製膜した。どのサイズにおいても、太陽電池構造は

Glass/ITO/CBD-TiO_x/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au

であり、逆型構造となっている。特性評価のための光源には100 mW/cm²の太陽光もしくはAM1.5Gの擬似太陽光を使用した。

この評価後、20cm \square ITO-PET基板上にもPV-D4610を用いた太陽電池を製作試作した。電子捕集層にはゾルゲルZnOを用い、ギャップコートにより製膜した。また、ブレンド層はバーコート、PEDOT:PSS層はギャップコート、Au電極は真空蒸着で製膜した。構造は

20cm \square PET/ITO/ZnO/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au

である。特性評価のための光源には平均照度20 mW/cm²のメタルハライドランプを用いて、効率を予測した。

4. 結果及び考察

(1) 平面型太陽電池プロセスの安定化

各種電子捕集層を有する太陽電池の評価結果を以下にまとめる。全て有効面積は 1cm^2 の未封止素子で大気下にて評価した。

1) CBD-TiO_xを電子捕集層とした逆型素子の作製と性能評価

ITO/TiO_x(膜厚 30nm)/PCBM:P3HT (250nm)/PEDOT:PSS(60nm)/Au 型素子の太陽電池性能を表(3)-2にまとめた。性能評価のための光源には AM1.5G、 100mW/cm^2 の擬似太陽光を用いた。非常に再現良く素子を作製できることも確認している。

表(3)-2 CBD-TiO_xを電子捕集層とした逆型素子の性能*

$J_{sc} / \text{mAcm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	再現性
6.63	0.58	0.59	2.27	◎

*シート抵抗 $10\Omega/\text{sq}$ の ITO ガラス使用、

J_{sc} : 短絡光電流, V_{oc} : 開放光電圧, FF : フィルファクター, PCE : エネルギー変換効率

2) ゴルゲル TiO_xを電子捕集層とした逆型素子の作製と性能評価

表(3)-3に、 100°C 乾燥加熱処理で作製したゴルゲルTiO_x膜を電子捕集層として用いた ITO/TiO_x(膜厚60~100nm)/PCBM:P3HT(250nm)/PEDOT:PSS (60nm) /Au型素子の性能をまとめた。性能評価のための光源にはAM1.5G、 100mW/cm^2 の擬似太陽光を用いた。ゴルゲルTiO_x膜の加熱処理温度が 100°C と低温であるにもかかわらず、CBD-TiO_x素子に匹敵した性能を示した。

表(3)-3 ゴルゲル TiO_xを電子捕集層とした逆型素子の性能

ITO 基板	$J_{sc} / \text{mAcm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
ガラス-IT ($10\Omega/\text{sq}$)	7.52	0.57	0.53	2.28
PET-ITO ($40\Omega/\text{sq}$)	7.20	0.56	0.43	1.74

TiO_x膜の製膜に対して、大気中で作業できるという観点からは、ソルゲル法よりも化学浴析出法が優れている。しかし、我々のここでの目標はPETなどを電極下地基板としたフレキシブル素子の開発であるため、これらの製膜法がPET-ITOに適用できるかどうか問題となる。実際に化学浴析出法によってTiO_x製膜を試みたが、化学浴液性が強酸性であるために比較的結晶化度の低いPET上のITOが溶解してしまい、化学浴析出法を適用することができなかった。もう一つの製膜法である我々が工夫を加えたソルゲル法では、TiO_x膜作製のための加熱処理温度を 100°C とかなり低く抑えることに成功したため、耐熱性の小さなPETなどを電極下地基板として用いることを可能にした。表(3)-3に、PET-ITO基板にゴルゲル法を適用して作製した素子の太陽電池性能を示した。我々が用いたPET-ITOのシート抵抗は、 $40\Omega/\text{sq}$ と比較的大きい。また、本逆型素子は、太陽電池性能を活性化させるために、太陽光に含まれる僅かな紫外線の照射が必須であるという特徴を有している。それにも関わらず、PET-ITOの紫外線透過率はITOガラスよりもかなり悪い。これらのことを反映して、PET-ITO を用いた素子のPCEが1.74%程度に留まり、ITOガラスを用いた素子(PCE = 2.28%)よりもかなり低い。しかしながら、太陽電池として十分機能することが実証できたものと考えている。

3) ゴルゲル ZnO を電子捕集層とした逆型素子の作製と性能評価

新規ゴルゲルZnO膜を用いた素子の電池特性を、表(3)-4に示す。性能評価のための光源にはAM1.5G、78 mW/cm²の擬似太陽光を用いた。新規ゴルゲルZnO膜を用いた素子はガラス基板で3.29%、PET基板で2.76%のPCEが得られ、再現性も非常に良かった。詳細については、サブテーマ6の「繊維型太陽電池製作」の中に示す。

表(3)-4 新規ゴルゲル ZnO を用いた素子の電池特性

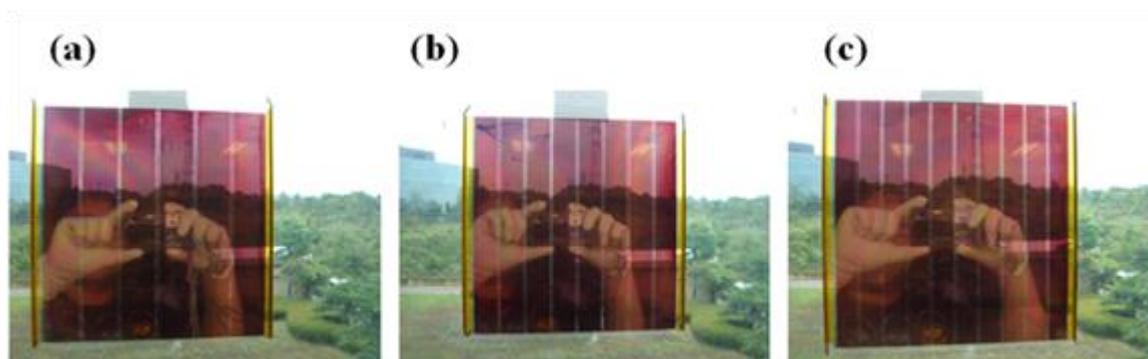
基板	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	再現性
ガラス	8.10	0.55	0.58	3.29	◎
PET	7.33	0.55	0.55	2.76	◎

(2) 長距離電極構造太陽電池の製作

本研究開発で行った長距離電極構造を有する各大面積太陽電池の作製とその評価結果について以下にまとめる。

1) 20 cm² Glass-ITO 基板上への大面積太陽電池の作製

作製した3つのパターンの20cm²有機薄膜太陽電池の外観を図(3)-8に示す。



図(3)-8 作製した 20cm²太陽電池

表(3)-5に作製した各太陽電池の特性をまとめる。ここで本計測には光源として平均照度20 mW/cm²のメタルハライドランプを使用した。従って、実際に太陽電池の評価に用いられるAM1.5G、100 mW/cm²の擬似太陽光と比較すると、その光のスペクトルや強度が異なるため、ここで示した効率が必ずしも実際の効率とはならない。ここではあくまで各太陽電池の比較を行うことを目的としている。

表(3)-5 作製した太陽電池の各パラメータ*

素子数	I_{sc} / mA	V_{oc} / V	FF	PCE / %
6	90.0	3.50	0.55	2.92
8	68.6	4.64	0.58	3.06
10	54.2	5.92	0.66	3.67

*照度 20 mW/cm²のメタルハライドランプ照射時

I_{sc} は素子数の少ないものほど高くなっているが、これは単素子面積が大きいためである。これは I_{sc} が単素子面積に比例するためであり、実際に単素子面積と I_{sc} はほぼ比例の関係となっている。

V_{oc} の差は直列接続素子数の違いに由来する。即ち、素子の直列接続数に比例して V_{oc} は増加する。P3HT:PCBM系太陽電池においては、単素子の場合 V_{oc} は約0.6 Vである。結果をみると、6素子パターンでは単素子の6倍、8素子では8倍、10素子では10倍程度の V_{oc} となっている。従って、 I_{sc} と V_{oc} に関しては予想通りの結果であり、全ての太陽電池で同質の膜ができていることが示唆されている。今回、特に重要な結果はFFの差である。FFは素子数が多いものほど高くなっているが、これは単素子あたりのITO幅が狭くなったことによる。即ち、単素子単位で見るとITO上を流れる電気の距離が短くなるため、抵抗を有するITO電極自身での電力損失が少ないことを意味する。本計測は照度が 20 mW/cm^2 であるが、より照度が高い場合は電流量が多くなるため、ITO電極での電力損失が大きくなり、より顕著にFFの差が出てくると推測される。効率は素子数が多いものほど高いが、上述した通りこれはFFが高くなったためである。

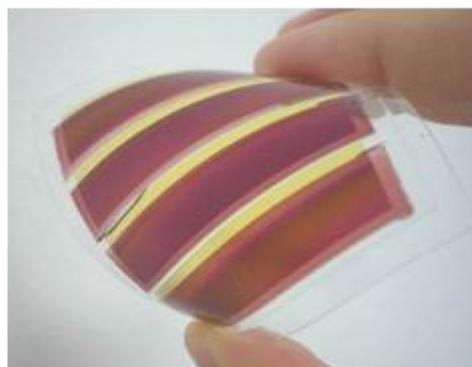
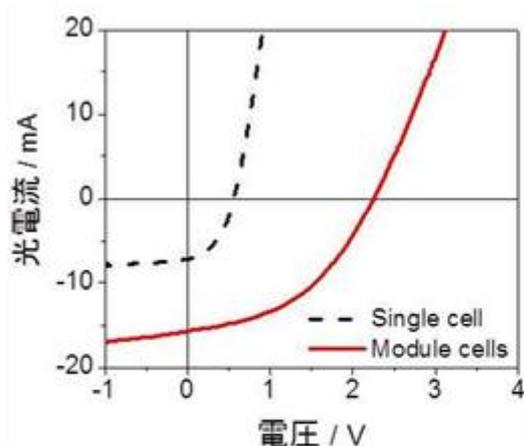
以上のことより、有機薄膜太陽電池の大面積化には、単素子あたりのITO幅を狭くするようなパターン化（素子数を増やす）が重要となる。しかしながら、ITO幅をさらに狭くすることは1基板内の素子数を増やすことになり、デッドスペースの増加を伴う。その結果、発電量の低下（効率の低下ではない）に繋がる。発電量とのバランスを取って、パターン化を決定する必要がある。

2) 5 cm² Glass-ITO or PET-ITO 基板上への大面積太陽電池の作製

上記したとおり、1基板の中でITO幅を狭くして素子をモジュール化することで電力損失の少ない大面積太陽電池が作製できることを確認した。そこで、5cm²サイズのGlass-ITO及びPET-ITO基板上に素子をモジュール化した太陽電池を作製し、その特性を評価した。作製した各種太陽電池の特性を表(3)-6に示す。光源にはAM1.5G、 100 mW/cm^2 の擬似太陽光を用いた。

表(3)-6 ゾルゲル TiO_2 を電子捕集層とした大面積化逆型素子の性能

ITOの下地基板・素子形態（シート抵抗）	有効面積 / cm^2	J_{sc} / mA	V_{oc} / V	FF	PCE / %
ガラス (10 Ω /sq.)・単セル	1.0	7.52	0.57	0.53	2.28
ガラス (10 Ω /sq.) モジュール	9.12	14.99	2.29	0.57	2.14
PET (40 Ω /sq.)・単セル	1.0	7.20	0.56	0.43	1.74
PET (40 Ω /sq.)・モジュール	9.12	15.72	2.25	0.44	1.72



図(3)-9 PET-ITO基板を用いた逆型素子のI-V特性（左図）とモジュール素子写真
 黒破線：有効面積 1 cm^2 の単セル、赤実線：有効面積 9.12 cm^2 のモジュール素子
 光源：擬似太陽光 AM1.5G（光強度 100 mW/cm^2 ）

この表よりガラス基板上でも、PET基板上でも素子のモジュール化を行うことで大面積となっても特性が低下していないことがわかる。従って、このようなモジュール構造が大面積化に有効であることが実証できた。図(3)-9に、PET-ITO（シート抵抗40 Ω/sq、PET膜厚100μm）を電極基板として用いた単セルとモジュール素子の光照射時のI-V特性、及び、モジュール素子の写真を示す。このモジュール素子に大気中で擬似太陽光AM1.5G（光強度100 mW/cm²）を連続照射して太陽電池性能を評価したところ、100時間後でも初期に示した最高性能の83%を維持しており、比較的高い耐久性を示した。

(3) 高効率大面積太陽電池製作試作

有機薄膜太陽電池の高効率化を目指して行った各種実験結果を以下にまとめる。また、最後に高効率大面積太陽電池の製作試作の結果も示す。

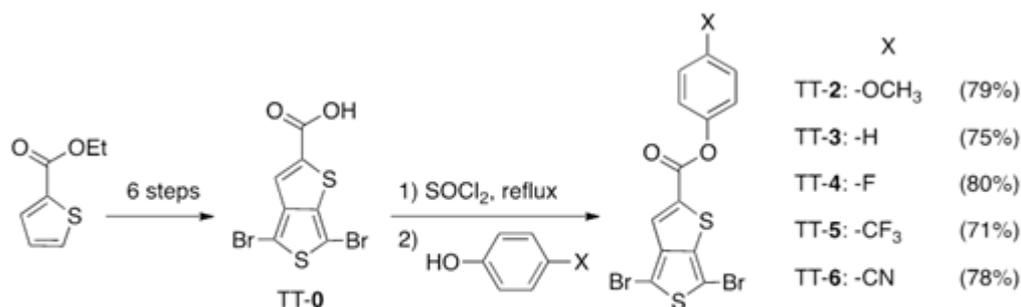
1) 新規共役高分子の合成とそれを用いた太陽電池の作製

今回合成した新規共役高分子の合成結果とそれを用いた太陽電池の試作結果を以下に示す。

a. 新規共役高分子の合成

i 様々なフェニルエステル基を持つ新規チエノチオフェン系ローバンドギャップポリマーの合成

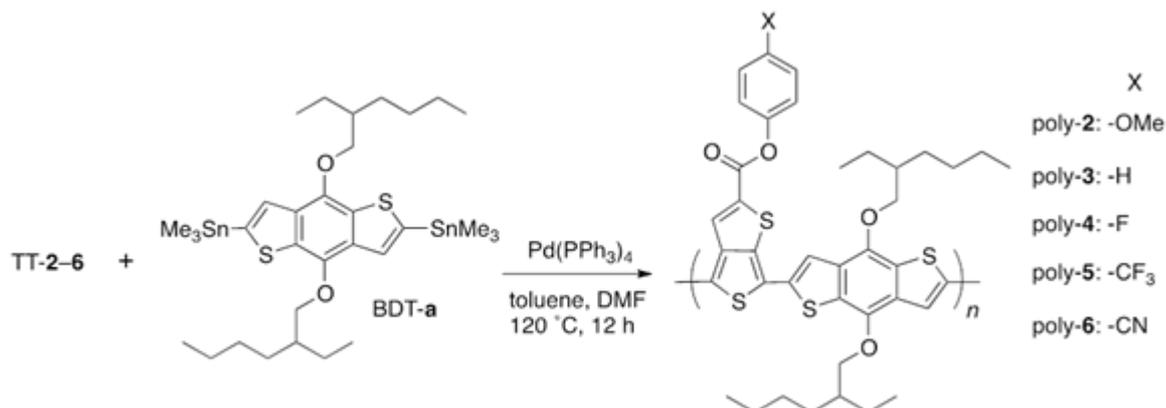
図(3)-10に、今回合成したTTモノマーの合成スキームの概略を示す。芳香環形成を伴う6段階の反応を行うことにより、カルボキシル基を導入したチエノチオフェン誘導体TT-0を合成した。得られたTT-0を塩化チオニルとの反応により酸塩化物に変換し、単離することなく4-メトキシフェノール、フェノール、4-フルオロフェノール、4-トリフルオロメチルフェノール及び4-シアノフェノールと反応させることにより、それぞれTT-2（79%）、TT-3（75%）、TT-4（80%）、TT-5（71%）、TT-6（78%）を高収率で合成することができた。



図(3)-10 チエノチオフェンモノマー(TT-2-6)の合成

Pd触媒を用いて、TT-2-6とベンゾジチオフェン誘導体の2,6-ビス(トリメチルスズ)体(BDT-a)とのクロスカップリング(Stilleカップリング)を利用した重合反応を行い、新規ポリマー(poly-2-6)を合成した(図(3)-11)。また比較のために、オクチルエステル基を有する既報のpoly-1の合成も行った。重合の結果を表(3)-7にまとめる。いずれの重合反応においても、高収率で比較的高分子量のポリマーが得られた。Poly-2-4は、クロロホルム、テトラヒドロフラン、クロロベンゼンなどの有機溶媒に対して良好な溶解性を示した。一方、トリフルオロメチル基およびシアノ基を導

入した poly-5 や poly-6 の溶解性は低く、特に poly-6 に関しては、クロロホルムやテトラヒドロフランなどの一般的な有機溶媒には不溶であった。



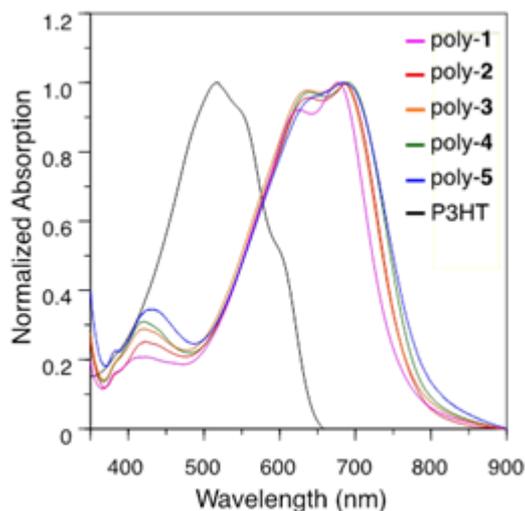
図(3)-11 Stille カップリングによるチエノチオフェン含有ポリマー(poly-2-6)の合成

表(3)-7 Poly-1-6 の重合結果と化学的性質

polymer	yield ^a (%)	M_w^b (10^4)	M_w/M_n^b	T_{d5}^c (°C)	E_g^d (eV)	HOMO ^e (eV)	LUMO ^f (eV)
poly-1	93	12	2.9	317	1.62	-5.01	-3.39
poly-2	>99	3.8	2.0	333	1.60	-5.05	-3.45
poly-3	98	3.3	1.9	326	1.60	-5.03	-3.43
poly-4	97	6.5	2.6	328	1.57	-5.13	-3.56
poly-5	>99	26	9.2	316	1.56	-5.45	-3.89
poly-6 ^g	>99	n.d.	n.d.	325	n.d.	-5.33	n.d.

^aMethanol insoluble part. ^bDetermined by SEC (eluent: THF, PSt standard). ^cNot determined due to insolubility in common organic solvents. ^dThe 5% weight-loss temperatures with a heating rate of 10°C/min in N₂. ^eCalculated from the absorption band edge of the polymer films, $E_g = 1240/\lambda_{onset}$. ^fMeasured by photoelectron spectroscopy in air. ^gCalculated from LUMO = E_g + HOMO. ^gInsoluble in common organic solvents.

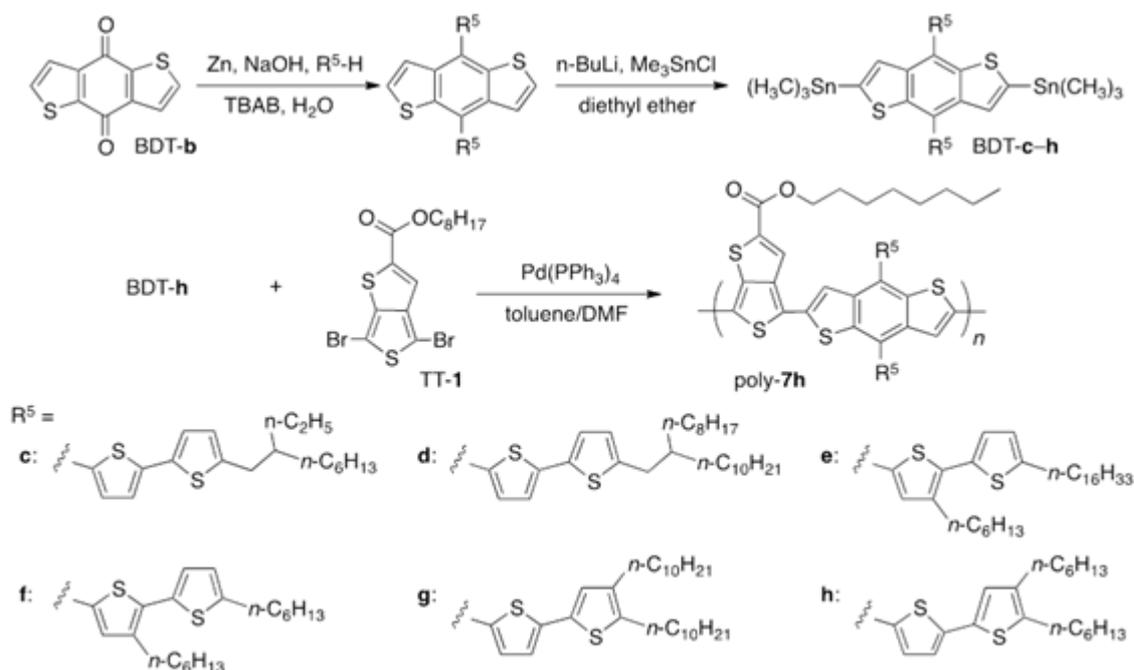
熱重量分析 (TGA) により、ポリマーの熱的安定性を調べたところ、poly-2-6の5%重量減少温度 (T_{d5}) は、いずれも310 °C以上であった (表(3)-7)。P3HT ($T_{d5} = 430$ °C)と比較して T_{d5} 値は低いものの、poly-2-6は有機薄膜太陽電池の有機発電層に用いる材料として十分な熱安定性を有していると考えられる。次に、薄膜状態での吸収スペクトル測定を行ったところ、poly-2-6は、P3HTよりも長波長領域の光を吸収することが可能であり、太陽光スペクトルとの整合性がより高くなることが分かった。また側鎖にオクチルエステル基を有するpoly-1よりもフェニルエステル基を有するpoly-2-5の方が強い深色効果を示しただけでなく、poly-1よりも吸収ピークがブロードとなることから、より広範囲の波長の光を効率的に吸収できることが明らかになった(図(3)-12)。また、大気中光電子分光法を用いて測定したpoly-2-6のHOMO準位は、それぞれ-5.05, -5.03, -5.13 -5.45, -5.33 eVであった (表(3)-7)。フェニル基上に強い電子吸引性基を有するpoly-5やpoly-6がpoly-2-4よりも深いHOMO準位を示したことから、置換基Xの電子的影響がフェニルエステル基を介して主鎖に伝搬し、ポリマーの分子軌道レベルの制御に効果的に働くことが明らかとなった。



図(3)-12 紫外可視吸収スペクトル (Film)

ii 側鎖にビチオフェンユニットを有する新規 π 共役高分子の合成

太陽光スペクトルとの整合性を高めるために、長波長領域に光吸収特性を有するローバンドギャップポリマーの開発が活発に展開されている。しかし、これまでに報告されているローバンドギャップポリマーは、吸収領域を長波長化することによって、短波長領域の光吸収が低下しているものがほとんどである。そのため、太陽光スペクトルとの整合性は十分ではなく、光電変換効



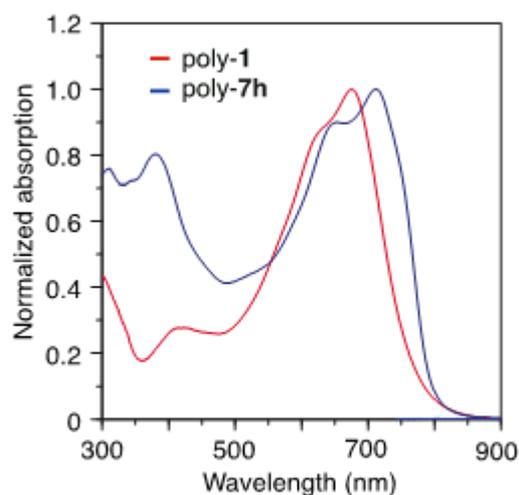
図(3)-13 Stille カップリングによるチエノチオフェン含有ポリマー(poly-7h)の合成

率の飛躍的な向上は見込めない。そこで本研究では、広帯域光吸収特性を有する新規 π 共役高分子の合成を目指し、500-800 nmの長波長領域の光を吸収可能なTTとBDTユニットからなる π 共役

高分子(poly-7)について、BDTの側鎖にビチオフェンを導入した新規ポリマーを合成し、その光学的性質について調査を行った。

種々のアルキルビチオフェンをBDT-**b**と反応させ、さらに2, 6位をトリメチルスズ化することにより、BDT-**c-h**を合成した(図(3)-13)。BDT-**c-h**は結晶性が低く精製が困難であったのに対して、BDT-**h**は再結晶が可能であり、単離精製することができた。得られたBDT-**h**とTT-1とのクロスカップリング反応がPd触媒で進行し、その結果、poly-7**h**が合成された。重合反応は定量的に進行し、重量平均分子量が 2.0×10^5 のポリマーが得られた。poly-7**h**は、クロロホルム、テトラヒドロフラン、クロロベンゼンなどの有機溶媒に対して良好な溶解性を示した。

Poly-7**h**と対応するビチオフェンユニットのない poly-1 の薄膜状態での吸収スペクトルを、図(3)-14 に示す。poly-1 の吸収強度が大きく減少する 350~550 nm の波長領域においても、poly-7**h** は強い吸収を有していることが分かる。さらに、大気中光電子分光法により求めた poly-7**h** の HOMO 準位は -5.05 eV であり、poly-1 (-5.01 eV)と同程度の値を有していることも明らかとなった。したがって、poly-7**h** をドナー性材料に用いた有機薄膜太陽電池では、poly-1 と比較して開放電圧(V_{oc})を維持したまま、光電変換に利用可能な光子数を増加させることが可能であると予想される。従って、光電変換効率のさらなる向上が期待される。

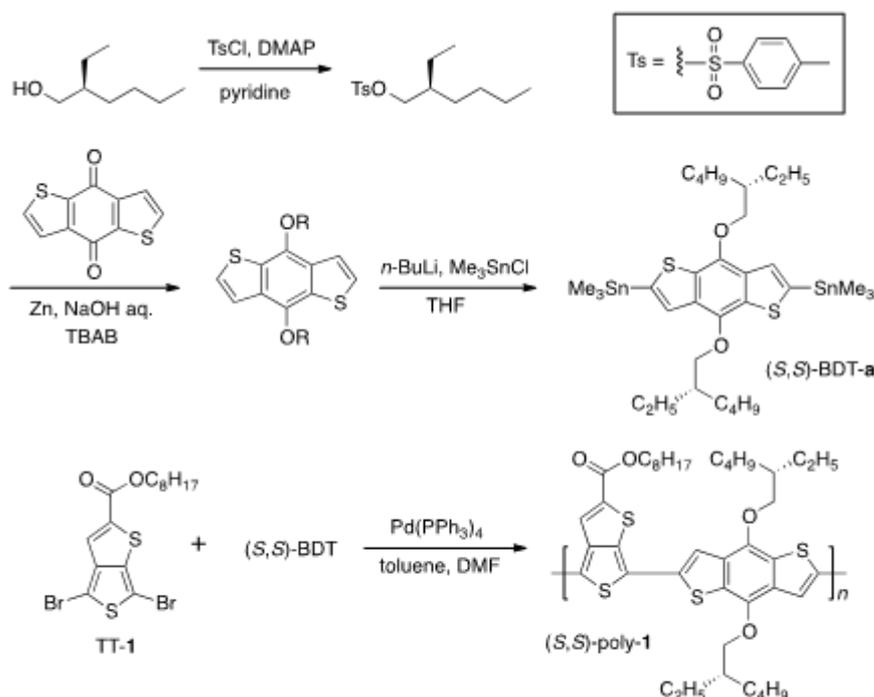


図(3)-14 紫外可視吸収スペクトル (Film)

iii 側鎖のキラリティーを制御したチエノチオフェン系ローバンドギャップポリマーの合成とその光学及び電気化学特性

図(3)-15に示すように、鏡像体過剰率99%以上の(S)-2-エチルヘキサノールを出発原料に用いて、3段階の反応を経ることで、アルコキシ鎖のキラリティーを制御した(S,S)-BDTを合成した。得られた(S,S)-BDTとTT-1を、Stilleクロスカップリング反応を利用して重合することにより、(S,S)-poly-1を合成した。重合反応は定量的に進行し、比較的高分子量のポリマーを高収率で得ることができた(表(3)-8)。側鎖のキラリティーを制御した(S,S)-poly-1と制御していないpoly-1の5%重量減少温度(T_{d5})、HOMO準位及びバンドギャップ(E_g)を表(3)-8にまとめた。両ポリマーで明確な違いはなく、同様な熱安定性及び光学特性を有していることが分かった。

(S,S)-poly-1の正孔移動度(μ_h)を空間電荷制限電流の測定によって算出した結果、アルコキシ鎖のキラリティーを制御することで、4倍程度 μ_h 値が高くなることが分かった。この結果は、側鎖のキラリティーを制御することで、側鎖のアルコキシ鎖間の立体反発が減少し、ポリマー間のスタッキングが強固になったことに起因すると考えられる。

図(3)-15 アルコキシ鎖のキラリティーを制御した(*S,S*)-poly-1の合成表(3)-8 (*S,S*)-poly-1及び poly-1の重合結果と化学的性質

Sample code	Yield (%) ^a	M_n (10^4) ^b	M_w/M_n ^b	T_{d5} ($^{\circ}\text{C}$) ^c	HOMO (eV) ^d	E_g (eV) ^e	$\mu_h \times 10^5$ ($\text{cm}^2/\text{V s}$) ^f
(<i>S,S</i>)-poly-1	73	3.2	1.9	326	-5.01	1.64	31.0
poly-1	71	4.7	2.4	326	-5.01	1.63	8.4

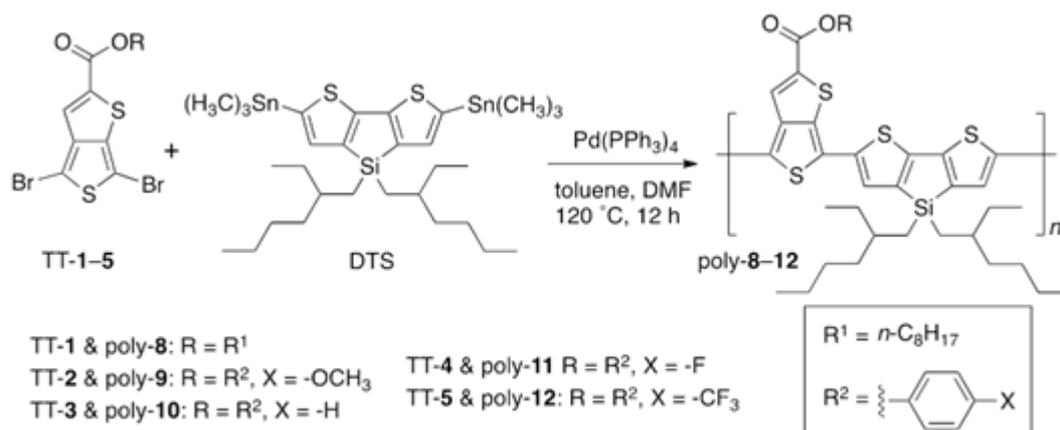
^a Methanol and hexane insoluble part. ^b Determined by SEC (eluent: THF, PSt standard). ^c The 5% weight-loss temperatures with a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ in N_2 . ^d Measured by photoelectron spectroscopy in air. ^e Calculated from the absorption band edge of the polymer films, $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$. ^f Calculated from $J = 9\varepsilon_0\varepsilon_r\mu_h V^2/8L^3$, where J is the current density (A/cm^2), ε_0 is the vacuum permittivity ($8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$), ε_r is the dielectric constant of the organic material, μ_h is the hole mobility ($\text{cm}^2/\text{V s}$), L is the polymer thickness (m), and V is the applied voltage (V).

以上の結果から、(*S,S*)-poly-1を電子ドナーに用いた有機薄膜太陽電池では、poly-1の光学特性を保持したまま、正孔輸送を効率化できることが予想されるので、光電変換効率のさらなる向上が期待される。

iv チエノチオフェン-ジチエノシロール系新規 π 共役高分子の合成とその光学特性

TTユニットとBDTユニットを主鎖骨格に有するローバンドギャップポリマー(poly-1等)は高性能な電子ドナー材料として報告されている。しかし、大気中でこれらのポリマーフィルムに光照射を行うことでBDTユニットが酸化され、主鎖が分解することが報告されている。そこで、より耐久性の高い電子ドナー材料を開発するために、BDTの代替ユニットとして光安定性の優れたジチエノシロール(DTS)を用い、種々のTTモノマーと共重合することで新規チエノチオフェン系 π 共役高分子の合成を行った。エステル部位の異なる5種類のTTモノマー(TT-1-TT-5)とジチエノ

シロール誘導体の2,6-ビス（トリメチルスズ）体（DTS）のStilleクロスカップリングを行い、新規 π 共役ポリマーの合成を行った（図(3)-16）。いずれの重合反応においても、高収率で比較的高分子量のポリマーが得られた（表(3)-9）。Poly-8-12はクロロホルム、テトラヒドロフラン、クロロベンゼンなどの有機溶媒に良好な溶解性を示した。



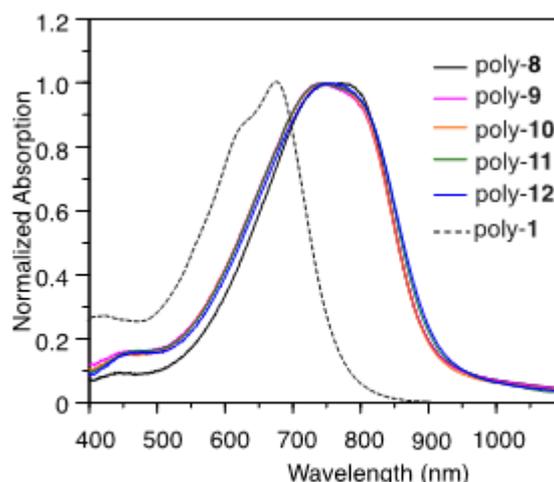
図(3)-16 Stille カップリングによるジチエノシロール含有ポリマー(poly-8-12)の合成

表(3)-9 チエノチオフェン(TT-1-5)とジチエノシロール(DTS)の共重合結果

Run	Monomer		Polymer		
		Sample code	Yield (%) ^a	$M_n \times 10^{-4}$ ^b	M_w/M_n ^b
1	TT-1	poly-8	30	3.1	1.8
2	TT-2	poly-9	76	1.4	2.5
3	TT-3	poly-10	69	1.6	2.5
4	TT-4	poly-11	76	1.7	2.7
5	TT-5	poly-12	87	1.6	2.5

^a CH₂Cl₂ insoluble part. ^b Determined by SEC (eluent: THF, PSt standards).

熱重量分析 (TGA) によりポリマーの熱的安定性を調べたところ、poly-8-12の5%重量減少温度 (T_{d5}) は、いずれも340 °C以上であった（表(3)-10）。BDTユニットを有する従来のPTTBDT1 ($T_{d5} = 326$ °C)と比較して T_{d5} 値が向上しており、DTSユニットに置換することで熱安定性が高くなることが分かった。次に、薄膜状態での吸収スペクトル測定を行ったところ、poly-8-12は、PTTBDT1よりも長波長領域の光を吸収できるだけでなく、吸収ピークがブロードとなることから、より広範囲の波長の光を効率的に吸収できることが明らかになった(図(3)-17)。また、大気中



図(3)-17 紫外可視吸収スペクトル (Film)

光電子分光法を用いて測定したpoly-8-12のHOMO準位は、それぞれ-5.40, -5.20, -5.09, -5.07, -4.95 eVであり、エステル部位を変えることでHOMO準位のチューニングが可能であることが分かった(表(3)-10)。特に、フェニル基上に強い電子吸引性基を有するpoly-11やpoly-12が深いHOMO準位を示したことから、置換基の電子的影響がフェニルエステル基を介して主鎖に伝搬し、ポリマーの分子軌道レベルの制御に効果的に働くことが明らかとなった。

表(3)-10 合成した新規 π 共役高分子の化学的性質

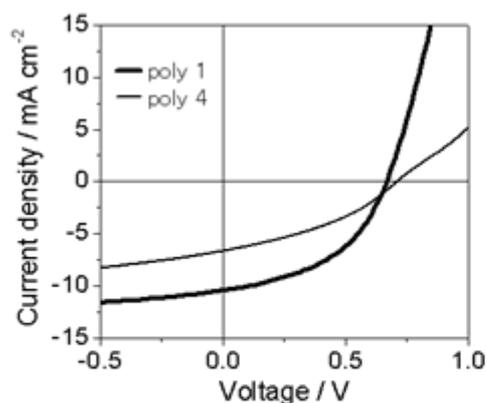
Polymer	T_{d5} (°C) ^a	E_g (eV) ^b	HOMO (eV) ^c	LUMO (eV) ^d
poly-8	372	1.38	-4.95	-3.57
poly-9	367	1.38	-5.07	-3.69
poly-10	386	1.38	-5.09	-3.71
poly-11	380	1.36	-5.20	-3.84
poly-12	348	1.36	-5.40	-4.04
poly-1	326	1.63	-5.01	-3.38

^aThe 5% weight-loss temperatures with a heating rate of 10°C/min in N₂. ^bCalculated from the absorption band edge of the polymer films, $E_g = 1240/\lambda_{\text{onset}}$. ^cMeasured by photoelectron spectroscopy in air. ^dCalculated from LUMO = E_g + HOMO.

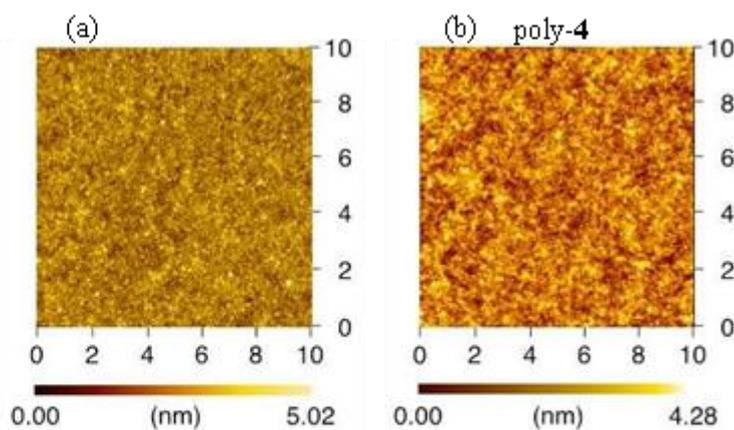
b. 合成した新規共役高分子を用いた太陽電池の作製

i フェニルエステル基を有する新規チエノチオフェン系ローバンドギャップポリマーの有機薄膜太陽電池への応用

Poly-1とPoly-4をドナー性材料、PCBMをアクセプター性材料に用いて太陽電池素子の性能評価を行い(図(3)-18)、得られた開放電圧 (V_{oc})、短絡電流 (J_{sc})、フィルファクター (FF)、PCEを表(3)-11にまとめた。Poly-4を用いることで、Poly-1より V_{oc} が40 mV増加し、高分子材料のHOMO準位の変化の傾向と一致することが分かった。一方、 J_{sc} とFFはPoly-1の結果と比べて低下しており、PCEは1%程度減少した。太陽電池性能の違いに関する知見を得るために、それぞれの高分子材料とPCBMからなる混合薄膜のモルフォロジーをAFM像の観察により分析した(図(3)-19)。



図(3)-18 ポリマー:PCBM 素子の I-V 曲線



図(3)-19 ポリマー:PCBM 混合薄膜の表面 AFM 画像

表(3)-11 ポリマー-PCBMを発電層に用いた逆型有機薄膜太陽電池素子の性能評価

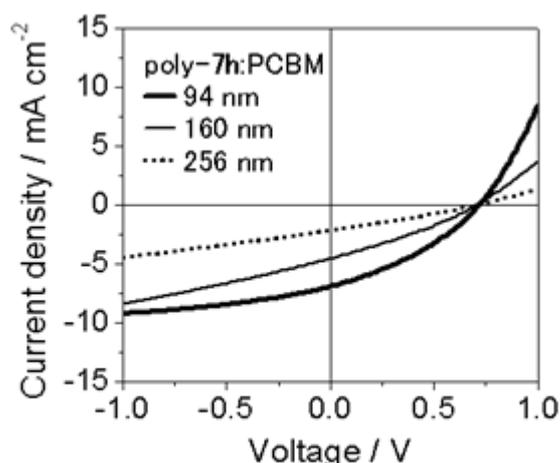
Polymer	HOMO (eV) ^a	Weight ratio of Polymer : PCBM	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
poly-1	-5.01	1:0.6	0.67	10.44	46	3.19
poly-4	-5.25	1:0.6	0.71	6.66	37	1.74

^aMeasured by photoelectron spectroscopy in air.

Poly-1はPCBMと緻密に混じり合ったモルフォロジーを形成しているのに対して、Poly-4を用いた際には、比較的大きなドメインを形成していることが分かった。Poly-4とPCBMの接触界面の面積減少が効率的な電荷分離を妨げ、J_{sc}とFFが低下する一つの要因になっていると考えられる。そのため、混合薄膜の調製条件の最適化によって、素子性能は向上可能であると期待される。

ii 側鎖にピチオフェンユニットを有する新規π共役高分子の有機薄膜太陽電池への応用

ドナーpoly-7hとアクセプターPCBMから成るブレンド膜（重量比1:1）をスピコートして、膜厚94 nm, 160 nm, 及び256 nmの種々有機発電層を製膜した。このときの逆型有機薄膜太陽電池の



図(3)-20 Poly-7h高分子を用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電流-電圧曲線。
異なる線種の数値は発電層膜厚を示す。

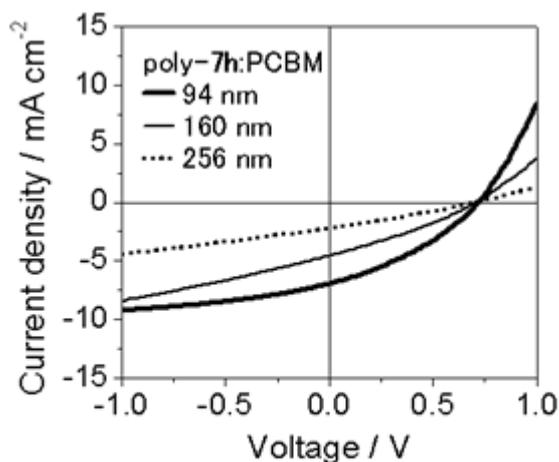
表(3)-12 Poly-7h高分子を用いた逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

Polymer	Thickness / nm	J _{sc} / mA cm ⁻²	V _{oc} / V	FF	PCE / %
poly-7h	94	6.93	0.72	0.34	1.70
	160	4.54	0.70	0.30	0.96
	256	2.16	0.70	0.28	0.42

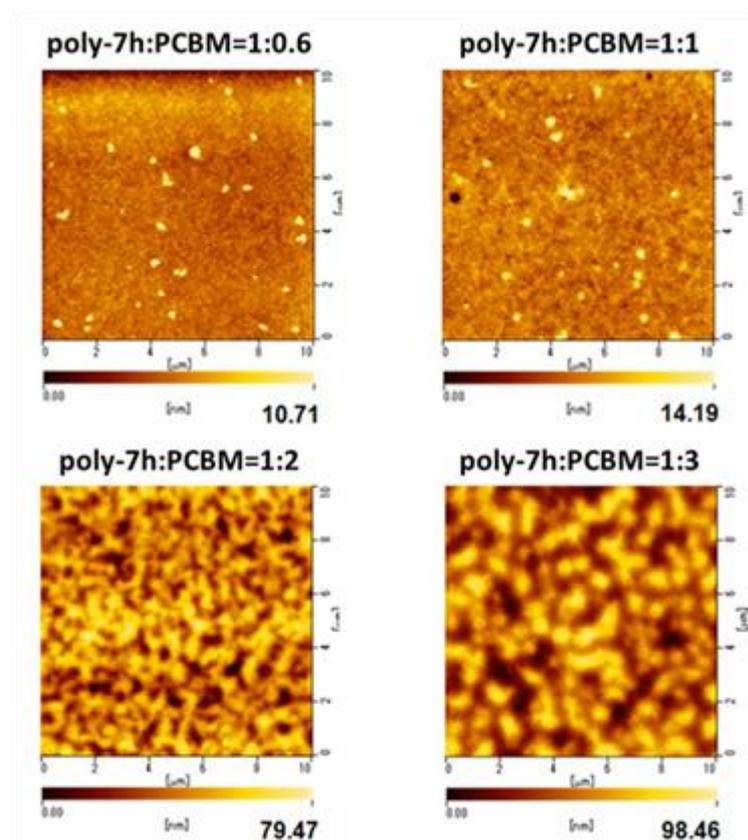
電流電圧曲線を図(3)-20に示す。また、電池性能を表(3)-12にまとめた。従来用いられていたP3HTの開放電圧(V_{oc})は0.55~0.60Vであるのに対し、poly-7hを用いた場合、V_{oc}が0.70~0.72Vまで向上した。また、発電層膜厚と短絡電流(J_{sc})、フィルファクター(FF)および変換効率(PCE)に相関があり、膜厚が薄くなるほどJ_{sc}およびFFが向上した。最高性能は膜厚94nmのときにPCE 1.70%であった。図(3)-20の電流電圧特性より、膜厚の減少に伴って、順バイアス印加時の直列抵抗が減少してい

ることから、電荷キャリアの移動距離が短くなったことが性能向上に起因していると考えられる。以後、これらを最適膜厚として実験を行った。

poly-7hとPCBMの重量比が異なる太陽電池の電流電圧曲線を図(3)-21に示す。また、電池性能を表(3)-13にまとめた。ここで、PCEと発電層モルフォロジーとの関係を調べるために、発電層表面のAFM像の観察を行った。図(3)-22に示したAFMによるpoly-7h:PCBMの表面形状像より、PCBM



図(3)-21 重量比を変えて製膜した poly-7h:PCBM を発電層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電流-電圧曲線。



図(3)-22 重量比を変えて製膜した poly-7h:PCBM を発電層の表面 AFM 像。

表(3)-13 PTTBDT3:PCBM を発電層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

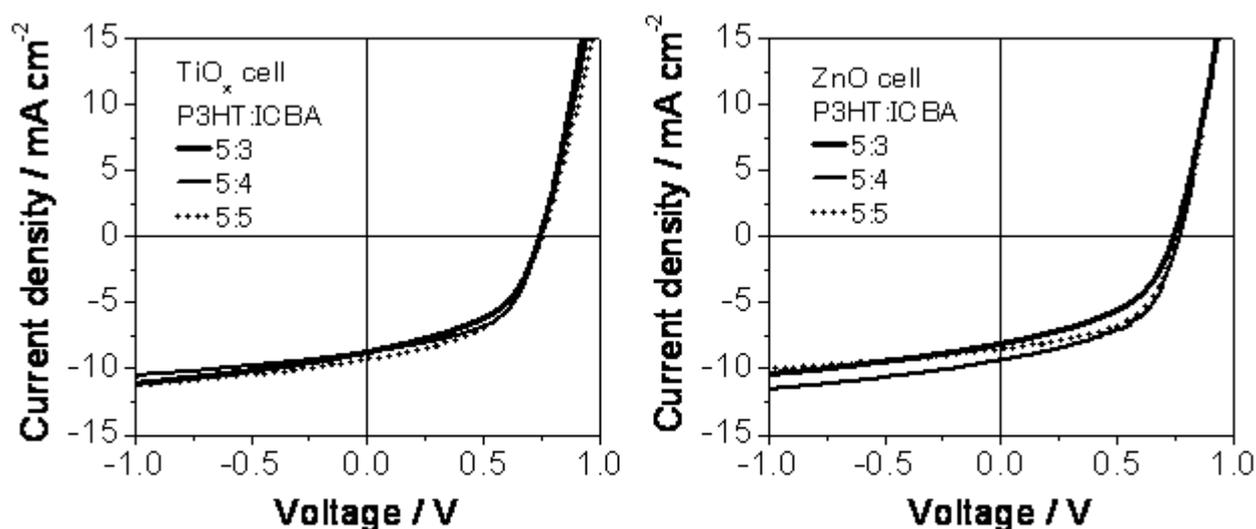
Weight ratio of PTTBDT3:PCBM	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
1:0.6	3.68	0.76	0.30	0.83
1:1	6.92	0.72	0.34	1.70
1:2	5.36	0.70	0.37	1.40
1:3	3.83	0.70	0.46	1.22

の重量比が増加するに従い、マイクロ相分離により形成されたドメインサイズが大きくなることが分かった。PCBM量が少ない時はpoly-7h:PCBMの相溶性が良く、このドメインサイズが小さくなって電荷分離界面が増加することが J_{sc} の向上に大きく寄与している。このように、ドナー高分子とアクセプターPCBMを混ぜた際のブレンド膜のモルフォロジーはその仕込み重量比によって大きく異なる結果が得られ、これは、用いたドナー高分子に適した製膜条件の検討並びに制御方法の開発が重要であることを示している。

2) 56 π 系フラーレン誘導体を用いた太陽電池の作製

ICBAをアクセプター材料に用いて、P3HT:ICBAの重量比を5:3~5:5に変えて有機発電層を製膜した。この発電層を用いた逆型有機薄膜太陽電池の電流電圧曲線を図(3)-23に示す。また、電池性能を表(3)-14にまとめた。

従来用いられていたPCBMの開放電圧(V_{oc})は0.55~0.60Vであるのに対し、LUMOの浅いICBAを用いることによって、TiO_x素子とZnO素子のいずれの場合においても、 V_{oc} が0.74~0.77Vまで向上した。また、P3HT:ICBAの重量比が5:4のときに3.5~3.6%の比較的良好なPCEが得られた。



図(3)-23 重量比を変えて製膜したP3HT:ICBAを発電層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電流-電圧曲線。(左)TiO_x素子(右)ZnO素子。

表(3)-14 P3HT:ICBAを発電層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

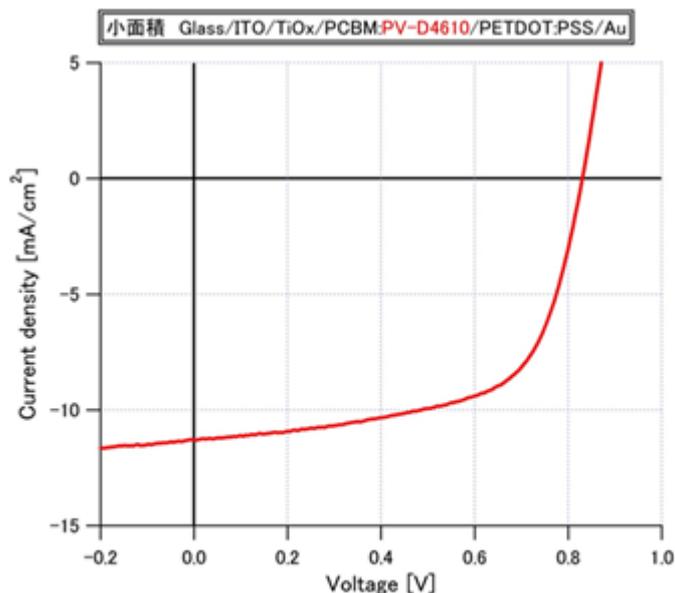
Cell	Weight ratio of P3HT:ICBA	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
TiOx	5:3	8.77	0.75	0.48	3.14
	5:4	8.78	0.74	0.54	3.49
	5:5	9.28	0.75	0.51	3.50
ZnO	5:3	8.09	0.74	0.46	2.78
	5:4	9.35	0.77	0.51	3.63
	5:5	8.50	0.76	0.54	3.46

3) DEEP-HOMOを有するPV-D4610をドナー材料に用いた太陽電池の作製

PV-D4610をドナー材料として用いてGlass基板上に作製した各サイズの太陽電池の作製試作結果と20cm²PET基板上に作製した太陽電池の作製試作結果を以下にまとめる。

a 小面積太陽電池

図(3)-24 にドナー材料として PV-D4610 を用いて作製した小面積サイズ（基板サイズ：2.5 cm × 4.0 cm、有効面積：0.5 cm²）の逆構造有機薄膜太陽電池の電流電圧曲線を示す。また、電池性能を表(3)-15 にまとめた。光源には、100 mW/cm²の太陽光を用いた。



図(3)-24 小面積 Glass/ITO/TiOx/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au の光電流-電圧曲線.
100 mW/cm²の太陽光照射時. 有効面積：0.5 cm².

PV-D4610 をドナー材料として用いることで太陽電池効率が 5.82% となり、P3HT を用いていたこれまでの太陽電池の効率（約 3.0%）を大幅に上回っていることがわかる。 J_{sc} と V_{oc} の増加によるが、特に V_{oc} が増加したためである。これは PV-D4610 の DEEP-HOMO による効果であり、期

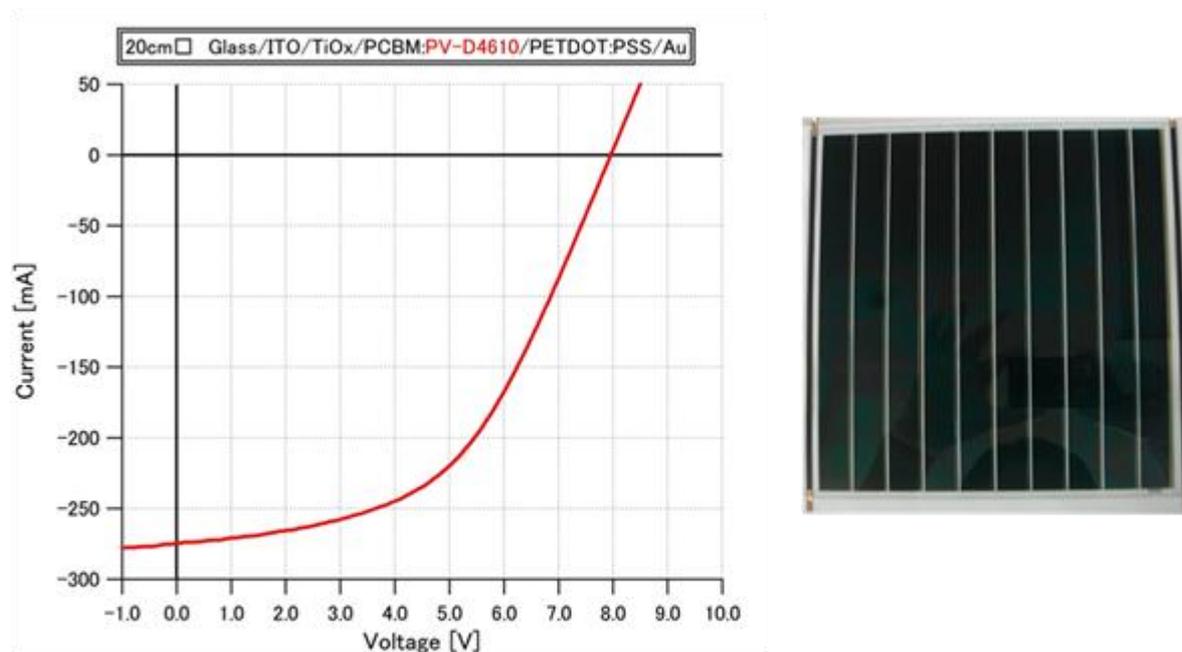
表(3)-15 PCBM:PV-D4610 を発電層に用いた小面積逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

基板サイズ	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
2.5 cm × 4 cm	11.31	0.83	0.62	5.82

待通りの結果である。 J_{sc} の増加は、PV-D4610 のバンドギャップが P3HT のそれよりも狭く、より長波長側の光を吸収できるためである。

b 20 cm²太陽電池

小面積太陽電池で効率6%近くのものが作製できたことを受けて、20cm²Glass基板上にPV-D4610を用いた太陽電池を作製した。基板内で10個の素子が直列に接続しており(図(3)-4参照)、全有効面積は278.4cm²である。図(3)-25に作製した20cm²太陽電池の電流電圧曲線とその外観写真を示す。また、電池性能を表(3)-16にまとめた。光源には、AM1.5G、100 mW/cm²の擬似太陽光を用いた。



図(3)-25 20cm²Glass/ITO/TiO₂/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au の光電流-電圧曲線(左)とその外観(右)。

AM1.5G、100 mW/cm²の擬似太陽光照射時、有効面積：278.4cm²。

表(3)-16 PCBM:PV-D4610 を発電層に用いた 20cm²逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

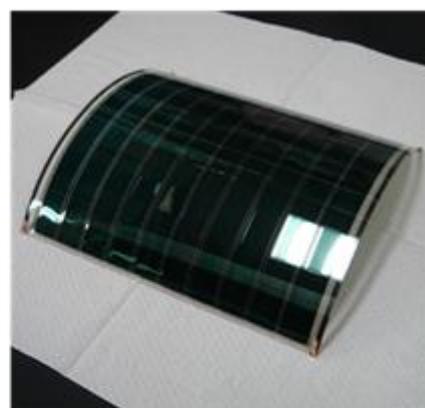
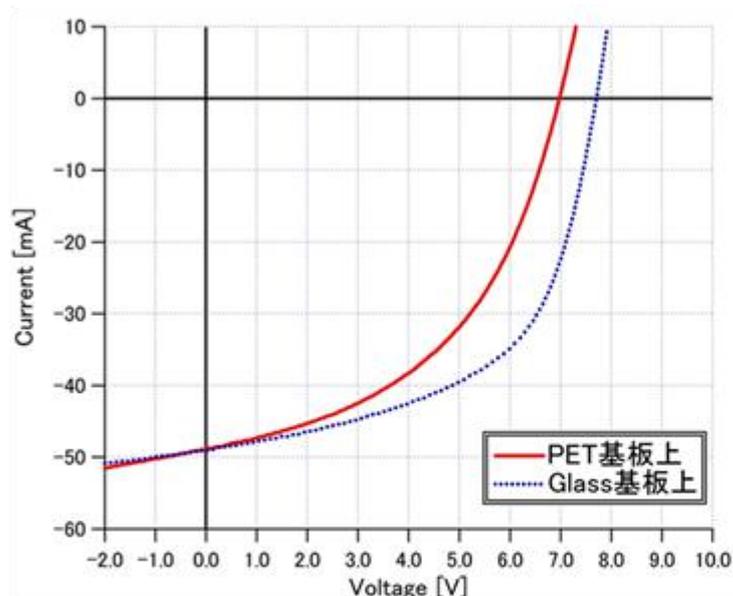
I_{sc} / mA	$J_{sc}^* / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
275	9.88	7.95	0.51	3.96

*1 素子の値

大面積化することで効率が4%程度となり、小面積サイズの太陽電池よりも効率が低下した。これは J_{sc} とFFが低いことが要因である。大面積化に伴いFFが減少することはP3HTを用いた太陽電池の結果からも予測していたとおりである。 J_{sc} の低下はブレンド層が均質で一様な膜になっていないことが要因であると推測される。これは、大面積太陽電池と小面積太陽電池ではブレンド層の塗布方法が異なるためである。特に塗布するサイズが大きくなる程、不均一な膜になっていると考えられる。従って、ブレンド層の塗布方法を改良し、ある程度均質な膜が製膜できるようになれば20cm \square でも5%を超える効率が得られると推測される。

b フレキシブル20cm \square 太陽電池

20cm \square ガラス基板上に4%程度の太陽電池が作製できたことを受けて、20cm \square PET基板上にPV-D4610を用いた太陽電池を作製した。20cm \square ガラス基板と同様に基板内で10個の素子が直列に接続しており（図(3)-4参照）、有効面積は278.4cm 2 である。作製したPET基板上の20cm \square 太陽電池の電流電圧曲線とその外観写真を図(3)-26に示す。また、電池性能を表(3)-17にまとめた。光



図(3)-26 20cm \square PET/ITO/ZnO/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au の
光電流-電圧曲線（左赤線）とその外観（右）。

比較として 20cm \square Glass/ITO/TiOx/PCBM:PV-D4610/PEDOT:PSS/Au の結果(左青線)も示す。
平均照度 20 mW/cm 2 のメタルハライドランプ照射時。有効面積：278.4cm 2 。

表(3)-17 PCBM:PV-D4610 を発電層に用いた 20cm \square 逆型有機薄膜太陽電池の電池特性

基板	J_{sc} / mA cm $^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE* / %
PET	48.8	7.00	0.47	2.85
Glass	49.0	7.70	0.55	3.76

*20 mW/cm 2 のメタルハライドランプ照射時の結果。←太陽光照射時よりも低くなる。

源には、平均照度 20 mW/cm^2 のメタルハライドランプを用いており、簡易的に特性を評価した。図の電流電圧曲線の中には、比較としてGlass基板上の 20cm^2 太陽電池の結果も併せて示している。

PET基板上の大面積太陽電池はGlass基板上的ものと比較すると、 V_{oc} とFFが低いため効率が低くなっている。FFの低下はPET基板上のITOのシート抵抗が高いことによる（アモルファスであるため）。従って、素子のパターン化を再検討する必要がある。 V_{oc} の低下要因については漏れ電流の存在等、様々な要因が挙げられるが、大面積のPET基板ではGlass基板の時よりもさらに均質で一様な膜ができにくいことが最大の要因として挙げられる。

ここで、本結果はメタルハライドランプ照射時の効率を記載しているが、メタルハライドランプから出る光の波長がPV-D4610の光吸収波長をカバーできないため、同じ照度の太陽光を照射した場合と比較すると太陽電池から取り出せる電流量が少なくなる、即ち効率は低くなる。図(3)-25と図(3)-26の結果からも、このことが示唆されている。これらの結果の比較より、今回作製した 20cm^2 フレキシブル太陽電池の効率を概算すると（太陽光を照射した場合）、約3%程度であると推測される。

以上の結果より、 20cm^2 PET基板上では、単素子のパターン幅をより狭くし、均質な膜のブレンド層が成膜できるようになれば5%近くの効率が見込めると推測される。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

- ・化学浴析出法による酸化チタンの製膜法を新規に開発した。これにより、今まで困難であった大面積化技術に対して、より簡便かつ再現よく有機薄膜太陽電池を開発することが可能になった。
- ・ゾルゲル酸化チタン及び酸化亜鉛の新規製膜法を開発した。これにより、PET基板上に安定的な逆型有機薄膜太陽電池を作製することが可能となった。
- ・ 20cm^2 ガラス基板上に素子をモジュール化した太陽電池を作製し、大面積化のための素子設計指針を見出した。
- ・これまで当研究グループでは、有機薄膜太陽電池の評価用の素子サイズとしては比較的大きな有効面積 1cm^2 の単セルを用いてきたが、本研究で、さらに大きな 9.12cm^2 のモジュール素子を開発し、単セルと同程度の素子性能を達成した。
- ・BDTユニットに導入するアルコキシ鎖のキラリティーを制御することで、ホール移動度を向上させることができた。
- ・これまで用いてきたBDTユニットをDTSユニットに置き換えることで、材料の熱的・化学的安定性が向上するだけでなく、広範囲の波長の光を効率的に吸収できるようになった。
- ・ドナー高分子PTTBDTの物性の違いのために、アクセプターPCBMを混ぜた際のブレンド膜のモルフォロジーが、その仕込み重量比によって大きく異なった。すなわち、用いたドナー高分子に適した製膜条件の検討並びに制御方法の開発が重要であるといえる。
- ・LUMOが浅い 56π 系フラレンをアクセプター材料に用いることにより、従来のPCBMより開放電圧が約 200mV 向上することが、逆型有機薄膜太陽電池でも確認できた。
- ・HOMOが深いPV-D4610をドナー材料に用いることで、従来のP3HTより開放電圧が約 200mV 向上し、その結果、効率6%近くの逆型有機薄膜太陽電池を作製できた。

・20cm□Glass 基板及び PET 基板上に素子をモジュール化した PV-D4610 を用いた逆型有機薄膜太陽電池を作製し、効率がそれぞれ 4%と 3%となった。また、両太陽電池ともに効率 5%が見込めることを確認した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ 1、2 にすでに記載済みであるが、以下再録する。本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. Kuwabara, H. Sugiyama, M. Kuzuba, T. Yamaguchi and K. Takahashi : Org. Electron., 11, 6, 1136-1140 (2010).
“Inverted bulk-heterojunction organic solar cell using chemical bath deposited titanium oxide as electron collection layer”
- 2) T. Kuwabara, C. Iwata, T. Yamaguchi and K. Takahashi : ACS Appl. Mater. Interfaces, 2, 8,

2254-2260 (2010).

“Mechanistic Insights into UV-Induced Electron Transfer from PCBM to Titanium Oxide in Inverted-Type Organic Thin Film Solar Cells Using AC Impedance Spectroscopy”

- 3) T. Kuwabara, Y. Kawahara, T. Yamaguchi, K. Takahashi : 1st International Conference on Materials for Energy, Karlsruhe, Germany, 2010
 “Characterization of inverted organic solar cells with ZnO layer as an anode by ac impedance spectroscopy” (Proceedings, 3 pages in CD-ROM, 査読有)
- 4) I. Sasajima, S. Uesaka, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi : Org. Electron., 12, 1, 113-118 (2011).
 “Flexible inverted polymer solar cells containing an amorphous titanium oxide electron collection electrode”
- 5) T. Kuwabara, M. Kuzuba, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 10th International conference on Materials Chemistry (2011)
 “Preparation of chemical bath deposited titanium oxide for its application in inverted bulk-heterojunction polymer solar cells”
- 6) T. Yamamoto, T. Ikai, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi and S. Kanoh: Macromolecules, 44, 17, 6659-6662 (2011)
 “Synthesis and Characterization of Thieno[3,4-b]thiophene-Based Copolymers Bearing 4-Substituted Phenyl Ester Pendants: Facile Fine-Tuning of HOMO Energy Levels “
- 7) I. Sasajima, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011)
 “Flexible inverted polymer solar cells with a sol-gel derived amorphous titanium oxide as an electron collection electrode”
- 8) M. Kuzuba, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011)
 “Close relationship between the morphology of the photoactive layer and performance of inverted bulk heterojunction polymer solar cells”
- 9) Y. Matsuo, J. Hatano, T. Kuwabara and K. Takahashi: Appl. Phys. Lett., 100, 063303-1-3 (2012)
 “Fullerene acceptor for improving open-circuit voltage in inverted organic photovoltaic devices without accompanying decrease in short-circuit current density”
- 10) T. Ikai, A.K.M.F. Azam, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi, S. Kanoh: Syn. Met., 162, 17-18, 1707-1712 (2012)
 “Synthesis of seleno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymers for polymer solar cells “

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示 (2009年2月)
- 2) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示 (2010年2月)
- 3) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、メインシアター特別講演 (2010年2月) 「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」

- 4) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議、ミニシアター講演（2010年2月）
「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 5) 葛葉光洋，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信：2010年 秋季 第71回応用物理学会学術講演会，長崎大学，2010
「化学浴析出法により作製した酸化チタン薄膜を電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性」
- 6) 笹島郁美，桑原貴之，山口孝浩，高橋光信：2010年 秋季 第71回応用物理学会学術講演会，長崎大学，2010
「PET film基板を用いた逆型有機薄膜太陽電池の開発」
- 7) 表研次：金沢大学理工研究域サステナブルエネルギー研究センター第1回有機薄膜太陽電池部門 公開シンポジウム（2011）
「有機薄膜太陽電池の環境分野への貢献について」
- 8) 桑原貴之：金沢大学理工研究域サステナブルエネルギー研究センター第1回有機薄膜太陽電池部門 公開シンポジウム（2011）
「金沢大学における有機薄膜太陽電池研究の現状と展望」
- 9) 桑原貴之：電気化学会北陸支部春季大会（2012年5月）
「素子構造設計を主軸とした高機能有機薄膜太陽電池の開発」（招待講演）
- 10) 井改知幸，山本倫行，葛葉光洋，桑原貴之，前田勝浩，高橋光信，加納重義：第61回高分子学会年次大会（2012年5月）
「ビチオフエンを側鎖に導入したベンゾジチオフエン系 π 共役高分子の合成と有機薄膜太陽電池への応用」
- 11) 高橋光信，桑原貴之：日本化学会第93春季年会（2013年3月）
「大気中で塗って作製できる逆型有機薄膜太陽電池」（招待講演）

（3）出願特許

- 1) 笠間泰彦、表研次、才田守彦、大泉春菜、相模寛之、横尾邦義、斎田隆、高橋光信、桑原貴之：イデアルスター、金沢大学：「ホールブロック層およびその製造方法、ならびにそのホールブロック層を備える光電変換素子およびその製造方法」：国際出願番号 PCT/JP2010/063600：2010年8月11日
- 2) 桑原貴之、才田守彦、表研次、高橋光信：金沢大学，イデアルスター：「ホールブロック層の製造方法、ホールブロック層、光電変換素子、有機薄膜太陽電池パネル、および発光装置」：特願2011-190743：2011年9月1日

（4）シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 平成23年度金沢大学-富山大学共同企画有機系太陽電池シンポジウム（2011年12月17日、金沢大学、観客50名）
- 2) 理工研究域サステナブルエネルギー研究センター（R S E T）の公開シンポジウム（2012年2月10日、金沢市アートホール、観客200名）
- 3) 第2回有機太陽電池ワークショップ（2013年1月10日12日、金沢市しいのぎ迎賓館、観客60名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞 (2009年2月20日、全国版、23面、日刊工業新聞社賞はイデアルスター)
- 2) 日経産業新聞online (2009年4月3日、全国版、テクノサイエンス面、太陽電池にも新炭素物質
ーナノテク展でイデアルスターが紹介)
- 3) 半導体産業新聞 (2009年4月29日、全国版、5面、フラーレン用いた有機太陽電池を開発)
- 4) 日経産業新聞 (2010年2月18日、全国版、1面、糸状「編む」太陽電池)
- 5) 日経産業新聞 (2010年4月6日、全国版、11面、イデアルスターの糸状太陽電池に注目が集ま
った)
- 6) 石川テレビ (2011年4月6日、有機薄膜太陽電池部門について5分ほど紹介)
- 7) 北國新聞夕刊 (2011年4月11日、地方紙、「舞台」有機薄膜太陽電池に期待)
- 8) 日本経済新聞 (2011年4月19日、石川版、北陸「核心ーこの人に聞く」新エネルギー研究拠
点設立 効率向上へ数値目標)
- 9) 石川テレビ スーパーニュース (2011年4月28日、有機薄膜太陽電池部門について5分ほど紹介)
- 10) 朝日新聞 (2011年6月22日、石川版、いしかわスクエア「金沢大学探訪」安く軽い太陽電池)
- 11) 北國新聞 (2011年8月8日、地方紙、塗る太陽電池実用化へ 金大と被災企業タッグ 東北に光
あれ)
- 12) 富山新聞 (2011年8月8日、地方紙、塗る太陽電池実用化へ、1ページ)
- 13) 東京新聞 (2011年8月30日、ブロック紙、脱原発 議論素通り・・・市民ら「新エネルギー推
進を」、1ページ)
- 14) 北國新聞 (2011年11月3日、地方紙、サステナブルエネルギーって何?)
- 15) 北陸中日新聞 (2011年1月1日、地方紙、里山里海のちから ー社会として求めようー)
- 16) 北國新聞 (2012年1月26日、地方紙、新型の太陽電池実験)
- 17) 日刊工業新聞 (2012年2月6日、業界紙、有機薄膜太陽電池 倉元製が量産技術、1ページ)
- 18) NHK金沢 かがのとイブニング (2012年2月8日、「“極薄”の太陽電池」5分ほど紹介)
- 19) NHKニュース おはよう日本 (2012年2月14日、「太陽電池」5分ほど紹介)

(6) その他

受賞歴

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー展ナノテク大賞日刊工業新聞社賞 (2009年2月)

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない

(4) 光利用効率向上設計

株式会社イデアルスター

表 研次

大泉春菜・横尾邦義・山本恵彦・小野吉弘

慶応義塾大学

齋木敏治

静岡大学

根尾陽一郎

<研究協力者>

有限会社テクノ・シナジー

田所利康(平成21年度)

平成21～24年度累計予算額：19,806千円（うち24年度：2,696千円）

予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

[要旨]

逆型有機薄膜太陽電池において、時間領域差分法を用いた多層膜干渉を考慮した光吸収量のシミュレーション法を開発し膜厚最適化が可能であることを示した。

外殻から透明電極、ホール輸送層、感光層、電子輸送層、芯線とで形成される繊維型太陽電池においてその発電効率を最大にするには外殻から入射した光が感光層内で吸収される割合を最大にする事が求められる。この為には各構成層での各々の光学定数を明らかにする必要があった。正確な屈折率、消衰係数が明確になる事で最適な光学設計が可能となる。このためエリプソメトリを用いて各層（ITO、ホール輸送層、感光層）の光学定数を算出した。更に感光層自体をナノファイバー化する事で光学機能性を高められる可能性について検討を行った。エレクトロスピンニングにより形成された発光性・半導体有機高分子MEP-PPVナノファイバーを用いてナノファイバーを形成し、その光学特性について詳細に評価を行った。この結果一方向に配向することで発光強度の異方性が発現し、ナノファイバー化することで強励起時にその構造に起因すると思われる新しい発光スペクトルが発生することを確認した。

逆型有機薄膜太陽電池において、転送行列法シミュレーションにより、スペーサ層のPEDOT:PSS干渉は決定的ではないことを見出した。また、近接場光学顕微鏡観察法が発電層構造の有力な観察方法であることを示した。

繊維形態太陽電池の光吸収シミュレーションのため多角柱近似を行い、膜厚に対して複雑な挙動が見られることを明らかにした。

[キーワード]

多層膜干渉、逆型有機太陽電池、光吸収量シミュレーション、転送行列法シミュレーション、時間領域差分法、近接場光学顕微鏡、エリプソメトリ、ナノファイバー

1. はじめに

多層構造デバイスにおいて、発電層(P3HT/PCBM)における光吸収量を最大値へと導くためには、各層の厚さを慎重に設計する必要がある。特に着目すべきは、発電層そのものの厚さとPEDOT:PSS層の厚さである。後者はホール輸送層であると同時に、入射光と金属電極からの反射

光の干渉効果を調整する役割を担っており、スペーサ層とも呼ばれる。発電層とスペーサ層の厚さを効率良く最適化するためには、系統的なデバイス作製・評価と同時に、計算機シミュレーションによる最適構造の提案が効率的である。

太陽光電池に入射した光は、各層で反射を繰り返し再び大気中へ放出したり、感光層以外で吸収されるなど効率は最適化されていない。そこで本サブテーマでは太陽光の利用効率を最大にする構造を決定するために必要不可欠な、個々の材質の光学定数を明確にすることを目的としている。繊維型太陽電池に使用されている材料としてはホール輸送層のPEDOT/PSS、電極材料のAu、感光層のP3HT+PCBM、電子輸送層のTiO_xがある。これら材料の正確な光学定数（n: 屈折率, k: 消衰係数）が明らかになれば光学設計が可能となり、反射光を抑制し感光層にて吸収を最大にする構造が決定される。繊維型太陽電池は外殻から透明電極、ホール輸送層、感光層、電子輸送層、芯線とで形成される。繊維型太陽電池においてその発電効率を最大にするには外殻から入射した光が感光層内で吸収される割合を最大にする事が求められる。また新たな取り組みとして、ナノからマイクロサイズの構造を感光層に導入する事で発現する光学機能性について検討・評価した。マイクロキャビティーとして広く知られる現象であり、共振器構造を導入する事で更なる光閉じ込めが可能になると考えられる。

光のエネルギー利用効率を最大値へと導くためには、発電層のクオリティ（モルフォロジー、pn接合・電荷輸送路の形成）向上とデバイスの層構造の最適化設計が必要である。特に、後者の情報をもとに発電層膜厚の最適値をある程度絞り込んだうえで、発電層の成膜プロセスを検討するという手順が妥当であろう。開発した計算機シミュレーションを用い、電極や電荷輸送層までを含めたデバイス全体の層構造の最適化について検討した。また、光利用効率向上のために太陽電池の両面利用を想定して、裏面（Au電極側）からの光入射に対する発電も考慮した構造最適化を行った。裏面からの光入射による発電効率を向上させるにはAu電極が薄いことが望ましいが、その一方で薄くすることにより、表面入射の際にAu電極からの反射が減少し、スペーサ効果が有効に働かないことが懸念される。つまりAu電極厚として最適値が存在することが予想されるので、その厚さを実験的に決定することを試みた。またこれらと並行して、発電層の評価の手段として、高い空間分解能を有する近接場光学顕微鏡を用いて発電層内のP3HTの蛍光分布を可視化する手法を開発した。相分離と蛍光消光度は密接に関連していることを利用し、アニーリングにともなう相分離を光学的に観察することを試みた。

繊維形態の太陽電池は曲面を有する構造であるため、光利用効率の向上にむけては、これまでの平面型とは異なる最適化設計が必要である。開発した計算手法を活用するため、曲面構造を多角柱（平面型の集合体）と近似し、最適な層厚について検討する。本サブテーマは以下の4つのサブサブテーマで構成されている。

- (1) 多層構造デバイス光吸収率計算法開発
- (2) 構成材料の光学特性評価
- (3) 光利用効率向上デバイス設計
- (4) 繊維形態光利用効率向上設計

2. 研究開発目的

- (1) 多層構造デバイス光吸収率計算法開発

逆型有機薄膜太陽電池に対し、転送行列法を用いて多層膜干渉を考慮した計算機シミュレーションを行い、発電層における光吸収量を定量的に評価する方法を確立する。発電層でのP3HT/PCBMの相分離を反映した不均一な構造を有する薄膜に対する計算も想定し、時間領域差分法（FDTD法）による数値シミュレーションを導入する。

（２）構成材料の光学特性評価

本サブサブテーマにおいては①繊維型太陽電池の各構成材料の光学定数を求める。また②ナノファイバーによる光学機能性について評価することを目的とした。

（３）光利用効率向上デバイス設計

逆型構造に対し、転送行列法を用いて干渉効果を考慮した計算機シミュレーションを行い、発電層における光吸収量が最大となる発電層とスペーサ層(PEDOT:PSS)の膜厚を検討する。また、太陽電池の両面利用を目指し、最適なAu電極層厚を実験的に決定する。近接場光学顕微鏡を用い、発電層内のP3HT発光の空間分布を観察し、アニーリングにともなう相分離を光学的に観察する。

（４）繊維形態光利用効率向上設計

繊維形態を多角柱（太陽光の入射角がそれぞれ異なる平面型太陽電池の集合体）と近似し、（１）で開発した計算手法と（３）で得られた知見を活かし、最適な発電層厚を決定する指針を得る。

３．研究開発方法

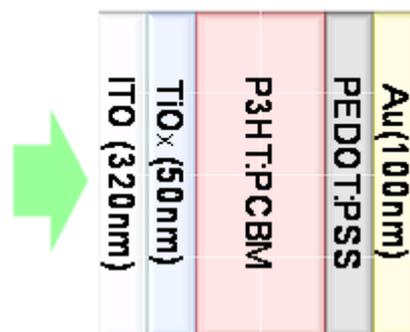
（１）多層構造デバイス光吸収率計算法開発

シミュレーションモデルとした逆型有機薄膜太陽電池の構造を図(4)-1に示す。ITO基板側からの太陽光入射に対し、裏面電極(Au)からの反射光との干渉も考慮しながら、多層構造内における電場強度分布を計算し、発電層における全光吸収量を評価する。パラメータとして入射光波長、発電層(P3HT/PCBM)厚、スペーサ層(PEDOT:PSS)厚を以下のように変化させ、系統的なシミュレーションを行った。

- 入射光波長：450～650nm、50nm刻み
- 発電層厚：50～200nm、25nm刻み
- スペーサ層厚：0～200nm、40nm刻み

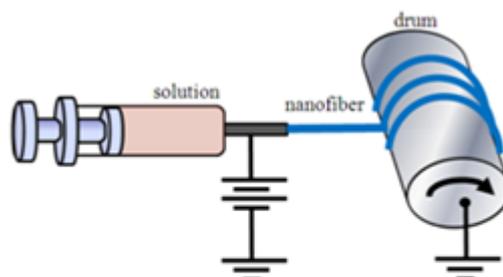
なお、各層を構成する物質の光学定数（屈折率の実部、虚部）はエリプソメータを用いた実測値、ならびに既存のデータベースより引用した値を利用した。

（２）構成材料の光学特性評価

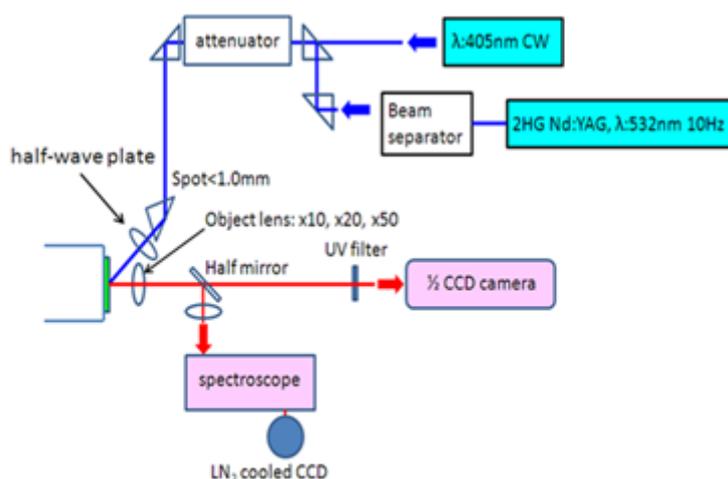


図(4)-1
シミュレーションに用いた逆型薄膜太陽電池の層構造モデル。

①分光エリプソメトリとフィッティングにより光学定数 (n, k) の算出を行った。②一方向に配向したナノファイバーを作製する際には、図(4)-2に示すドラムコレクタを用いてエレクトロスピンニングを行った。図(4)-3に示すフォトルミネッセンス装置を用いて光学特性を評価した。弱励起光源として405nm(CW)、強励起用に532nm(パルス)を用いている。発光画像とスペクトルが取得可能である。



図(4)-2 一方向に配向したナノファイバー作製方法



図(4)-3 光学特性評価装置

(3) 光利用効率向上デバイス設計

(1) で開発した計算手法を用いて発電層における光吸収量を指標として、その値が最大となる各層厚を検討した。主たる着眼点は以下の2つである。①電極までのキャリアの経路を確保するという視点から発電層膜厚は必要以上に厚くないことが望ましい。②一般にPEDOT:PSSがスペーサ層として機能し、裏側電極からの反射光との干渉効果の最適化設計を可能にすると考えられているが、その効果を全波長域にわたって定量的に評価する。(1)で開発した計算機シミュレーション(転送行列法)を用い、スペーサ層の膜厚の関数として、太陽光スペクトルをもつ入射光に対する発電層での光吸収量を計算した。計算モデルは図(4)-1を用い、発電層の厚さは150~250 nm (25 nm刻み)の範囲を想定した。なお、TiO_x層厚は10 nm、Au電極厚は90 nmで固定した。上記の計算の結果を念頭におきながら、太陽電池の両面利用を想定して、Au電極層厚の最適化を試

みた。PEDOT:PSS層、発電層、TiOx層の厚さはそれぞれ80 nm、150 nm、10 nmに固定し、Au電極厚が90、60、30、22、15 nmの5種類の太陽電池を作製し、表面、裏面それぞれからの白色光入射に対してI-V特性を測定した。

ナノスケール空間分解能での発電層評価を目的として、近接場光学顕微鏡によるP3HT/PCBM薄膜の蛍光像観察をおこない、主にアニーリングにともなう相分離の評価をおこなった。近接場光学顕微鏡の微小開口を通して波長532 nmのレーザ光を照射し、P3HTを局所的に励起した。P3HTからの蛍光を外部の対物レンズで集光し、アバランシェフォトダイオードで検出した。試料を2次元走査することにより、蛍光画像を取得した。バルクヘテロ接合では、励起子が拡散し、ヘテロ接合部で電荷分離を起こすことにより、P3HTからの蛍光は弱められる。したがって、P3HTの空間的な蛍光強度分布が局所的なヘテロ接合の分布を反映することになる。

(4) 繊維形態光利用効率向上設計

繊維形態の場合、太陽電池は曲面構造となるが、各層厚と比較してその曲率は十分に大きいので、局所的には平面形態と近似して計算をおこなった。曲面構造であることは、平面形態に対してさまざまな角度から太陽光が入射するとして取り込むことができる。(3)の結果をふまえ、スペーサ効果はさほど重要ではないと判断し、発電層厚のみを設計パラメータとして計算をおこなった。PEDOT:PSS層厚、TiOx層厚、Au電極厚はそれぞれ80 nm、10 nm、90 nmで固定した。

4. 結果及び考察

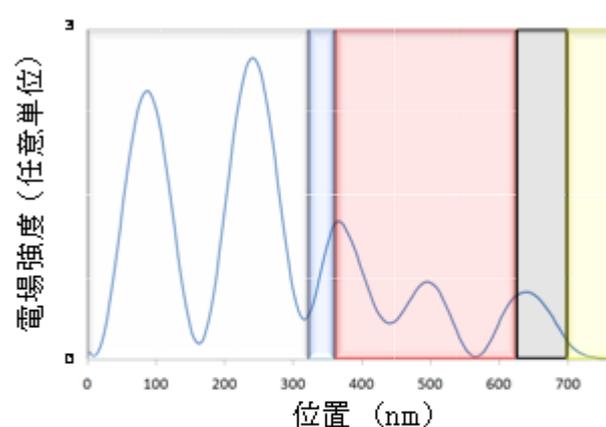
(1) 多層構造デバイス光吸収率計算法開発

図(4)-4にFDTD法によるシミュレーション結果の一例を示す。入射光の波長は550nmである。図は電場強度の1サイクル平均値の空間分布を示している。裏面電極からの反射により、定在波が形成されていることがわかる。この電場強度を発電層内で積分することにより、光吸収量を評価する。

図(4)-5はさまざまなスペーサ層の厚さに対して、発電層での光吸収量が波長とともにどのように変化するかを計算した結果である。

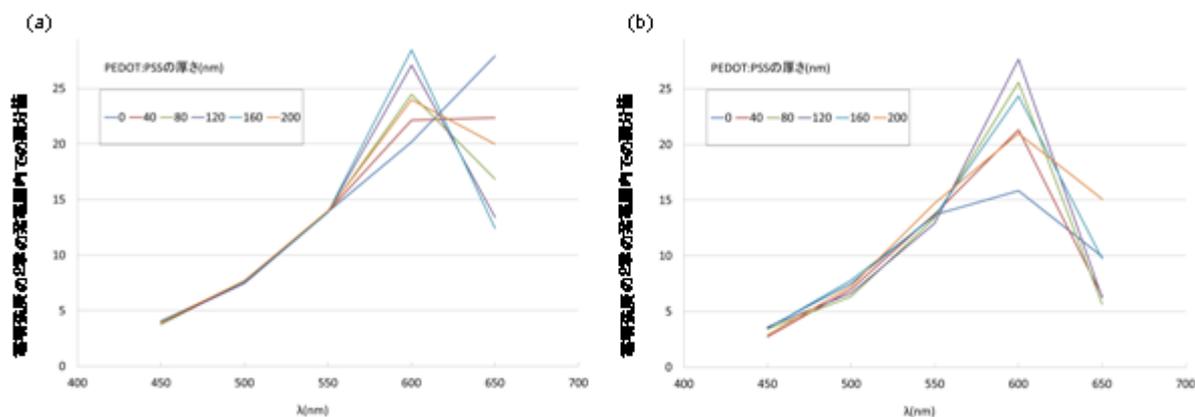
(a)、(b)はそれぞれ発電層厚200nm、100nmの場合についての結果である。発電層厚が200nmの場合、短波長領域では発電層での光吸収が強いため、光は往路でほとんどすべて吸収されてしまい、裏面反射による干渉効果は見られない(光吸収量がスペーサ厚に依存しない)。

長波長領域では一部の光が透過するので干渉効果が若干確認できる。発電層厚が100nmの場合、発電層による光吸収が弱まる分、より短波長領域からスペーサ厚依存性が見え始めている。なお、FDTD法による数値計算と転送行列法による解析的な計算の結果がよく一致することが確認された。



図(4)-4

図(4)-1のモデルに対して波長550 nmの光を垂直入射した場合の電場強度(1サイクル平均)の分布。



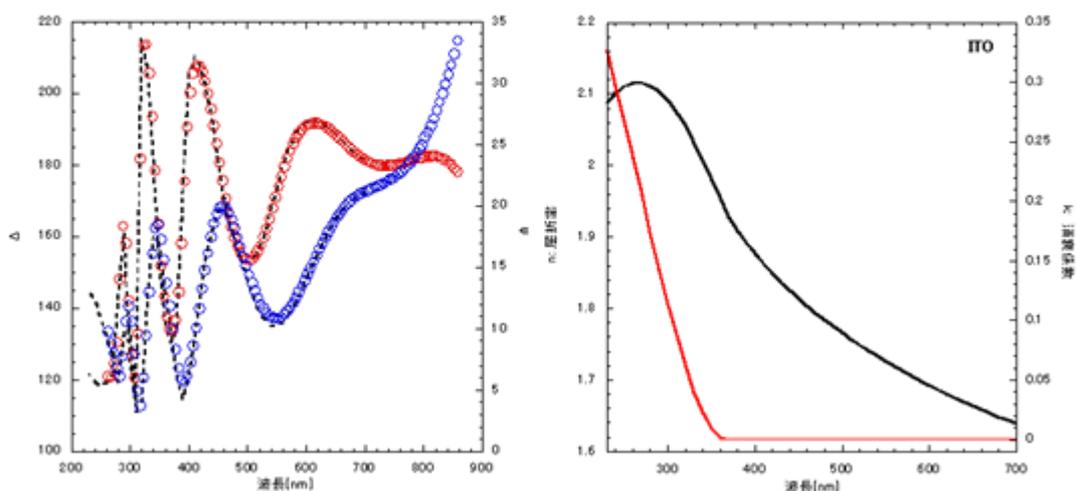
図(4)-5

発電層での電場強度積分値の波長依存性。(a)、(b)はそれぞれ発電層厚が 200 nm、100 nm の場合。スペーサ層厚を 0~200 nm の範囲で変化させて計算をおこなっている。

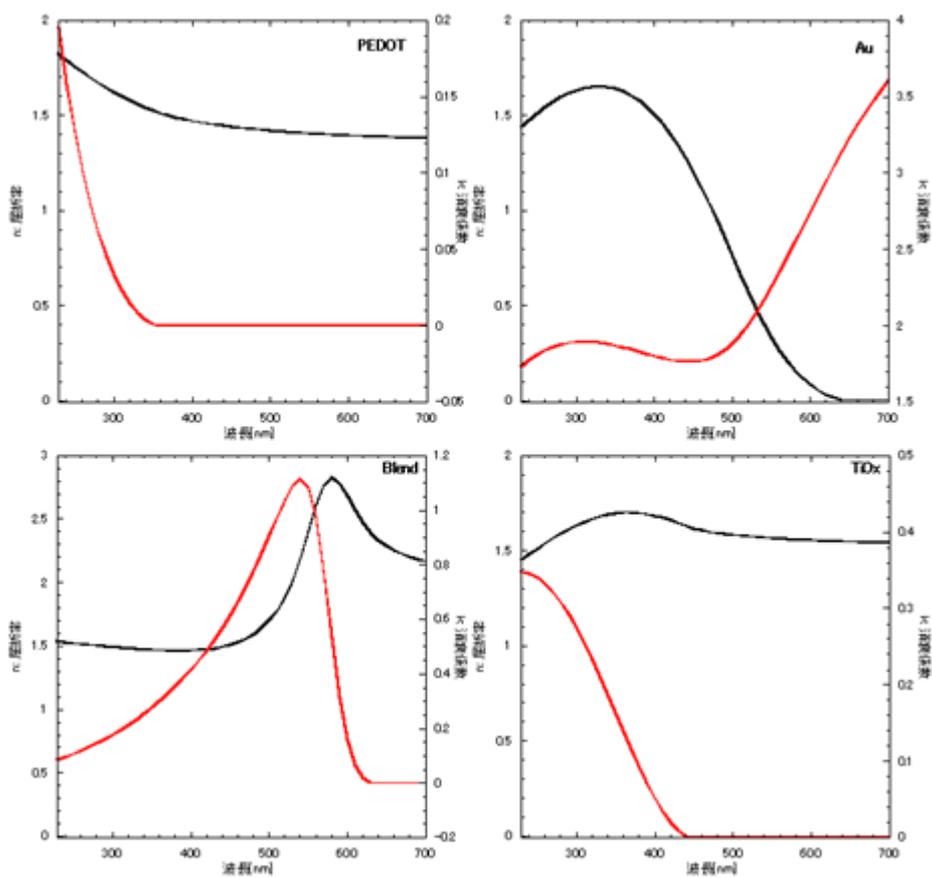
(2) 構成材料の光学特性評価

1) 光学定数の算出

分光エリプソメトリで得られた分散関係から、光学定数を算出する例を示す(図(4)-6)。石英基板上的ITOフィルムの分散関係からフィッティングにより n , k が求められる。

図(4)-6 ITO/石英基板の分光エリプソメトリ結果と算出された n , k

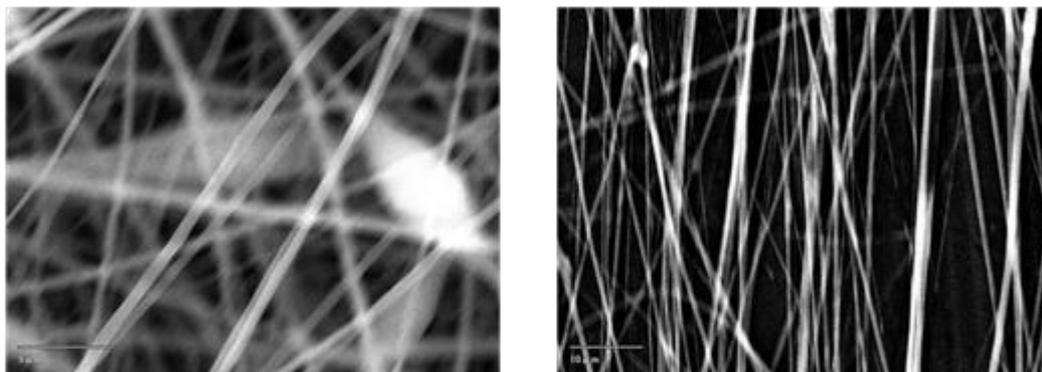
図(4)-7にAu、P3HT+PCBM、TiO_x、PEDOT.PSSの光学定数の算出結果をまとめる。この様に全ての構成材料の光学定数の算出に成功した。



図(4)-7 (左上)PEDOT:PSS、(右上)Au、(左下)P3HT+PCBM、(右下) TiO_xのn,k

2) ナノファイバー光学特性

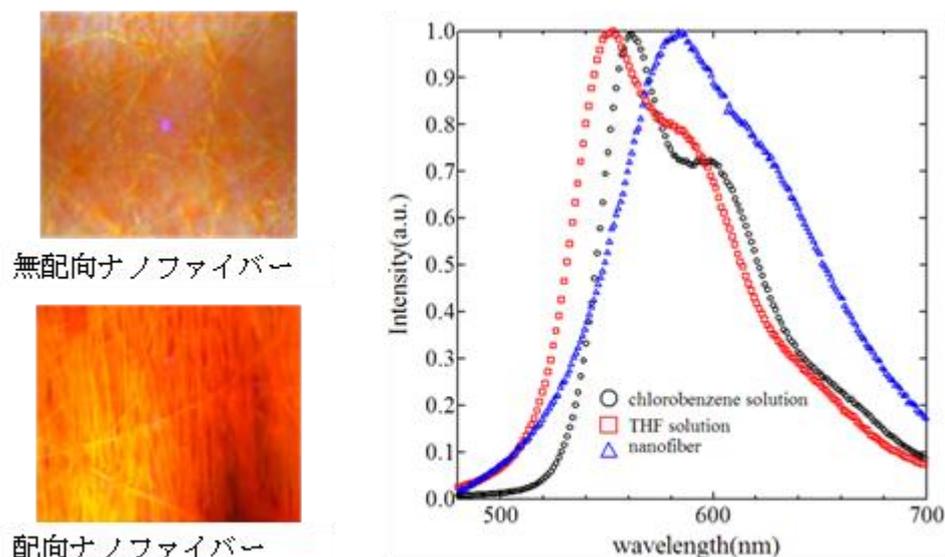
MEH-PPVを発光性・半導体有機高分子として用い、クロロホルムを溶媒としポリエチレンオキシド(PEO)を溶媒に対して3wt%添加する事でナノファイバーの作製に成功している。図(4)-8に無



図(4)-8 (左)無配向、(右)配向ナノファイバーのSEM像

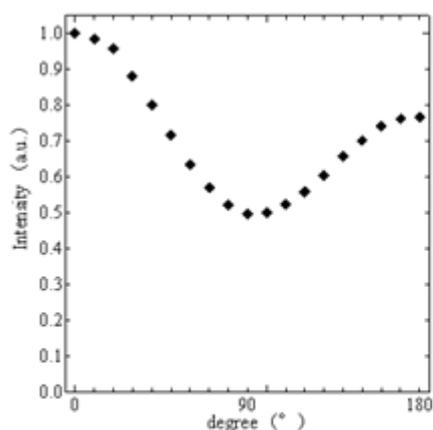
配向と配向したナノファイバーのSEM像を示す。これらを用いて光学特性を評価した。

ナノファイバーの励起光にCWレーザー(波長：405nm)を用いた時の発光の様子とその発光スペクトルを図(4)-9に示す。

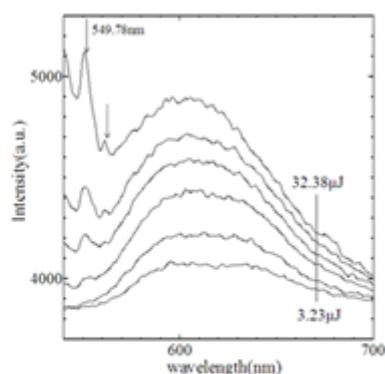


図(4)-9 ナノファイバーの発光の様子とそのスペクトル

また配向したナノファイバーから得られた発光には偏光特性があることが明らかとなった(図(4)-10)。ナノファイバー配向方向に対して同様方向に偏光したCWレーザー(波長：405nm)の励起光を入射したところ、 0° と 180° 入射で最も強い発光が得られ、 90° で最も発光が弱くなることから配向方向と同様の方向成分を持った発光が多く得られるということが確認された。



図(4)-10 励起光の偏光と配向方向の発光高強度変化



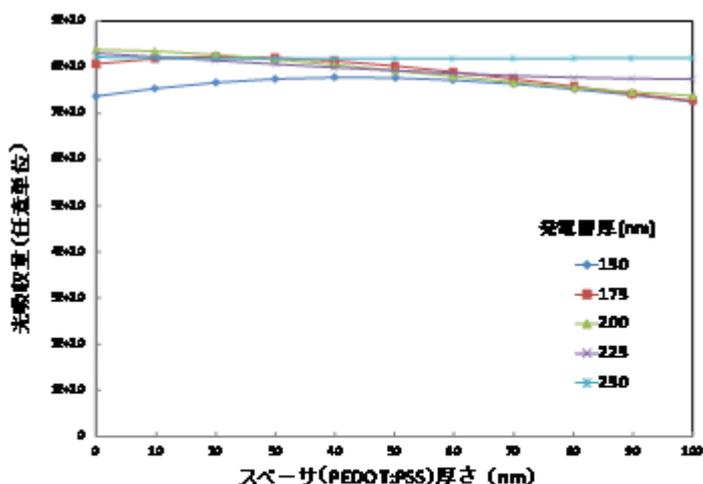
図(4)-11 強励起時のスペクトル変化

a. 強励起による Amplified Spontaneous Emission(ASE)スペクトル

次にナノファイバー配向方向に偏光したパルスNd:YAG SHGレーザー(波長:532nm)による強励起を行ったところ次のような結果が得られた(図(4)-11)。励起強度を上げることで549nmに新たなスペクトルが発生した。ナノファイバーの構造を反映した発光であると考えられる。

(3) 光利用効率向上デバイス設計

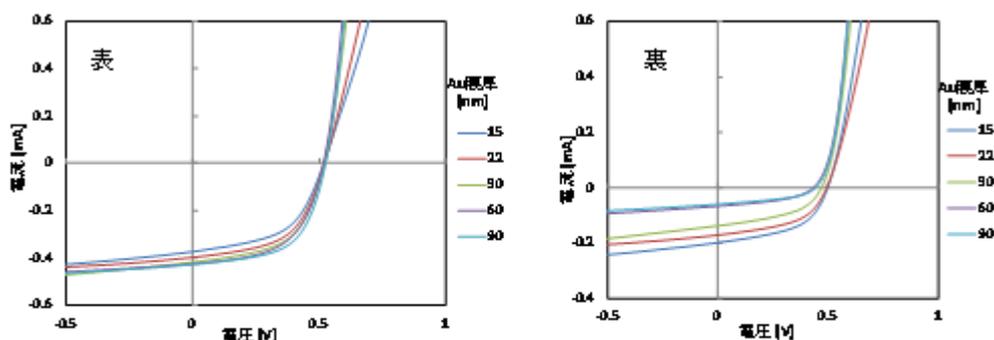
シミュレーション結果を図(4)-12に示す。発電層の厚さは150～250 nm（25 nm刻み）の範囲を



図(4)-12

発電層（P3HT/PCBM）における光吸収量のスペーサ層（PEDOT:PSS）厚依存性。

想定した（TiO_x層厚は10 nm、Au電極厚は90 nmで固定している）。発電層が厚い場合は、光が往路でほぼすべて吸収されるため、Au電極からの反射光との干渉はほとんど起こらず、スペーサ層厚に対する依存性は見られない。発電層が薄くなってくると依存性が若干見られる。スペーサ層が厚くなるにつれ、定在波の腹の位置がAu電極側へ徐々に寄るため、スペーサ層厚に対して単調に吸収量が減少する。最も薄い場合（150 nm）、最適なスペーサ層厚が50 nmあたりに存在する（スペーサが薄すぎると腹の位置が発電層からはずれてしまう）。ただし、いずれにしてもスペーサ層厚に対する依存性は非常に小さく、スペーサ効果以外の視点からPEDOT:PSS膜厚を最適化すべきであることが明らかとなった。Au電極層厚の異なる太陽電池に対してI-V測定を行った結果

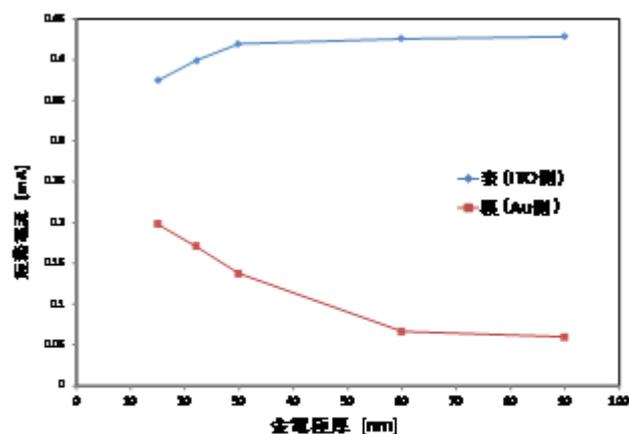


図(4)-13

(a)表面入射、(b)裏面入射に対するI-V特性のAu電極層厚依存性。

を図(4)-13に示す。表面からの入射の場合、Au電極が薄くなるに従い、直列抵抗が大きくなり、短絡電流が減少している。後者の理由は、Au電極からの反射が減少し、スペーサ効果が弱められたためであると考えられる。一方、裏面からの入射の場合、Au電極が薄いほど光透過性が高まり、

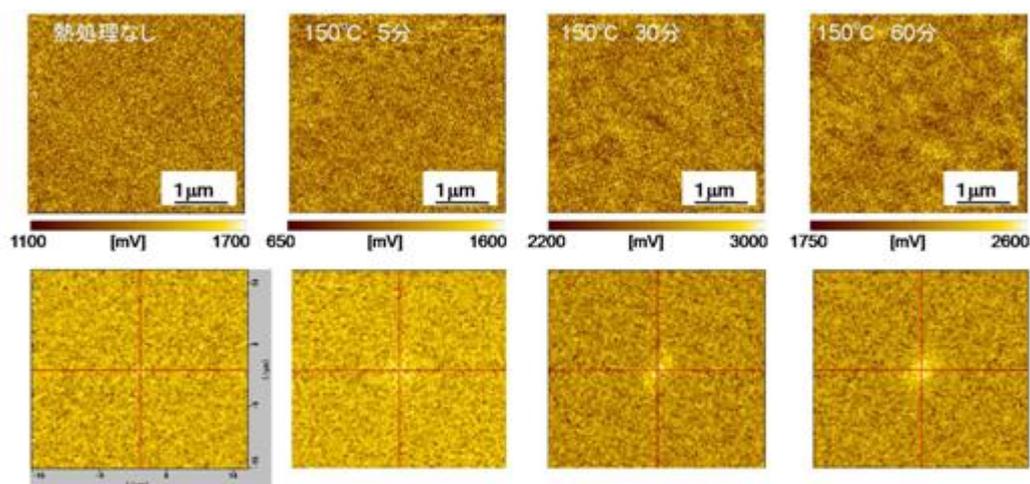
短絡電流が増大している。これらの結果をまとめ、Au電極層厚の関数として、短絡電流をプロットした結果が図(4)-14である。Au電極を薄くすることは、スペーサ効果低減よりもむしろ、裏面入射の発電量の増大への寄与が大であることが明らかとなった。



図(4)-14

表面入射・裏面入射に対する短絡電流値の Au 電極層厚依存性。

図(4)-15はアニーリング（150℃）時間が異なる試料に対して近接場光学顕微鏡により蛍光画像を計測した結果である。アニーリングとともに相分離が進行し、コントラストが明瞭になっていくようすがわかる。各蛍光画像の下にはそれぞれの空間周波数スペクトルを示している。アニーリングとともにスペクトルの中心部の成分が強くなっており、空間周波数の小さな（空間的に大きくうねる）相分離が形成されていることがわかる。このような明瞭な相分離の進行の観察は AFMによるモルフォロジー計測だけでは得られない情報である。

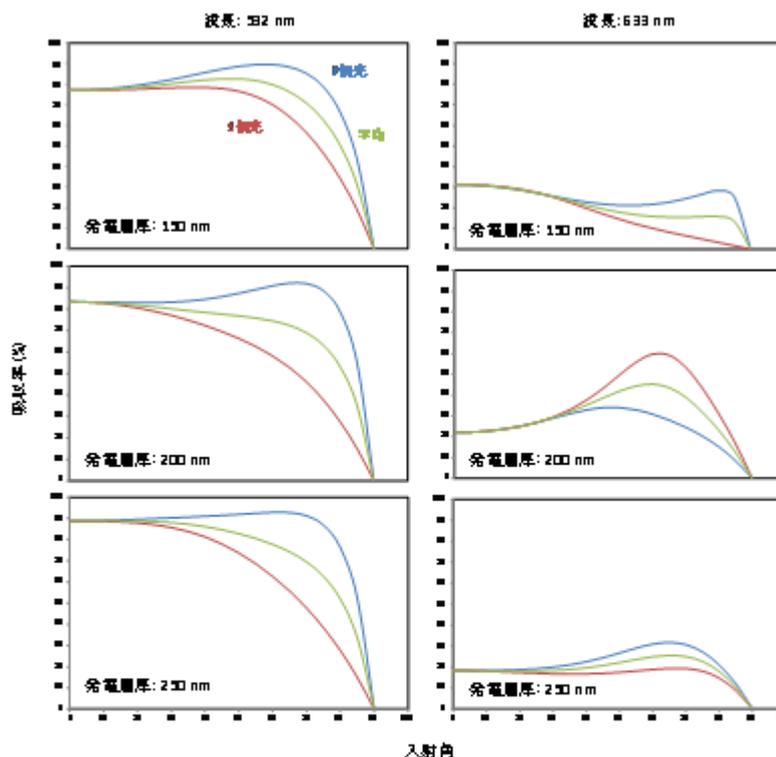


図(4)-15

アニーリング時間ごとの近接場顕微鏡による蛍光画像（上段）とその空間周波数スペクトル（下段）。

(4) 繊維形態光利用効率向上設計

計算結果を図(4)-16に示す。入射光波長532 nmと633 nmに対して、入射角の関数として、発電層での光吸収率をプロットしている。波長532 nmの光に対しては、発電層の吸収率が非常に大きいので、発電層厚依存性はほとんど見られない。一方、発電層での吸収が小さくなる波長633 nmの光に対しては、発電層厚に対する差異が顕著であり、200 nm近辺で吸収量が大きくなること明らかとなった。



図(4)-16

発電層 (P3HT/PCBM) における光吸収率の入射角依存性。入射光波長は 532 nm と 633 nm を仮定し、発電層膜厚 150 nm、200 nm、250 nm に対して計算をおこなっている。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

多層構造に対して簡便に発電層の光吸収量を計算する方法を提供し、太陽電池設計の効率化が促進される。また、FDTD法を導入することにより、発電層の相分離の度合いや不均一性を取り込んだ計算が将来的に可能となる。

カーボンナノチューブを紡績する基礎技術が確立できた。これにより太陽電池の芯線のみならずカーボンナノチューブが本来持つ強固な機械的強度を有する繊維の実現の可能性が出てきた。

設計パラメータが膨大な多層構造において、PEDOT:PSS層の干渉効果が決定的な影響を与えないことを見出した点は、最適化設計を効率的に進める意味で意義が大きい。また、エネルギーの効率的利用にあたって、太陽電池の両面使用は有効であり、Au電極厚の最適化にあたっては、干渉効果に関する知見は大きな役割を果たす。また、近接場光学顕微鏡による蛍光イメージングは、

従来活用されてきた原子間力顕微鏡によるモルフォロジー観察と相補的な情報を与え、発電層の改善に向けて有力な計測手段となる。

通常行われる平面型への垂直入射に対するシミュレーションからは容易に推測されない結果が得られた。特に長波長域においては、膜厚に対して複雑な挙動がみられ、計算機シミュレーションによる慎重な設計が必要であることが示唆された。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ1、2、3にすでに記載済みであるが、以下再録する。本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源や廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 櫻井啓紀、高島瑛介、斎木敏治：第10回レーザー学会東京支部研究会 (2010)
「逆型有機薄膜太陽電池の膜厚最適化」
- 2) 高島瑛介、斎木敏治：第10回レーザー学会東京支部研究会 (2010年3月3日)
「近接場蛍光イメージングによる有機薄膜太陽電池活性層のナノ構造観察」

- 3) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2009年2月）
- 4) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2010年2月）
- 5) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：メインシアター特別講演（2010年2月）
- 6) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：ミニシアター講演（2010年2月）
- 7) 櫻井 啓紀，高島 瑛介，表 研次，齋木 敏治：第71回応用物理学会学術講演会（2010）
「近接場蛍光イメージングによる有機薄膜太陽電池活性層のナノ構造観察」
- 8) 永山大貴、高島瑛介、櫻井啓紀、齋木敏治：第11回レーザー学会東京支部研究会（2011）
「逆型有機薄膜太陽電池の設計・作製と発電効率評価」
- 9) 高島瑛介、永山大貴、池田周一郎、齋木敏治：平成23年度金沢大学-富山大学共同企画
有機系太陽電池シンポジウム（2011）
「近接場蛍光イメージングによる有機薄膜太陽電池のナノ構造観察」
- 10) 池田周一郎、永山大貴、高島瑛介、齋木敏治：第11回レーザー学会東京支部研究会（2012）
「レーザ照射による有機薄膜太陽電池発電効率の向上」
- 11) 永山大貴、齋木敏治：第2回有機太陽電池ワークショップ（2012）
「高発電効率と高光透過性の両立に向けた逆型有機薄膜太陽電池の層構造最適化」
- 12) 三枝将大、永山大貴、山城郁也、齋木敏治：第12回レーザー学会東京支部研究会（2013）
「両面受光型有機薄膜太陽電池に向けた金電極厚の最適化」

（3）出願特許

特に記載すべき事項はない。

（4）シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

（5）マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞（2009年2月20日、全国版、23面、日刊工業新聞社賞はイデアルスター）
- 2) 日経産業新聞online（2009年4月3日、全国版、テクノサイエンス面、太陽電池にも新炭素物質—ナノテク展でイデアルスターが紹介）
- 3) 半導体産業新聞（2009年4月29日、全国版、5面、フラーレン用いた有機太陽電池を開発）
- 4) 日経産業新聞（2010年2月18日、全国版、1面、糸状「編む」太陽電池）
- 5) 日経産業新聞（2010年4月6日、全国版、11面、イデアルスターの糸状太陽電池に注目が集まった）

（6）その他

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー展ナノテク大賞日刊工業新聞社賞（2009年2月）

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない。

(5) 繊維形態デバイス設計

株式会社イデアルスター

表 研次

大泉春菜・横尾邦義・大東弘二・山本恵彦・
小野吉弘

平成21～24年度累計予算額：3,212千円（うち24年度：795千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨] 本サブテーマは、有機薄膜太陽電池の繊維形態化実現に向けた構造の設計に当たる。繊維型太陽電池の基本的な構造は導電性繊維を中心線とした同軸型であり、5年間のプロジェクトではまず芯線材料の選定を行った。芯線材料はmetal繊維、導電性高分子繊維、フレキシブルプラスチック繊維に導電性高分子をコーティングした繊維、炭素繊維、CNT fiber (Carbon Nanotube fiber、カーボンナノチューブ繊維)を選定した。次にそれぞれの芯線に応じて選択可能な積層構造の設計を行った。最終年度ではより実現化に向けた構造として、CNT fiberを芯線に用いた繊維型太陽電池の構造設計を行った。

[キーワード] 繊維型太陽電池、電極芯線、導電性高分子、炭素繊維、CNT fiber

1. はじめに

軽量性、高フレキシブル性が特徴の有機薄膜太陽電池を繊維形態化することによってその特徴をさらに生かすことが可能になる。また繊維形態の場合、「編む・織る」によって多様な素子パターンを取り入れることが可能となり、基板型の太陽電池が設置できない場所への設置が可能になるなど太陽電池の利用範囲の拡大化が期待できる。本サブテーマは以下の3つのサブサブテーマにより構成されている。

- (1) 繊維型太陽電池構成材料1次絞込
- (2) 繊維型太陽電池構造1次設計
- (3) 繊維型太陽電池構造最終設計

2. 研究開発目的

材料選定及び構造設計によって有機薄膜太陽電池の繊維形態化を実現させることを目的とする。

3. 研究開発方法

(1) 繊維型太陽電池構成材料1次絞込としては、繊維型太陽電池の芯線電極に使用可能な導電性繊維の調査及び選定を行った。(2) 繊維型太陽電池構造1次設計では、選定した芯線材料に対して用いることができる同軸型積層構造の設計を行った。(3) 繊維型太陽電池構造最終設計においては、有機薄膜太陽電池の繊維形態化の実現化に向けた観点から最も高効率化の期待できる材料の選定及び積層構造の最終設計を行った。

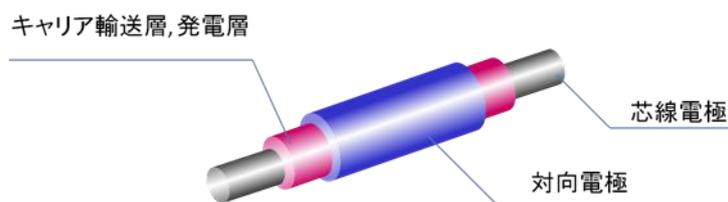
4. 結果及び考察

(1) 繊維型太陽電池構成材料1次絞込

構成材料としてまず芯線材料の選定を行った。繊維には様々な種類が存在するが、繊維型太陽電池の芯線電極として用いるためには導電性を有する必要がある。導電性を有する繊維には、metal繊維、導電性高分子繊維、導電性高分子コーティングプラスチック繊維、炭素繊維、CNT fiberが挙げられる。metal繊維は芯線電極として高い導電性が期待できるが、重量やフレキシビリティという点では繊維型太陽電池に用いる大きなメリットは期待できない。また、溶液プロセスの場合は腐食を起こさない耐薬品性が必要になってくる。導電性高分子繊維の場合は繊維化が可能な材料を選ぶ必要があり、代表的な導電性高分子のPEDOT:PSSやPolyanilineは繊維を作ることが可能である。しかし一方で導電性がmetalのように高くないことや、繊維そのものの強度が強くないという問題点もある。ただし、導電性の面では材料に依存するため、今後高導電性の材料が開発されれば電極としての利用は期待できると考えられる。導電性高分子コーティングプラスチック繊維に関しては、ナイロンの繊維にPEDOT:PSSをコーティングしたものが一例として挙げられる。この場合、繊維としての特性（フレキシビリティ、強度や耐熱、耐薬品性など）は下地繊維に依存し、電極としての特性はコーティングする導電性高分子の特性に依存することとなる。炭素繊維やCNT fiberなどのカーボン系の繊維はmetal同等の導電性を持つが、フレキシビリティ、軽量性、耐薬品性といった面ではmetal材料よりも優れており、繊維型太陽電池の芯線電極としての優位性は高いと言える。

(2) 繊維型太陽電池構造1次設計

次に選定した芯線材料上に同軸円筒型で積層が可能となる1次構造の設計を行った。有機薄膜太陽電池の基本的な素子構成は、図(5)-1に示すような芯線電極/キャリア輸送層/発電層/キャリア輸送層/対向電極であり、使用する芯線電極によって上に積層できる材料や構造設計の選択が必要になる。表(5)-1に各芯線に対して積層可能な構造と選択できる材料を示した。芯線電極上の第一層としては電子輸送層、hole輸送層が積層できる。電子輸送層としてはTiO_x, ZnO、hole輸送層は



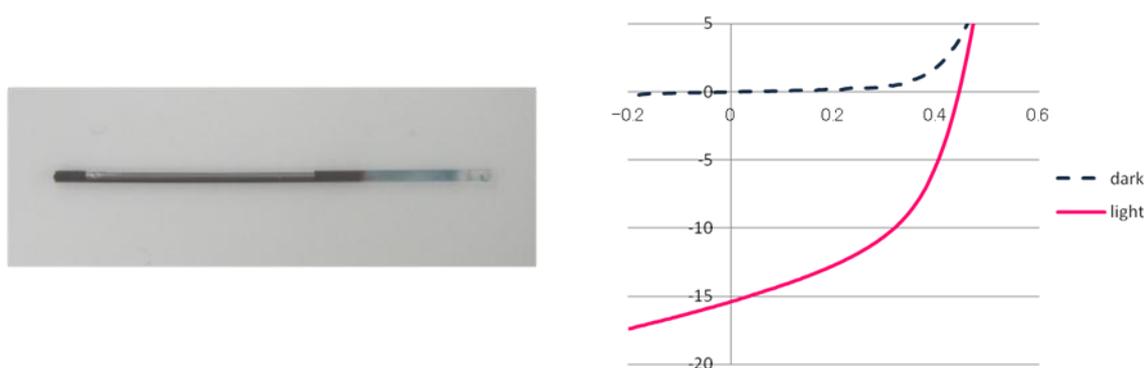
図(5)-1 繊維型太陽電池基本形状

表(5)-1 繊維型太陽電池構成材料及び積層構造

芯線電極	第一層	第二層	第三層	対向電極
metal 導電性高分子 導電性高分子コートプラスチック繊維 炭素繊維 CNT fiber	[電子輸送層] TiO _x , ZnO [hole輸送層] PEDOT:PSS, MoO ₃	[発電層] P3HT:PCBM	[hole輸送層] PEDOT:PSS, MoO ₃ [電子輸送層] TiO _x , ZnO	PEDOT:PSS Metal薄膜 Metalメッシュ Metalパターン (ITO)

PEDOT:PSSが標準であるが、下地芯線電極上に成膜が可能な材料及びプロセスの選択が必要である。第二層の発電層はP3HT:PCBMブレンド膜などが挙げられ、ここに高発電効率の得られる発電層を成膜することで繊維型太陽電池の発電効率向上が見込める。発電層上の第三層には第一層と対になるキャリア輸送層を積層するが、これも他の層同様に下地に均一成膜が可能な材料及びプロセスの選択が必要である。対向電極は同軸型構造では光を入射させる側の電極にあたるため、光透過性の高いものが求められる。PEDOT:PSSは透明電極材料として利用が可能である他に、metal膜をメッシュなどにパターン化することで導電性と光透過性を兼ね備えた対向電極を得られると期待できる。

本プロジェクトでは構造の1次設計に基づいてmetal芯線及び導電性高分子コートプラスチック芯線を使用した繊維型太陽電池素子を実際に作製し、同軸型構造での発電の原理実証に成功している。図(5)-2には導電性高分子コートプラスチック芯線同軸型太陽電池とその発電特性を示した。



図(5)-2 導電性高分子コートプラスチック繊維同軸型太陽電池及びその発電特性

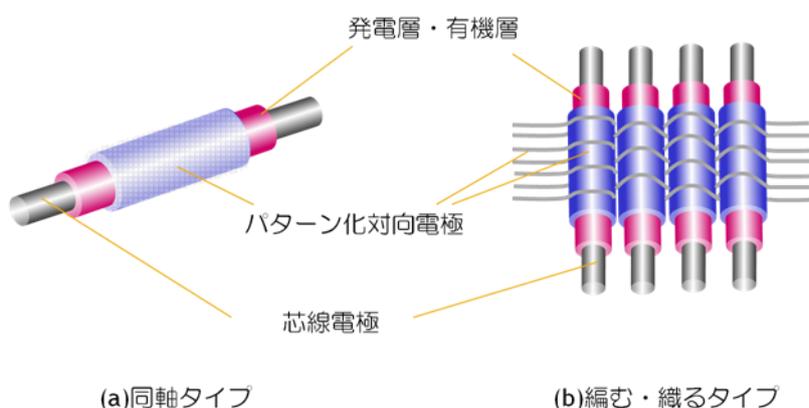
(3) 繊維型太陽電池構造最終設計

さらに、本研究ではより実用化に近付けるための最終的な構造の設計を行った。metal芯線や導電性高分子コートプラスチック芯線は、fiberというよりwireに近い素材であり、繊維型太陽電池の実用化に向けては芯線の細線化が求められる。また、metalや導電性高分子コートプラスチック繊維では、物性の面で有利な点と不利な点がそれぞれあり、いずれも実用化に向けた素材としての使用は難しい。そこで本研究ではCNT fiberを最終的な芯線電極材料に位置付けて実用化に向けた繊維型太陽電池の最終設計を行った。CNT fiberは前述の通りmetal同等の導電性を持ち、フレキシビリティ、軽量性、耐薬品性、加工性といった面ではmetal材料よりも優れている。しかし、このCNT fiberには表面にほつれや撚りによる凹凸があり、そのまま使用するとショートを引き起こす要因となる。したがって、有機層の積層に先だってCNT fiberの表面平滑化と形状の固定化が必須となり、その方法として導電性高分子でのコーティングが挙げられる。導電性高分子でCNT fiberをコーティングした場合、その上に積層できる材料はコーティング材料に応じて限られる。有機薄膜太陽電池はほとんどの層を溶液の塗布プロセスで積層していくため、例えばコーティングする導電性高分子が水溶性の場合は上の層に水系のプロセスは使用できなくなる。一方、下地コーティング層を侵さないような溶液プロセスの場合はこのような問題は生じなくなるが、その場合は相互の濡れ性を考慮する必要がある。本研究では、CNT fiberの下地コーティングとして導電性、コーティング後の表面平滑性の点から水分散系PEDOT:PSSを使用することとした。

CNT fiber/PEDOT:PSSを電極として考えた場合、有機薄膜太陽電池の基本構造からすればその上に積層されるのは電子輸送層もしくはhole輸送層となる。表(5)-1に示したように電子輸送層を積層する場合はその材料にTiOx, ZnOなどが挙げられ、hole輸送層の場合は、PEDOT:PSSがそのままhole輸送層として使用できる。次に積層されるのは発電層となるが、これはP₃HT:PCBM(クロロベンゼン溶液)などの材料を用いる。主に発電層材料の溶媒として使用されるクロロベンゼンやODCBは下層のPEDOT:PSSを侵すことが無いため、これらの溶媒を使用するプロセスであれば発電層材料自体には選択の幅がある。発電層の上には電子輸送層もしくはhole輸送層を積層する。考えられる材料は前述の通りであるが、いずれの場合も5年間の研究で検討してきた多くの成膜プロセスは親水性の膜を侵すものが多い。しかし、下地になる発電層はそれらに対して安定であるため選択肢はいくつか考えられる。むしろここでは発電層への濡れ性、密着性といった点を考慮する必要がある。

CNT fiber電極の対向電極としては、素子内部への入射効率の点から高光透過性のものが求められ、ITO、導電性高分子、metal

薄膜・パターン化などが選択される。上記の設計によって同軸型の繊維型太陽電池が得られると考えられるが、CNT fiberのフレキシブル性を生かした形として図(5)-3に示すように同軸型以外にも編み込み・織りこみで素子パターンを設計することが可能であり、これによって素子面積の増大化や発電効率の向上が見込め、繊維型太陽電池の実現化が期待できる。



図(5)-3 CNT fiber 芯線型太陽電池形状

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

同軸型構造で繊維型太陽電池の発電実証を行い、より実用化に向けた構造の設計を行ったことは、有機薄膜太陽電池利用拡大への大きな進展であり科学的意義は大きい。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ1、2、3、4にすでに記載済みであるが、以下再録する。本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本

研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。

- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが不要で、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

特に記載すべき事項はない

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示 (2009年2月)
- 2) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示 (2010年2月)
- 3) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：メインシアター特別講演 (2010年2月)
「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 4) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：ミニシアター講演 (2010年2月)
「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 5) 表研次：第1回有機薄膜太陽電池部門公開シンポジウム：講演 (2011年1月)
「有機薄膜太陽電池の環境分野への貢献について」

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない

(4) シンポジウム、セミナーの開催 (主催のもの)

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞 (2009年2月20日、全国版、23面、日刊工業新聞社賞はイデアルスター)
- 2) 日経産業新聞online (2009年4月3日、全国版、テクノサイエンス面、太陽電池にも新炭素物質—ナノテク展でイデアルスターが紹介)
- 3) 半導体産業新聞 (2009年4月29日、全国版、5面、フラーレン用いた有機太陽電池を開発)
- 4) 日経産業新聞 (2010年2月18日、全国版、1面、糸状「編む」太陽電池)
- 5) 日経産業新聞 (2010年4月6日、全国版、11面、イデアルスターの糸状太陽電池に注目が集まった)
- 6) 日本経済新聞 (2010年10月11日、全国版、11面、イデアルスター糸状太陽電池を開発)
- 7) 化学工業日報 (2013年2月1日、畳める太陽電池開発)
- 8) 電波新聞 (2013年2月15日、CNT.実用化間近に)

(6) その他

受賞歴

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー展ナノテク大賞日刊工業新聞社賞

8. 引用文献

特に記載すべき事項はない

(6) 繊維型太陽電池製作

株式会社イデアルスター

表 研次

大泉春菜・横尾邦義・大東弘二・山本恵彦

小野吉弘

静岡大学

根尾陽一郎

金沢大学

高橋光信・桑原貴之

九州産業大学

古賀啓子

平成21～24年度累計予算額：23,308千円（うち24年度：11,318千円）

予算額は、間接経費を含む。

[要旨]

感光層自体を繊維化した高分子材料で構成する手法としてエレクトロスピンングを選択し、装置開発から代表的な高分子半導体のナノファイバー化に成功した。

100°Cの加熱で製膜できるゾルゲル酸化亜鉛膜を開発し、大気中低温プロセスによる長寿命フレキシブル有機薄膜太陽電池の開発に成功した。この太陽電池作製プロセスは大気中低温で行えるため、繊維型太陽電池にも応用できるものと期待される。

繊維型太陽電池の芯線に求められる性能は、低抵抗という電気特性のみならず、布状へ加工できる高度な機械的強度である。1ステップ成長による高密度高速成長を実現したカーボンナノチューブCNTを選択し機械的強度の更なる向上を行った。カーボンナノチューブから引き抜く際に同時にスピンドルを行いより強固なファイバーを作製した。また形成後ポスト処理としてスピンドルを加えることでその強度が更に向上することに成功した。

高耐久性の逆型構造を繊維太陽電池に適用するために不可欠な紫外光なしで駆動する低温プロセスで作製できる電子捕集層(ZnO)を見出すことができた。また、光透過性のあるPEDOT:PSSは正孔捕集層としてのみ機能するのではなく補助集電極としての役割も果たしていることが分かった。繊維型素子の光が当たらない部分にAu集電極を形成させておけば、PEDOT:PSSが導電性であるためにAu電極まで光生成した正孔を移動させて太陽電池として機能させることが可能である。

最終的にCNT繊維を芯線とする太陽電池が製作されたので、引張試験を行い、その破断面を走査型電子顕微鏡で観察し、各層の厚さと接着性を評価した。

metal繊維型、導電性高分子コートプラスチック繊維型の太陽電池を作製し、発電を実証した。

さらに、有機薄膜太陽電池の繊維形態化に向け芯線電極材料にCNT繊維を用いて同軸型及びシートタイプの繊維型太陽電池をそれぞれ作製し、実際に発電に成功した。

[キーワード]

逆型有機薄膜太陽電池、繊維型太陽電池、酸化亜鉛、カーボンナノチューブ繊維(CNTfiber)、エレクトロスピンング、ナノファイバー、化学浴析出法、酸化チタン、引張試験

1. はじめに

ファイバー形状のデバイスは、大規模エレクトロニクス、センシング、熱電発電、そして照明での使用に魅力的である。ファイバーの大きさと繊維技術の組み合わせにより、ファイバーベースの太陽電池は、費用対効果の高く拡張性のあるエネルギーハーベストとなり得る。ファイバー形状を利用することで、平面型の太陽電池に無い利点を得ることができる。ファイバー化により、軽量化、小型化や、ファイバー径を小さくしていくと、その比表面積を飛躍的に増大させることができる等の利点がある。また、ファイバーと繊維技術の組み合わせにより「編む」といったこれまでの太陽電池にはなかった概念も発現させることができると期待される。そのため、ファイバー形状を利用した太陽電池の作製を目指した。また繊維型太陽電池を想定した場合、芯線に同心円状に被覆を繰り返す場合には、繊維形成後に布状への加工が必要となる。本サブテーマでは感光層自体を繊維状の不織布で構成することで、布への加工を不要とし、感光層自体が基板となり、また容易に大面積化出来ると考えた。この方法としてエレクトロスピンニングを選択した。エレクトロスピンニングでは線径が1マイクロメートル以下のナノファイバーが形成可能であり、表面積が著しく増大する。この表面積の増大は太陽光発電を想定した場合には非常に有利には作用することが考えられる。これで得られた感光層ナノファイバーを用いた太陽光発電を初めて行った。

平面型の有機薄膜太陽電池に利用されている材料の中で、繊維形態の太陽電池にすることで利用できないものがあり、その代替材料を探索する必要がある。金沢大学では、探索した代替となり得る材料を用いて繊維型太陽電池の構造設計を行い、サブテーマに沿って以下の具体的な研究を行った。

繊維型太陽電池の重要な構成材料として、高い機械的強度を有し低抵抗な芯線材料が必須である。求められる性能としては、太陽光発電の効率を阻害しないために低抵抗であり、かつ繊維で形成される太陽光発電デバイスの優位性を確保するためにフレキシブル性に優れ、また繰り返し畳んだり広げたりする使用に耐えられるだけの機械的強度に富んだ電極繊維である必要があると考えられた。これを芯線とし同軸上の電子輸送層、感光層、ホール輸送層、透明電極を形成し繊維型太陽電池が作製される。また太陽電池が形成された繊維は布状に加工される事で大面積化を目指す。カーボンナノチューブは炭素SP₂混成軌道により構成され化学的に安定であり、機械的にもアルミニウムの半分の質量で、鋼鉄の20倍の強度をもちヤング率は1TPa、また引張強度は10GPaと言われており用途の仕様を満足する物性を有している。また熱伝導度はダイヤモンドを超える高い値6000W/m・Kであり、デバイスが高熱になり変換効率が劣化する問題が生じた際にヒートシンクとして優れた冷却パスと成り得る。以上のカーボンナノチューブの物性から、中心電極の形成材料として我々はカーボンナノチューブを選択した。新たに超成長法としてChloride Mediated Chemical Vapor Deposition(CVD)法を開発し、紡績可能なカーボンナノファイバーの作製に成功した。ファイバー形成の最適化を目指すため、引き抜きいた後に繊維に加工していたプロセスを改良し引き抜きながら高速回転を加えスピンドルカーボンナノファイバーの形成を行った。

本研究開発は、プロジェクト終了時点（平成24年度末）において、エネルギー変換効率5%以上のフィルム有機薄膜太陽電池を開発することであり、最終目標である効率5%を見通せる技術の確立および素子の性能向上を目的としている。

一般的な繊維の引張試験に使用される巻き付けチャックのテストと直径10μmの炭素繊維1本の引張試験方法のテストを行い、繊維の力学測定評価の手法を確立した。最終的には繊維型太陽電池が、画期的なCNT繊維を芯線とすることになったため、このCNT繊維太陽電池の力学特性を

評価した。CNT繊維は金属並みの導電性を有し、機械的強度、フレキシビリティ、軽量性、耐薬品性の面で他の導電性繊維よりも非常に優れた素材である。このCNT繊維を芯線電極材料として使用し、発電可能な繊維型太陽電池素子が作製できれば実用化に向けて大きな進展となる。

本サブテーマは以下の3つのサブサブテーマで構成されている。

- (1) 繊維型太陽電池プロセス開発
 - 1) 芯線プロセス開発
 - 2) 発電層プロセス開発
- (2) 繊維化太陽電池の力学物性・光学物性・電気特性評価
 - 1) 芯線特性
 - 2) 発電層特性
 - 3) 力学特性
- (3) 繊維型太陽電池作製試作

2. 研究開発目的

(1) 繊維型太陽電池プロセス開発

1) 芯線プロセス開発

P3HTをナノファイバー化し、感光層として利用する太陽電池を作製しその電気特性について評価を行う事を目標とする。

2) 発電層プロセス開発

繊維型太陽電池プロセス開発のベース技術として、大気中低温プロセスで作製できる有機薄膜太陽電池の開発を行う。この目的のために、新規ゾルゲル酸化亜鉛膜を開発し、有機薄膜太陽電池の電子捕集層への応用を試る。

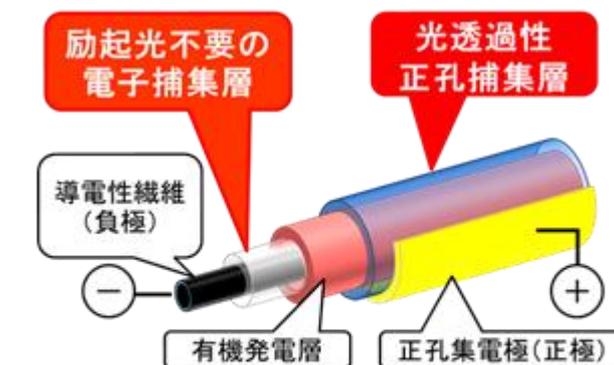
(2) 繊維化太陽電池の力学物性・光学物性・電気特性評価

1) 芯線特性

サブテーマ(2)で示した試作ファイバーと比較し、より強固な線径の細い太陽電池の芯線材料を形成する事を目的としている。

2) 発電層特性

高耐久性を有する繊維型太陽電池を開発するためには、化学的に安定な電極部材から構成された逆構造を採用することが望ましい。そのためには、図(6)-1に示されるように、構成部材として、励起光がなくても機能する電子捕集層と、光を十分透過する正孔捕集層の開発が必要である。本研究ではその基礎技術として、平板型素子を用いて、(a)電子捕集層のUV光が素子性



図(6)-1 逆構造繊維型有機太陽電池の概略図と部材要件

能に及ぼす影響、(b)両面受光型素子による裏面入射時における光電変換特性について評価する。

3) 力学特性

CNT繊維太陽電池の力学特性を評価する。

(3) 繊維型太陽電池作製試作

繊維型太陽電池を作製し、実用化へ向けた基盤技術の確立を目的とする。

3. 研究開発方法

(1) 繊維型太陽電池プロセス開発

1) 芯線プロセス開発

感光層であるP3HTにPCBMを添加すると光電流の著しい増大がある事は広く知られている。まずPCBMの最適な添加量を求め、且つナノファイバー化する際に妨げにならない条件についても検討を行った。感光層の混合比が決定した所で実際にナノファイバーを形成する。ナノファイバーはパターン形成されたITO付きガラス上にPEDOT:PSSを塗布しその上に形成する。最後にシャドーマスクを用いAlを電極として蒸着しデバイスの完成となる。

有機太陽電池のI-V特性測定のための装置には、窒素雰囲気中でハロゲンランプ(HOYASCHOTT製、Megalight50、ランプ型式：JCR12V 50W 20H、ランプの輝度：1.073 cd/m²)を光源として用いた。

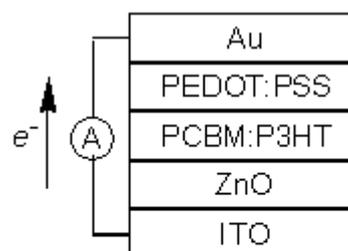
2) 発電層プロセス開発

従来法として、2-メトキシエタノールとエタノールアミン(MEA)の混合溶媒に酢酸亜鉛を溶解させたZnO前駆体溶液を基板上に滴下し、2000rpmで30秒間スピコートした後、250°Cで1時間加熱をすることでZnOをガラス基板上に製膜した。また、新規開発した製膜プロセスとして、

表(6)-1 ゾルゲル酸化亜鉛製膜条件

Run	基板	亜鉛源	錯化剤	ZnO 加熱条件
1	ガラス	酢酸亜鉛	MEA	250°C, 1h
2	ガラス	亜鉛アセチルアセトナート	AA	250°C, 1h
3	PET	亜鉛アセチルアセトナート	AA	100°C, 1h

2-メトキシエタノールとアセチルアセトン(AA)の混合溶媒に亜鉛アセチルアセトナートを溶解させた新規ZnO前駆体溶液を基板上に滴下し、1000rpmで30秒間スピコートした後、ガラス基板の場合には250°Cで1時間加熱することで、PET基板の場合には100°Cで1時間加熱することで、それぞれZnO薄膜を製膜した。本実験で実施した酸化亜鉛製膜条件を表(6)-1にまとめて示した。



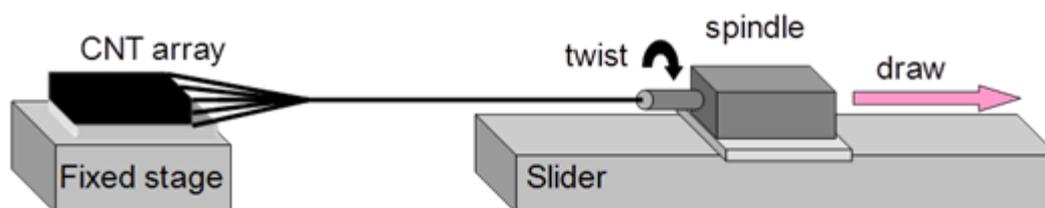
図(6)-2 ITO/ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au型素子の構造

このように開発した ZnO 膜の上に PCBM:P3HT 発電層および PEDOT:PSS 正孔輸送層をスピコート法で製膜し、裏面電極として Au を真空蒸着後、150℃及び 70℃の加熱処理をして、図(6)-2 の素子構造を持つ有機薄膜太陽電池を作製した。こうして得られた素子を AM1.5G(78mW/cm²) 擬似太陽光照射下、電流電圧曲線を測定することにより電池性能を評価した。また、ZnO 薄膜の表面形状は AFM を用いて評価した。

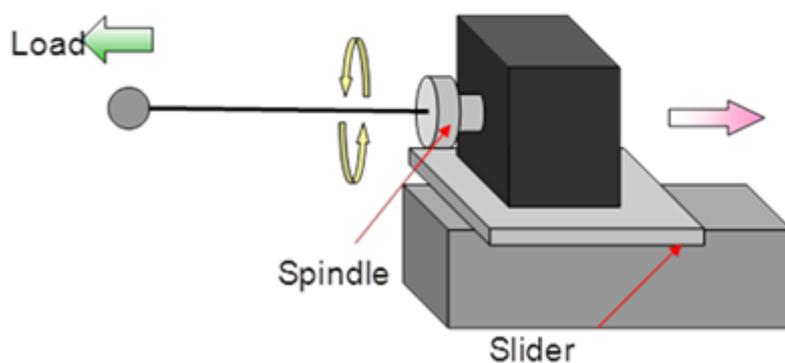
(2) 繊維化太陽電池の力学物性・光学物性・電気特性評価

1) 芯線特性

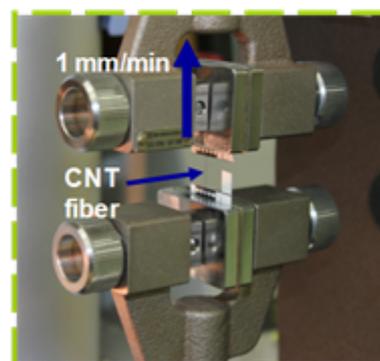
新たにカーボンナノチューブ巻き取り機を開発した。図(6)-3にその概要を示す。成長したカーボンナノファイバーを引き抜くと同時に高速回転を加え、スピンドルカーボンナノファイバーを形成する。更に機械的強度を増加させる為に行ったポストスピンドル処理について図(6)-4に示す。この様にして作製されたファイバーは図(6)-5の引張試験機により機械的強度を測定する。



図(6)-3 スピンドルカーボンナノチューブファイバーの作製方法



図(6)-4 スピンドルカーボンナノチューブファイバーのポストスピンドル処理

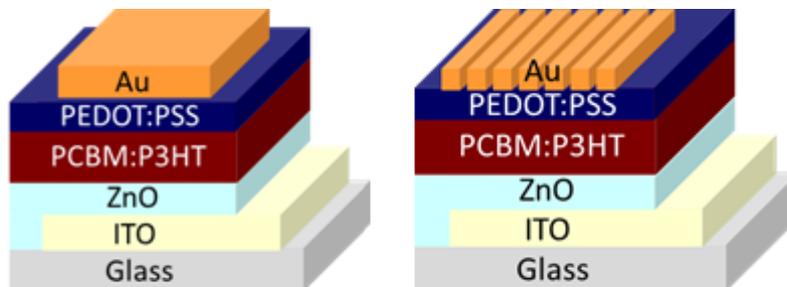


図(6)-5 引張試験機

2) 発電層特性

2-メトキシエタノールとアセチルアセトン(AA)の混合溶媒に亜鉛アセチルアセトナートを溶解させた新規ZnO前駆体溶液をITOガラス基板上に滴下し、1000rpmで30秒間スピコートした後に250℃で1時間加熱することで、電子捕集層であるZnO薄膜を製膜した。これらの電子捕集層の上に、有機発電層PCBM:P3HT膜はPCBMとP3HTを重量比4:5で共に溶解した*o*-ジクロロベンゼン溶液から、また正孔捕集層PEDOT:PSS膜はその水分散溶液から、それぞれスピコート法により製膜した。ここまでの製膜操作は全て大気中で行った。最後に、裏面の正孔捕集電極としてAu電極

を、図(6)-6に示されるようにベタあるいはスリット状に真空蒸着を行い、ITO/ZnO(60nm)/PCBM:P3HT(200nm)/PEDOT:PSS(100nm)/Au型素子（有効素子面積：1.0cm²）を作製した。こうして得られた素子をAM1.5G(100mW/cm²) 擬似太陽光照射下、電流電圧曲線より電池性能を評価した。



図(6)-6 ITO/ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au型素子の構造
(左)片面受光型素子、(右)両面受光型素子

3) 力学特性

CNT繊維とCNT繊維を使用した繊維型太陽電池の引張試験を行った。今田製作所製引張圧縮試験機SV-100-Eを用いて、引張試験をおこなった。試料をそのまま平板型チャックでつかんで測定するか、試料をサンドペーパーではさみ、エポキシ接着剤にて接着したものを平板型チャックでつかんで測定した。引張速度は5mm/minである。

繊維の直径は、光学顕微鏡（オムロン製Dデジタルファインスコープ VC-7700）または走査型電子顕微鏡（日立製TM3000）を用いて測定した。破断後の形態観察は走査型電子顕微鏡（JEOL JSM-6060）を用い、そのまま（金のコーティングなし）で加速電圧5kVにて測定した。

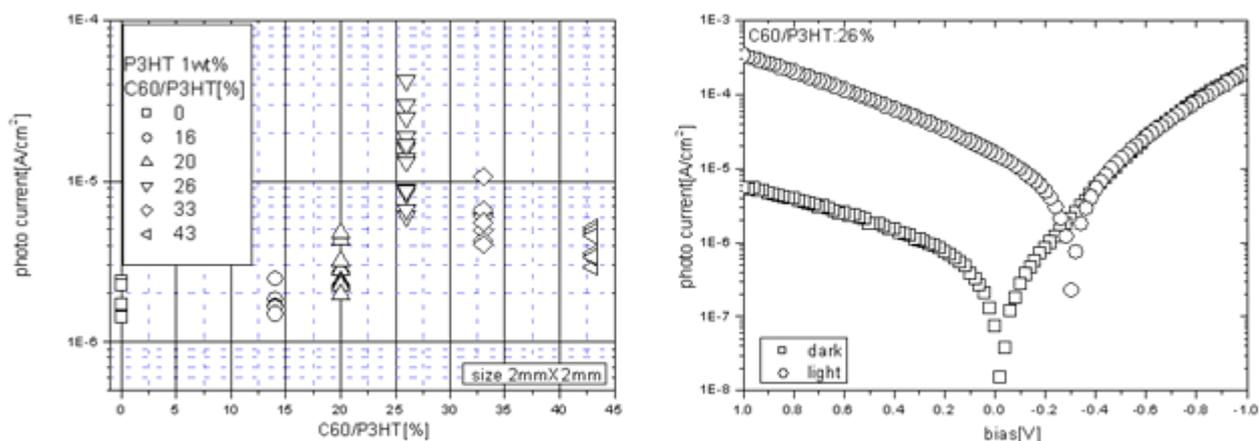
(3) 繊維型太陽電池作製試作

本研究で作製する繊維型太陽電池の芯線材料はCNT繊維(CNT fiber)である。CNT繊維はCNT一本一本が分子間力で結合した繊維であり、導電性が高く、軽くてフレキシビリティが高いことから繊維型太陽電池の電極材料として非常に期待できる。しかし一方で、CNT繊維は一本もののwireとは異なり、裁縫糸のように表面にはほつれや撚りによる凹凸が存在する。これは太陽電池構造を積層していくうえで、電極間ショートを引き起こす決定的な要因となり得る。そこでCNT繊維を使用した太陽電池作製に先立ち、CNT繊維表面の平滑化と形状を固定化する処理を行った。方法としては、溶液の含浸によるコーティングが挙げられるが、その場合CNT繊維自体の導電性を著しく低下させないものが必要となる。そこで、本実験では導電性高分子でCNT繊維をコーティングする方法を検討した。このときコーティングに使用する導電性高分子材料はPEDOT:PSSとした。次に素子の積層構造の選定をサブテーマ5の繊維形態デバイスに基づいて行った。このとき積層構造の選定評価はCNT繊維をITOで代用した平面基板型素子を用いて行った。素子作製は、CNT繊維芯線同軸型素子とCNT繊維シート型素子について行った。

4. 結果及び考察

(1) 繊維型太陽電池プロセス開発

1) 芯線プロセス開発



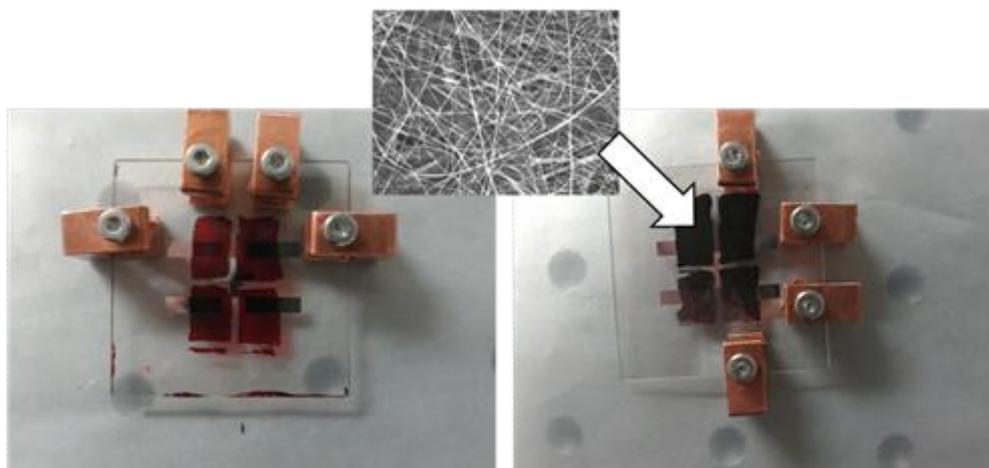
図(6)-7 PCBM/P3HT 混合比の光起電力における影響

P3HTにPCBMを添加する効果について評価を行った。溶媒としてトルエンを用いた。PCBM/P3HTの重量比をパラメータとした。素子はITO基板に溶液をスピコート、アニールし、アルミニウムで挟んだ構造である。その時の光照射時のOVでの電流値を図(6)-7に示す。PCBM添加量を増加すると光起電力が増大することがわかる。その条件には最適値がありこの場合は26%であった。

ナノファイバー形成した感光層での発電を試みた。比較対象としてP3HTとPCBMを用いたバルクヘテロ接合型の素子を作成した。太陽電池作製時に用いたエレクトロスピンニングの条件を表(6)-2にそれぞれ示す。またファイバーと作製した素子を図(6)-8に示す。素子部分の大きさは2×2mmである。

表(6)-2 溶液条件

	濃度	P3HT : PCBM	P3HT : PCL	溶媒
スピコート	1wt%	1:1	—	クロロホルム
ES	5wt%	10:2	70:30	クロロホルム

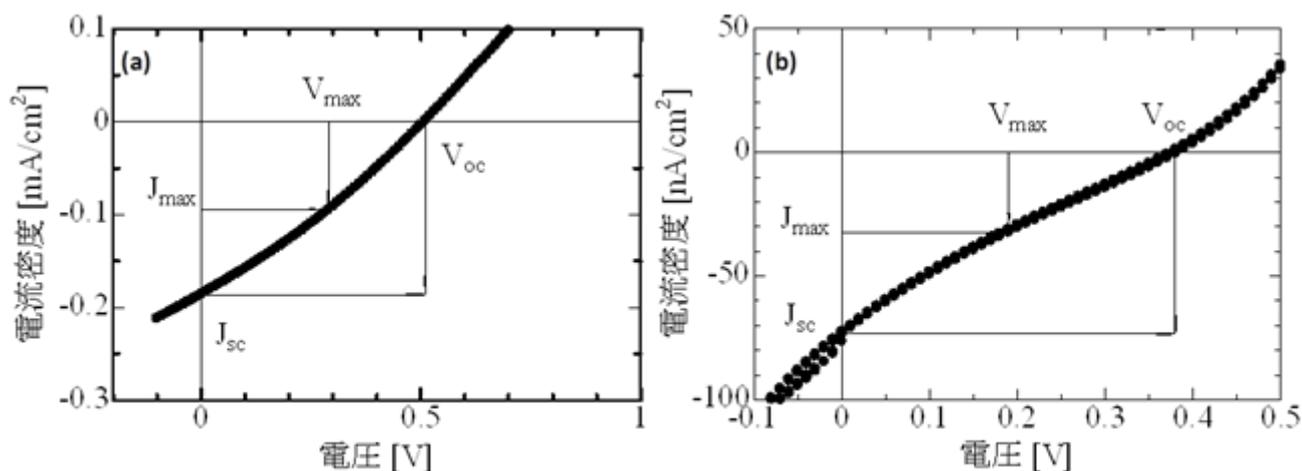


図(6)-8 作製したナノファイバー太陽電池 (右)、(左) バルクヘテロ型

電流電圧特性

比較の為にスピコート塗布で作製した有機薄膜太陽電池での電流電圧特性を測定した。 $J_{\max}=-1.02[\text{mA}]$ 、 $V_{\max}=0.27[\text{V}]$ 、 $J_{\text{sc}}=-1.862[\text{mA}]$ 、 $V_{\text{oc}}=0.51[\text{V}]$ であった。

次に、エレクトロスピンニング用いて、光電変換層をファイバー形状にした素子特性の評価を行った。特性は、 $J_{\max}=-32.17[\text{nA}]$ 、 $V_{\max}=0.19[\text{V}]$ 、 $J_{\text{sc}}=-73.34[\text{nA}]$ 、 $V_{\text{oc}}=0.38[\text{V}]$ であった。I-V特性



表(6)-3 スピコート型と ES 型の特性

	J_{\max} [A/cm ²]	V_{\max} [V]	J_{sc} [A/cm ²]	V_{oc} [V]	FF
スピコート	-1.02×10^{-3}	0.27	-1.862×10^{-3}	0.51	0.29
ES	-32.17×10^{-9}	0.19	-73.34×10^{-9}	0.38	0.22

を図(6)-9と表(6)-3に示す。

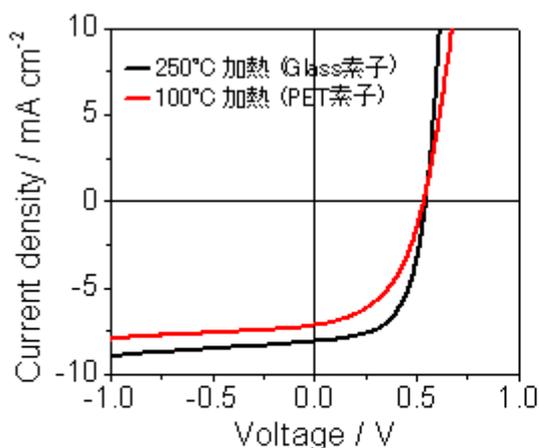
この結果より、ナノファイバー太陽電池において光起電力は初めて確認された。しかし性能はバルクヘテロ型と比較し著しく低かった。これは、感光層の厚さ、高抵抗化など解決しなければならない問題が残されているためである。

2) 発電層プロセス開発

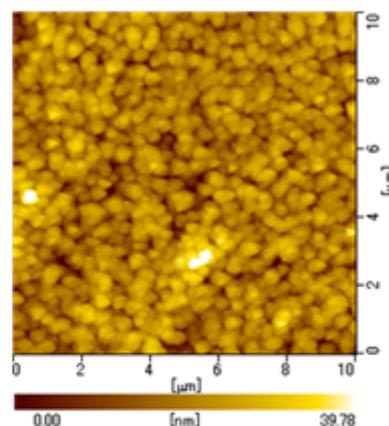
各条件で製膜した ZnO を用いた素子の電池特性を、表(6)-4 に示す。一般的な手法である酢酸亜鉛と MEA を用いた ZnO 製膜法 1 でガラス ITO 基板上に製膜した場合、作製した素子は 2.90% の PCE を示し、また再現性はとても良好であった。新規作製法 2 の ZnO を用いた素子では J_{sc} および FF が向上し、3.29% の PCE が得られ(図(6)-10(黒線))、また再現性も非常に良かった。これは錯化剤に MEA より低沸点の AA を用いたことにより、乾燥製膜速度が速くなり、より電子捕集層として適した ZnO 膜が出来ていることが示唆された。XRD による ZnO 膜の物性評価より、新

表(6)-4 各条件で製膜した ZnO を用いた素子の電池特性

ZnO 製膜法	基板	$J_{\text{sc}} / \text{mA} / \text{cm}^2$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	再現性
1	ガラス	7.45	0.55	0.55	2.90	⊙
2	ガラス	8.10	0.55	0.58	3.29	⊙
3	PET	7.33	0.55	0.55	2.76	⊙



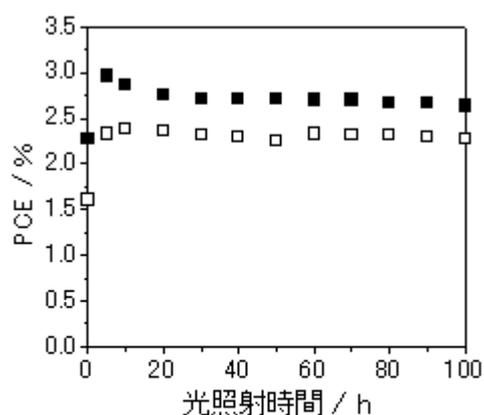
図(6)-10 新規 ZnO 膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電流-電圧曲線. (黒線) 製膜法 2, ガラス基板, (赤線) 製膜法 3, PET 基板.



図(6)-11 製膜法 3 による低温プロセス ZnO 膜の表面 AFM 像

規 ZnO は従来の ZnO に比べて(100)面および(101)面の回折強度が強いことが確認された。次に、この新規製膜法 3 で低温作製した ZnO 膜の表面 AFM 像を図(6)-11 に示す。この手法を用いることで、大気中かつ低温プロセスにおいても比較的平滑な ZnO 膜を作製することができ、PET 基板上での素子作製が可能になった。作製した素子のアニール処理温度を 100°C とした場合の変換効率は 2.76%、アニール処理を行わなかった場合は 2.32%であった(図(6)-10(赤線))。

次に、各素子の耐久性について検討した。図(6)-12 と表(6)-5 に、100 時間の連続光照射下における素子性能の時間変化を示す。ガラス基板を用いた素子(図(6)-12■)と PET 基板を用いたフレキシブル素子(図(6)-12□)のいずれにおいても高い耐久性を示し、未封止であるにもかかわらず、100



図(6)-12 新規 ZnO 膜を用いた逆型有機薄膜太陽電池の耐久性試験. (■) 製膜法 2, ガラス基板 (□) 製膜法 3, PET 基板.

時間の連続光照射後においても初期効率の 89%および 96%が保持された。このように、大気中低温プロセスによる長寿命フレキシブル有機薄膜太陽電池の開発に成功した。この太陽電池作製プロセスは大気中低温で行えるため、繊維型太陽電池にも応用できるものと期待される。

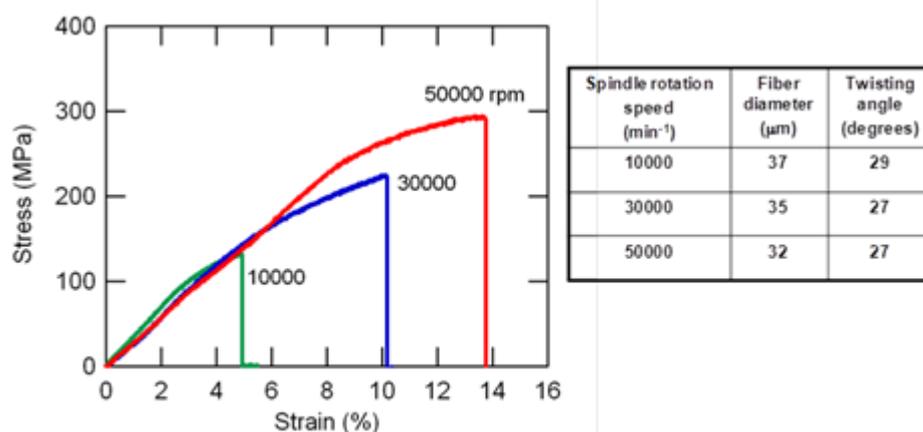
表(6)-5 100時間の連続光照射下における素子性能の時間変化

Run	基板	ZnO 加熱 $^{\circ}\text{C}$	発電層加熱 $^{\circ}\text{C}$	$\text{PCE}_{\text{max}}\%$	$\text{PCE}_{100\text{h}}\%$	100h 後 PCE 保持率 $\%$
①	Glass	250	150	2.96	2.63	88.9
②	PET	100	-	2.38	2.27	95.6

(2) 繊維化太陽電池の力学物性・光学物性・電気特性評価

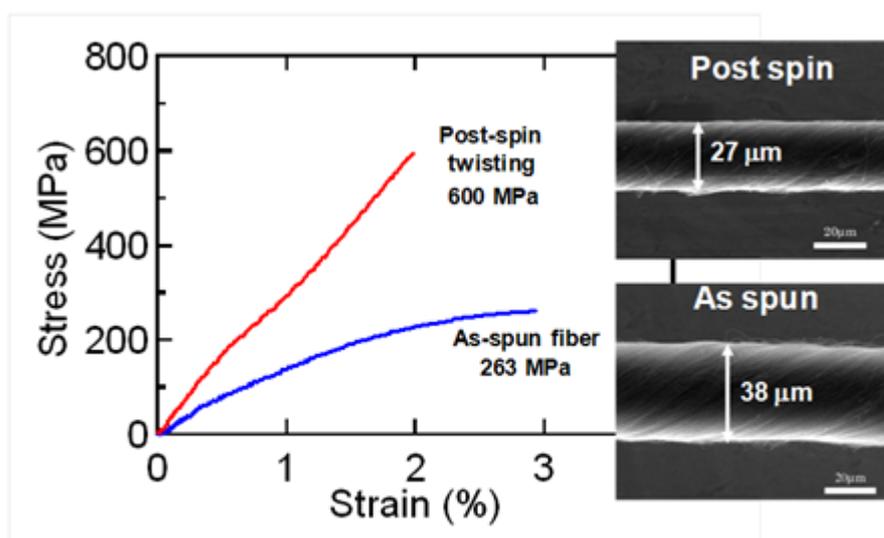
1) 芯線特性

図(6)-3の方法により作製されたスピンドルファイバーの機械的強度の試験結果を図(6)-13に示す。スピンドル回転数をパラメーターとした。得られた結果より回転数を増加させることで強度が増す事が分かった。5000rpmの時は線径が細くなり、機械的強度は300MPaであった。



図(6)-13 スピンドルファイバーの強度試験結果

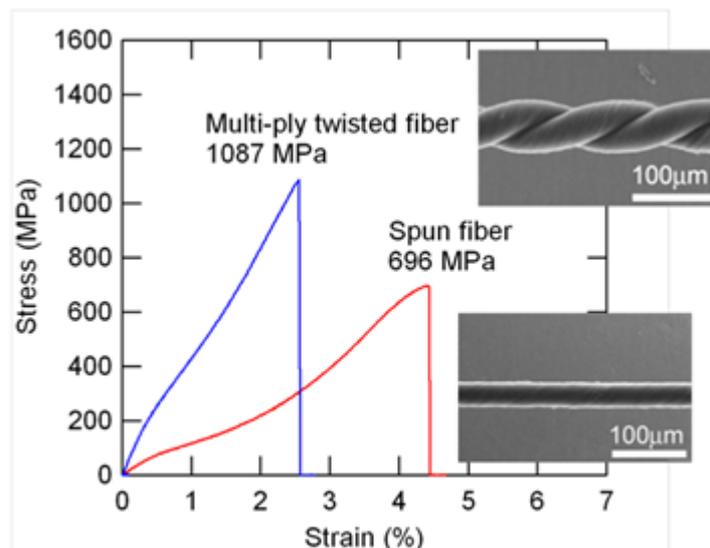
更なる強度を目指して、図(6)-4に示す方法でポストスピンを施した。この結果を図(6)-14に示



図(6)-14 ポストスピンドル処理による機械的強度の向上

す。形成したスピンドルファイバーをさらに片端を固定しスピンを加える事で機械的強度の向上が図られることが分かった。図中に線径の変化をSEM像で観察した結果を示す。これによりポスト処理によってよりカーボンナノチューブの密度が増加し、機械的強度の向上に効果がある事がわかる。

更なる強度向上のためにスピンドルファイバーを2本寄り線にした結果を図(6)-15に示す。これにより最高1087MPaを達成した。

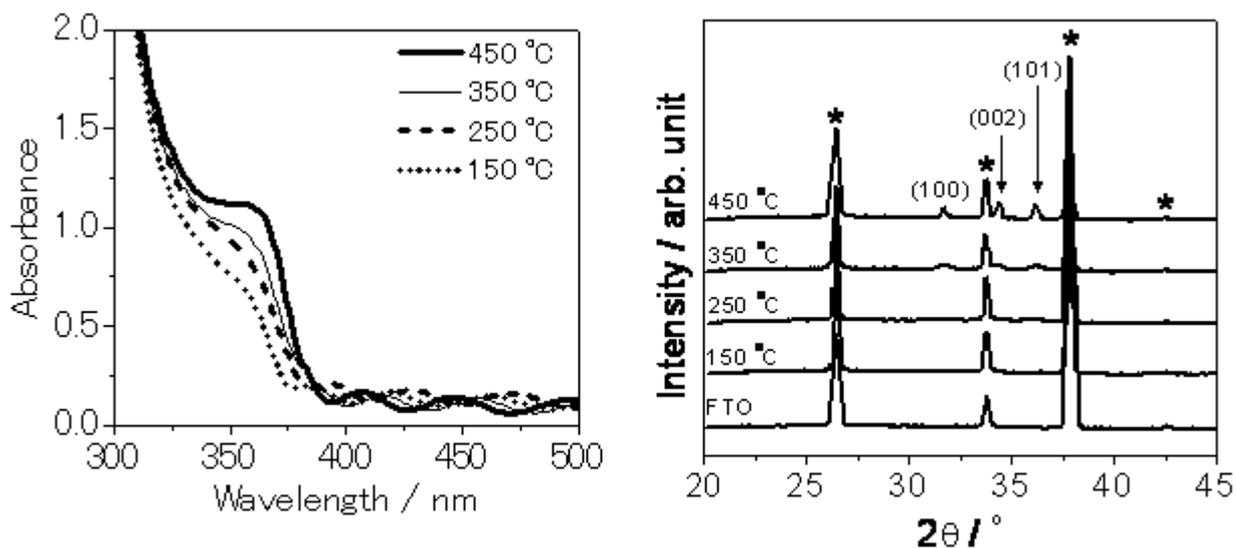


図(6)-15 2本寄り線で機械的強度測結果

2) 発電層特性

a. 電子捕集層で吸収するUV光が素子性能に及ぼす影響

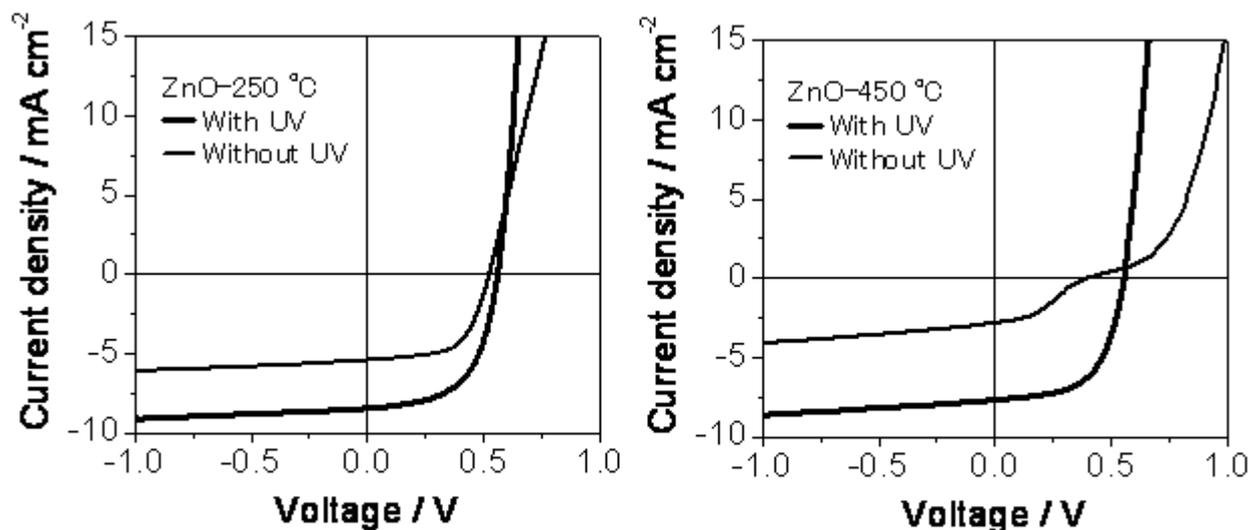
ZnO膜製膜時の加熱処理温度を、150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °Cと変化させてZnO膜を作製した。



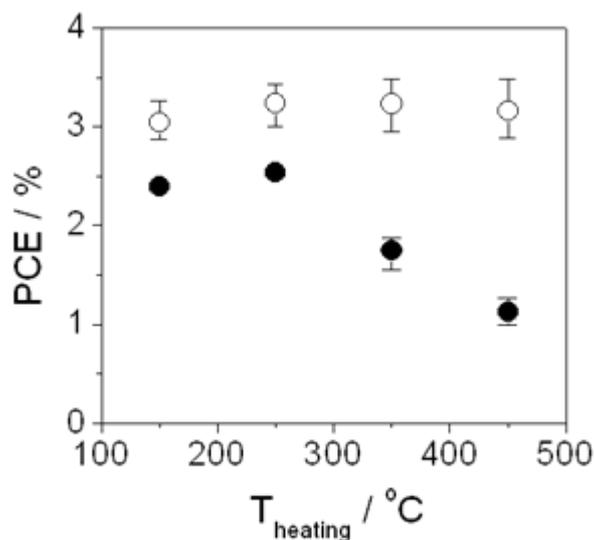
図(6)-16 ZnOの加熱処理温度を変えて製膜したZnO膜の(左)吸収スペクトルおよび(右)XRDスペクトル。

ZnO膜の吸収スペクトルを図(6)-16 (左) に示す。ZnO膜の処理温度が高くなるにつれて、360nm 付近の吸光度が増大していることが確認された。この結果より、作製したZnOは、禁止帯中の局在準位の密度が高温処理するほど大きくなっていることが示唆される。次に、ZnO膜のXRDスペクトル測定の結果を図(6)-16 (右) に示す。ZnO膜の処理温度が高くなるにつれて、結晶性が良くなることが確認された。特に、(100), (002), (101)の三つの結晶面の成長が大きい。

次に、これらのZnOを電子捕集層に用いた逆型素子について、白色光とUVカット光照射における光電変換特性を評価した。図(6)-17に250°Cおよび450°CでZnOを加熱処理した素子の電流電圧曲線を示す。白色光を照射した場合、いずれの温度でZnOを処理してもPCE約3.2%が得られた。一方、UVカット光を照射した場合、450°Cで加熱処理をした場合はPCEの著しい低下が



図(6)-17 加熱処理温度を変えて準備したZnOを電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池の光電流-電圧曲線。(左) 250°C, (右) 450°C。



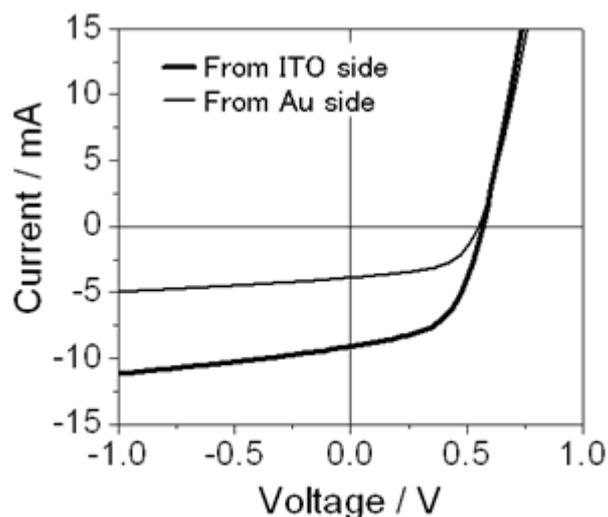
図(6)-18 加熱処理温度を変えて準備したZnOを電子捕集層に用いた逆型有機薄膜太陽電池のPCE変化。(○) 白色光照射, (●) UVカット光照射。

観察されたものの、250°Cで加熱処理をした場合は良好な光電変換特性を示すことが分かった。

図(6)-18にZnOの加熱処理温度とPCEのプロットを示す。白色光照射下ではいずれの場合でもPCEが3%以上でほとんど違いが見られなかったが、UVカット光照射下では高温処理するとPCEが低下し、150°Cや250°Cと低温処理した時には高いPCEを示すことが分かった。すなわち、低温作製したZnOを電子捕集層に用いた場合、紫外線が無くても良好な光電変換特性を示すことが分かった。

b. 両面受光型素子の裏面入射時における光電変換特性

前述の250°C加熱処理したZnOを電子捕集層に用いた場合、発電にUV光が不要であるという特徴を応用し、繊維型素子で想定される入射方向であるPEDOT:PSS側、すなわちAu側からの光照射において発電可能な素子(図(6)-6(右))を試作した。図(6)-19に両面受光型素子の電流電圧曲線を示す。また、素子性能を表(6)-6にまとめた。ITO電極側およびAuスリット電極側いずれの方向から光を入射させてもPCEは2.7~2.8%と良好であり、この素子が両面受光型素子として機能することが分かった。すなわち、本素子構造は繊維太陽電池のような裏面受光型素子への応用が期待できるといえる。



図(6)-19 ITO/ZnO/PCBM:P3HT/PEDOT:PSS/Au 両面受光型有機薄膜太陽電池電流電圧曲線。(太線)ITO電極側から受光した場合、(細線)Auスリット電極側から受光した場合。

表(6)-6 両面受光型素子の電池性能

	開口面積/cm ²	I _{sc} /mA	J _{sc} /mAcm ⁻²	V _{oc} /V	FF	P _{max} /mW	PCE/%
ITO側	1.00	9.12	9.12	0.57	0.54	2.81	2.81
Au側	0.43	3.91	9.05	0.55	0.55	1.18	2.71

3)力学特性

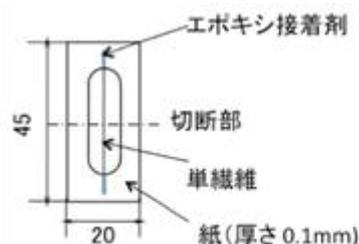
a. 繊維の引張試験方法

一般的に繊維の引張試験には、図(6)-20に示すような巻き付けチャックを用いる。試料の長さは約30cm必要である。炭素繊維の場合、30cmの単繊維を取り出すことも容易ではないが、その織

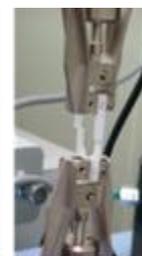
繊維を巻き付ける際に折れてしまうため、この治具での測定はできなかった。炭素繊維の単繊維の引張試験方法は、JIS R7606によると、単繊維を図(6)-21に示すように台紙にセロテープで仮止めした後、エポキシ接着剤で固定し、試験機のチャックに固定後、台紙を切って測定するというものである。引張速度は、0.1mm/minである。この方法で単繊維の引張試験を実施し、測定することがわかった。



図(6)-20 巻き付けチャックによる繊維の引張試験



図(6)-21 単繊維の引張試験

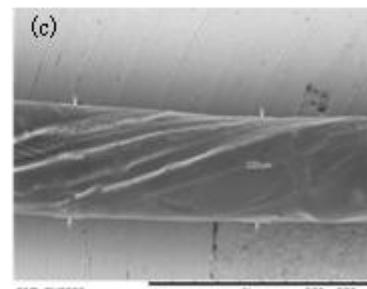
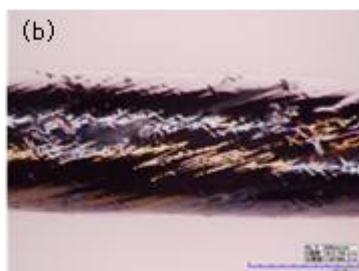


b. CNT 繊維太陽電池の力学特性

CNT繊維(PEDOT: PSS塗布)とCNT繊維を使用した繊維型太陽電池の引張試験を行った。CNT繊維の直径は初期の段階(表(6)-7 試料NO.1~3)では500~700 μm であった。図(6)-22の(a)にCNT繊維とCNT繊維太陽電池(試料NO.3)の光学顕微鏡像と最後に作製した最も細い太さ約200 μm のCNT繊維の太陽電池(表(6)-7 試料NO.4)の反射電子像(c)を示す。撚られている様子が見える。

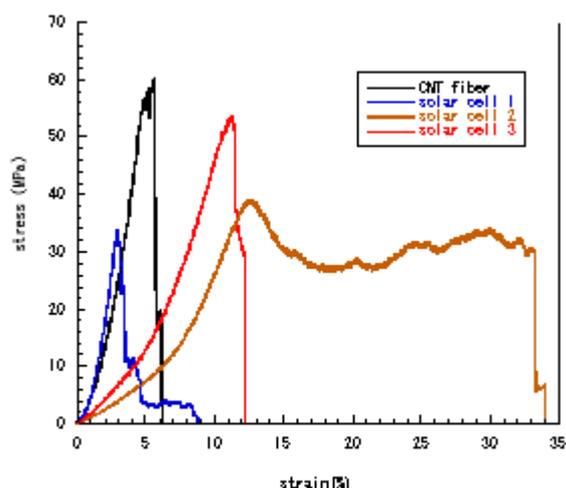
表(6)-7 CNT 繊維と CNT 繊維太陽電池の力学特性

試料	直径 (μm)	弾性率 (GPa)	降伏点強度 (MPa)	破壊強度 (MPa)	破壊伸び (%)
CNT 繊維*	520	1.6	-	60	5.7
CNT 繊維太陽電池 NO.1	660	1.6	33	29	3.2
CNT 繊維太陽電池 NO.2	720	0.57	39	29	33
CNT 繊維太陽電池 NO.3	640	1.2	54	51	12
CNT 繊維太陽電池 NO.4	230	1.6	-	75	5.4
カタン糸#30	390	1.8	-	110	10
ポリエチレン釣り糸	490	0.40	-	320	69
炭素繊維トレカ**	10	230	-	4900	2.0



図(6)-22 CNT 繊維(a)CNT 繊維太陽電池試料 NO.3(b)の光学顕微鏡像と CNT 繊維太陽電池 NO.4(c)の反射電子像

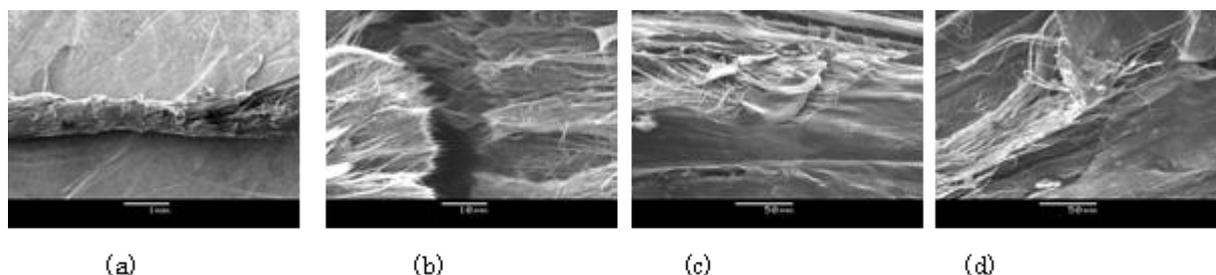
引張試験の結果を応力 - 歪曲線（図(6)-23）と表(6)-7に示す。図(6)-23からCNT繊維は降伏を示さず、5.7%の伸びで脆性破壊をした。弾性率は1.6GPa、破壊強度は60MPaである。断面積は円として計算し、撚りのある糸の断面積を正確には反映していないため、弾性率、強度の値は低く見積もられている。破壊した時の荷重は、1.3kgだった。繊維型太陽電池の引張試験では直径600 μm 程の3試料では、降伏を起こしていて、弾性率は最も大きくて、1.6GPaを示し、CNT繊維とほぼ同じであった。破断強度は最も大きくて51MPaであり、荷重では、約1.8kgであった。これに対して、直径約200 μm の繊維型太陽電池では、弾性率は1.6GPa、強度は75MPaを示し、強度が増加した。比較として、表にカタン糸（木綿糸、実測）、ポリエチレン釣り糸（実測）と炭素繊維トレカ（カタログ）の値を示した。



図(6)-23

CNT 繊維と CNT 繊維型太陽電池の応力 - 歪曲線

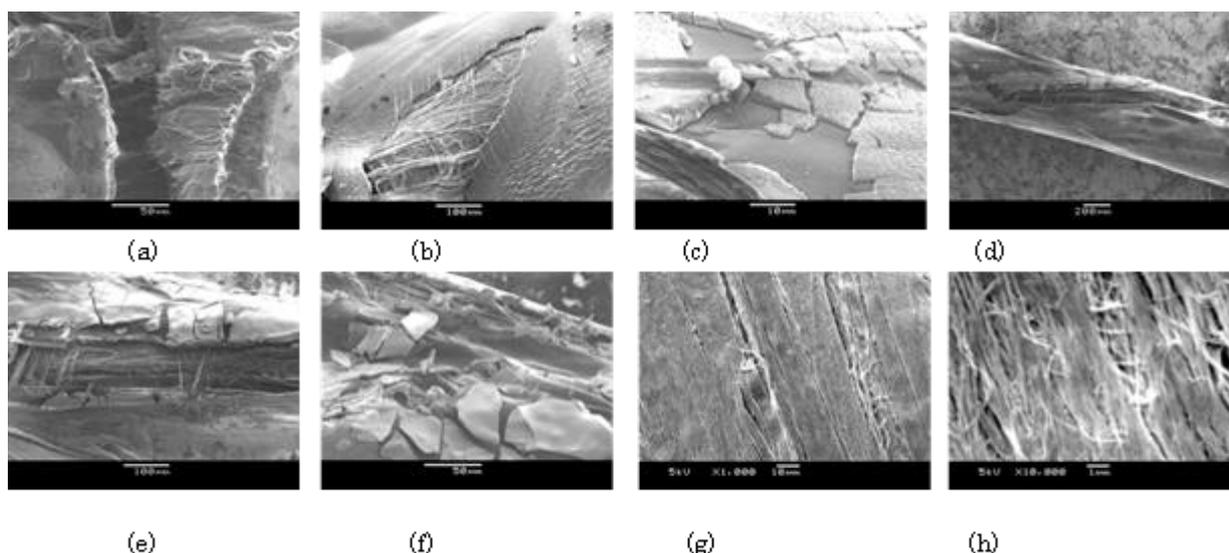
図(6)-24 に示す CNT 繊維の引張破断後の SEM 写真から、CNT フィラメントがほぐれているのがわかる。(c)、(d)では、上に塗布した PEDOT:PSS 層の破断が見える。



図(6)-24 CNT 繊維 (PEDOT:PSS 塗布) の破断後の SEM 写真

図(6)-25 には CNT 繊維太陽電池の引張破断後の SEM 写真を示す。(a)から (f) は直径約 600 μm 、(g)、(h) は直径 200 μm の繊維型電池である。(b) は No.2 の破断面であり、CNT 繊維の上の塗布層が先に破断している。応力-歪曲線からも、No.2 試料は塗布層が伸びていると考えられる。最表面には細かな亀裂が多くみられる。(c) も No.2 試料であるが、破断して細くなった最上層の TiO_x が割れて破片になっていて、その下の発電層と剥離している。最上層の表面には粒子状のものが

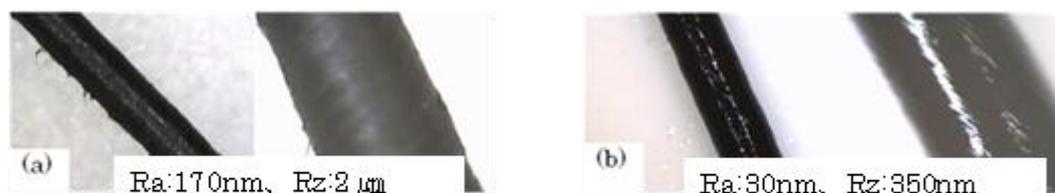
観察される。(d)から(f)は試料 No.3 の写真である。これらの写真から、直径 $600\mu\text{m}$ の太陽電池では TiO_x 層の厚さは $1\sim 4\mu\text{m}$ 、[PEDOT:PSS+発電層]の厚さは $2\mu\text{m}$ と見積もられた。これと比べて直径 $200\mu\text{m}$ の太陽電池では、CNT 繊維と上の層 (PEDOT:PSS/発電層/ TiO_x) との剥離は見られず、接着性は良好と考えられる。これは前述したように、直径 $200\mu\text{m}$ の電池では、[PEDOT:PSS+発電層]の厚さは変わらないが、 TiO_x 層の厚さは 200nm と薄くなっているためと考えられる。CNT 繊維については、紡糸方法の改良でさらに強度・弾性率の向上が見込まれ、実用になる強度をもつ繊維型太陽電池の作製が可能であると考えられる。



図(6)-25 CNT 繊維太陽電池の引張は断後の SEM 写真：(a)~(f)は直径 $600\mu\text{m}$ 、(g)、(h)は直径 $200\mu\text{m}$

(3) 繊維型太陽電池作製試作

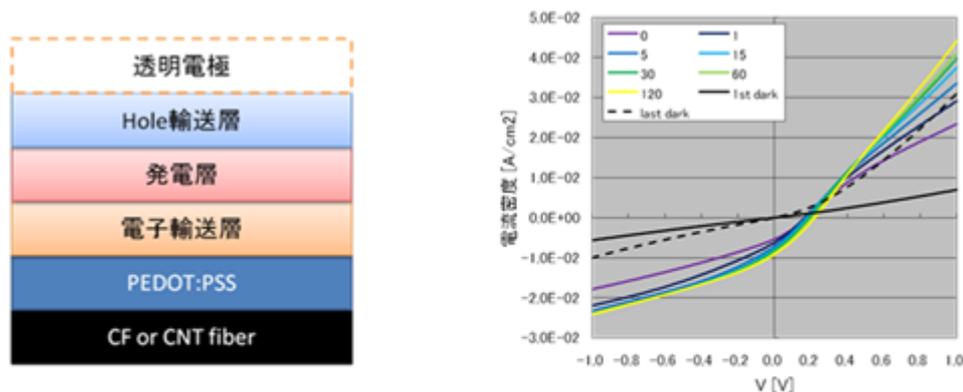
CNT fiberの平滑化処理としてPEDOT:PSSコーティングの検討を行った。図(6)-26に示すように、コーティング前はCNTのほつれが随所に見られるが、コーティング処理によってほつれが無くなり平滑な表面が得られた。またfiber表面をAFMで計測したところ、コーティング前後でRa、Rz共に約1/5程度まで小さくなっていることが確認され、コーティングの効果が明確になった。導電性に関してはコーティング処理前後のCNT fiberのIV特性から評価したが、コーティング処理前後で導電性に大きな変化は見られなかった。したがって、導電性高分子でCNT fiberをコーティングすることで、CNT fiberの高い導電性を維持したまま表面を平滑化することが可能であるといえる。



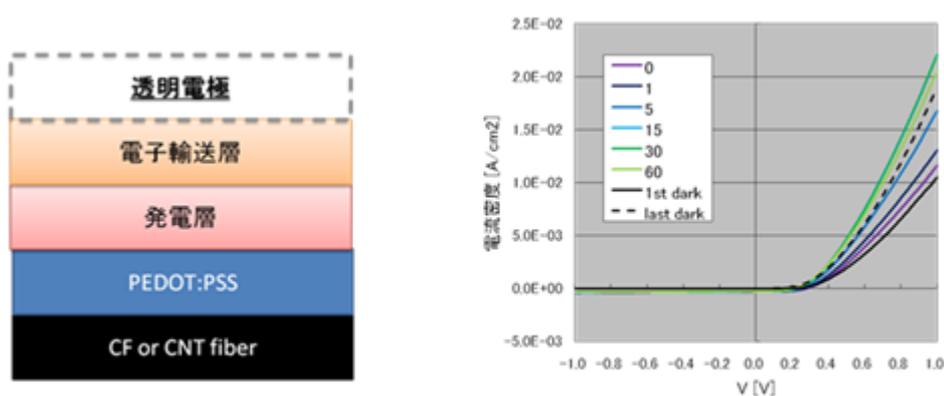
図(6)-26 CNT fiber の PEDOT:PSS コーティング
(a):コーティング前、(b)コーティング後

次に、素子の積層構造の選定を行った。CNT fiber/PEDOT:PSS を下地電極とした場合、積層構造は図(6)-27、28 に示すような 2 パターンが考えられる。CNT fiber を ITO 基板に置き換えた平面

型素子で構造の評価を行ったところ、図(6)-27の積層パターンでは発電を示すIV特性がショート気味の特性を示した。このことからCNT fiberを芯線電極とした繊維型太陽電池の積層構造はCNT fiber/PEDOT:PSS(hole 輸送層)/発電層/電子輸送層/対向電極とすることとした。

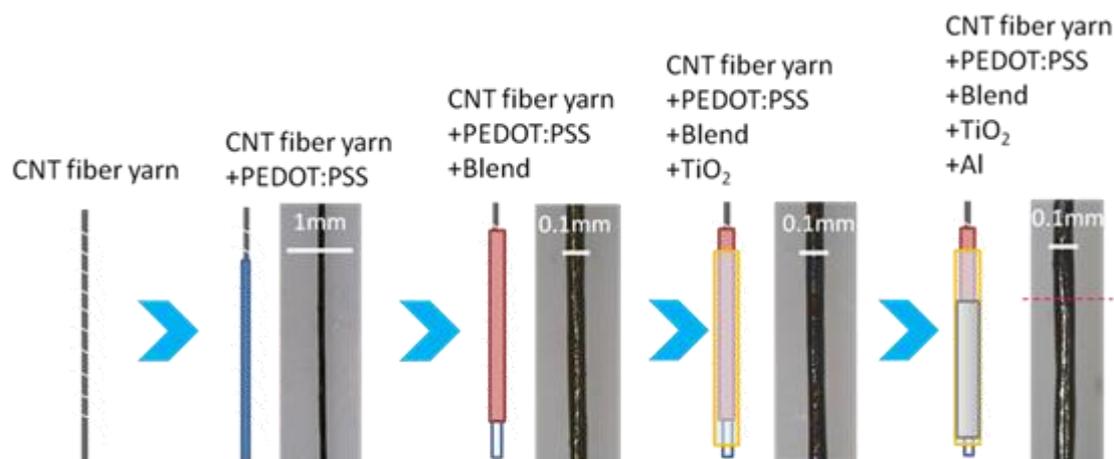


図(6)-27 CNT fiber 型太陽電池積層構造 1



図(6)-28 CNT fiber 型太陽電池積層構造 2

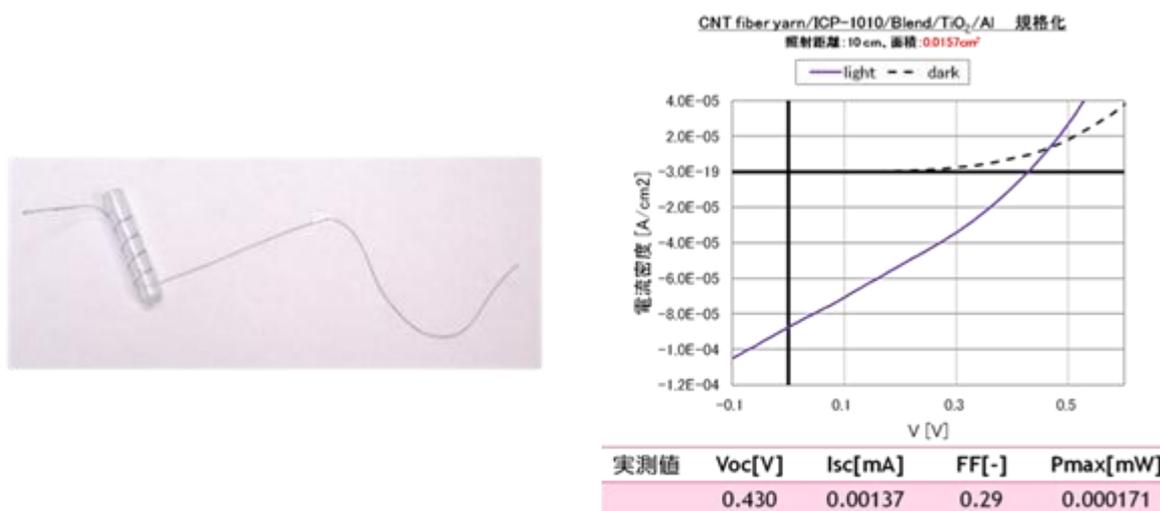
CNT fiber型太陽電池素子作製としてはじめに同軸型素子の作製を行った。作製フローを図(6)-29に示した。プロセスとしてまずfiberの成形がある。ここでは、厚さ15形がのCNT fiber sheetから1cm幅切り出し、それを撚ることでφ切り出し、のCNT yarnとした。この状態は目視レベルでは表面が平滑な円筒の糸状になっているが、前述の通り顕微鏡レベルでは全体的に μm オーダー以上の凹凸や突起、ほつれなどが多く見られ、これらがしっかりと有機層でカバーされなかった場合対向電極とのショートの原因になる。このため、次のプロセスではこの表面の平滑化とyarn形状の固定化プロセスとしてPEDOT:PSSでのコーティングを行った。コーティング方法はPEDOT:PSSの繰り返しディップコートとした。繰り返しコーティングによって膜厚を大きくしていくことが可能だが、膜厚が厚すぎると新たな凹凸が生じたり、抵抗成分として作用してしまうことも考えられるため、撚りによる凹凸や糸のほつれをカバーできる最低限の膜厚であることが望ましい。本研究では、φ繰り返のCNT yarn 5cm長さを1sかけて引き上げるディップコートを5回繰り返すこととした。このディップコートでおおよそ $1\mu\text{m}$ のPEDOT:PSSがコーティングされ、表面の凹凸は平滑化されている。次にfiber上に絶縁エリアの確保を行った。このプロセスは、対



図(6)-29 CNT fiber 同軸型太陽電池作製フロー

向電極の取り出しの際ショートが起こらないようにするための措置であり(glass ITO平面型のITOエッチングプロセスに相当)、耐薬品性のある絶縁性接着剤の塗布でエリアの確保を行うこととした。P₃HT:PCBM発電層もPEDOT:PSS同様繰り返しディップコートとしたが、この場合発電層がCNT yarn/PEDOT:PSS層をしっかりとコーティングできていないとショートを起こしてしまうため、それを防ぐ目的で発電層コーティング毎に発電層表面及び発電層とCNT yarn間の任意の数点で抵抗を計測しながら繰り返しコーティングを行うこととした。このプロセスで得られる発電層の膜厚は約0.5 μ mである。本素子においては発電層への濡れ性と膜の均一性の点から電子輸送層にTiO₂を使用することとした。TiO₂層に関しては、発電層まででショートの要因を抑えることができているため膜厚を厚くする必要がない。逆に膜厚が厚いと抵抗成分になったり、フレキシブル性が損なわれることが考えられるため、電子輸送層として作用する最低限の膜厚が保持できればよいことから、繰り返しディップコートは行わないこととした。対向電極Alは膜厚50nmを目標にした光透過性膜とした。

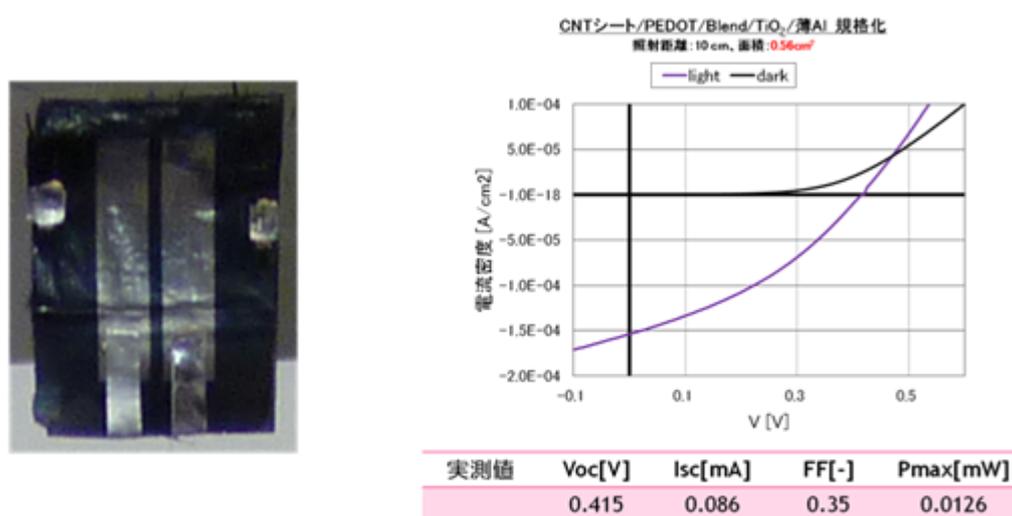
作製したCNT fiber同軸型太陽電池及び素子の150mWメタルハライドランプ照射時の発電特性



図(6)-30 作製した CNT fiber 同軸型太陽電池及び素子の発電特性

を図(6)-30に示した。IVカーブからCNT fiber型太陽電池は発電特性が見られており、ガラス基板やnylon wireなどの補助基材を使用しないCNT fiber単独芯線型の太陽電池として初めてしっかりとした発電特性が得られた。Glass ITOを使用した構造再現素子と比較するとその発電量には到達していないが、これはCNT fiberの表面凹凸によるショート回避のために各コーティング層を厚くしていることが影響したものと考えられる。また、本素子のようにAl薄膜を電極として使用した場合、その膜厚による光透過性の差が発電量に大きく影響する(25nmの膜厚差で1桁発電量に差が生じる)ことなども要因として考えられる。しかし一方で、各層を理想的な膜厚で積層し、かつ光照射側電極の光透過性を高めることで特性の向上が期待できるため、本研究にて作製したCNT fiber単独芯線繊維型太陽電池で発電特性を得ることができたというのは、今後の繊維型太陽電池開発に向けて非常に大きな成果であると言える。

また次にCNT fiber sheetを下地電極とした繊維型太陽電池の試作を行った。使用したCNT fiber sheetは厚さが15 μm と薄く、非常に軽量であるためプロセスを流す上ではガラス基板のような補助基材に密着させて形状変化を防ぐ必要がある。しかし、ガラス基板などを補助基材に使用した場合、最終的にガラスから素子を取り外すことが難しく、CNT fiber sheet型太陽電池として素子を得ることができないという問題がある。そこで本研究では150 $^{\circ}\text{C}$ 熱剥離型の両面粘着シートをプロセス補助基材として用い、最終的に粘着シートを外すという方法を採用した。まず、両面粘着シートの片面だけ粘着面とし、そこにCNT fiber sheetを貼り付け密着させ、PEDOT:PSSのキャスト成膜を行った。素子の形状がsheet状であるため、成膜方法にはスピコートやバーコートなど選択の幅があるが、均一成膜が可能と思われるスピコートでは、CNT fiber sheetに部分的な浮き上がりが生じ、結果的に均一な面が得られなかったことからキャスト成膜を採用した。また、同様の理由から乾燥に関しても通常のglass ITO平面型で行うような温度での乾燥は行わず、自然乾燥に近いような常温 \sim 40 $^{\circ}\text{C}$ 程度の低温から徐々に温度を上昇させて最終的に120 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥させるという方法を取った。その後、素子内に対向電極取り出しのための絶縁エリアを確保し、P₃HT:PCBM発電層のキャスト成膜を行った。乾燥は自然乾燥のみで加熱は行わなかった。TiO₂層は、キャストやバーコートでは膜厚が厚くなりすぎることを考慮してスピコート成膜を行った。



図(6)-31 作製したCNT fiber sheet型太陽電池及び素子の発電特性

その際、両面粘着シートのもう片側の粘着面をガラス基板に接着してスピコートを行った。TiO₂のスピコートにおいては、下地のCNT fiber sheetがPEDOT:PSS及び発電層でしっかりとコーティングされているため部分的な浮き上がりは生じなかった。TiO₂層スピコート後は150°C-15minの加熱を行った。150°Cは粘着シートの剥離温度であり、ここで粘着シートと素子の剥離が可能となる。その後対向電極としてAl薄膜を真空蒸着にて成膜し、CNT fiber sheet型太陽電池とした。図(6)-31に作製したCNT fiber sheet型太陽電池素子を示し、150mWメタルハライドランプ照射条件下でのIV特性を示した。こちらもCNT fiber同軸型太陽電池と同様しっかりとした発電特性を示しており、各層の膜厚最適化や光入射側電極の光透過性を改善していくことによって今後十分な特性向上が見込めると期待できる。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

有機高分子ナノファイバーを用いて初めて太陽電池を作製し、起電力を確認した意義は大きい。

100°Cの加熱で製膜できるゾルゲル酸化亜鉛膜を開発したことによって、大気中低温プロセスによる長寿命フレキシブル有機薄膜太陽電池の開発に成功した。この太陽電池作製プロセスは大気中低温で行えるため、繊維型太陽電池にも応用できるものと期待される。

カーボンナノチューブを紡績し繊維を形成する基礎技術が確立できた。これにより均一な品質のカーボンナノチューブファイバーが形成可能となる。またそのファイバーは優れた剛性を有している。

高耐久性の繊維型有機薄膜太陽電池を構築するための基礎技術として、逆型構造を有する両面受光型素子の製作に成功し、以下の知見を得た。

- 1) 高耐久性の逆型構造を繊維太陽電池に適用するために不可欠な、紫外光なしで駆動する低温プロセスで作製できる電子捕集層 (ZnO) を見出すことができた。
- 2) 発電層上に被覆した光透過性のあるPEDOT:PSSは正孔捕集層としてのみ機能するのではなく補助集電極としての役割も果たしている。すなわち、繊維型素子の光が当たらない影の部分にAu集電極を形成させておけば、PEDOT:PSSが導電性であるためにAu集電極まで光生成した正孔を移動させて、結果として太陽電池として十分機能させることが可能である。

最終的に直径200に直のCNT繊維太陽電池の引張試験を行った結果、弾性率1.6GPa、強度75MPaが得られ、木綿糸と比べて、弾性率はほぼ同レベル、強度は70%程度のものであったことを明らかにした。

本プロジェクトの五年間で開発した技術を用いてCNT fiberを芯線電極とした繊維型太陽電池を作製し、発電を成功させることができた。また、同軸型だけでなくシート型などの形状でも発電に成功した。このことは繊維型太陽電池の実現化へ向けた基盤技術として大きな進展であり、科学的意義が大きい。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ1、2、3、4、5にすでに記載済みであるが、以下再録する。本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用して温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

<論文(査読あり)>

- 1) T. Kuwabara, M. Kuzuba, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 10th International conference on Materials Chemistry (2011)
“Preparation of chemical bath deposited titanium oxide for its application in inverted bulk-heterojunction polymer solar cells” (2011, 7)
- 2) T. Yamamoto, T. Ikai, M. Kuzuba, T. Kuwabara, K. Maeda, K. Takahashi and S. Kanoh: Macromolecules, 44, 17, 6659-6662 (2011)
“Synthesis and Characterization of Thieno[3,4-b]thiophene-Based Copolymers Bearing 4-Substituted Phenyl Ester Pendants: Facile Fine-Tuning of HOMO Energy Levels”
- 3) I. Sasajima, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011)
“Flexible inverted polymer solar cells with a sol-gel derived amorphous titanium oxide as an electron collection electrode”
- 4) M. Kuzuba, T. Kuwabara, T. Yamaguchi and K. Takahashi: Proceedings of the 21st International

Photovoltaic Science and Engineering Conference (2011)

“Close relationship between the morphology of the photoactive layer and performance of inverted bulk heterojunction polymer solar cells”

- 5) Y. Matsuo, J. Hatano, T. Kuwabara and K. Takahashi: Appl. Phys. Lett., 100, 063303-1-3 (2012)

“Fullerene acceptor for improving open-circuit voltage in inverted organic photovoltaic devices without accompanying decrease in short-circuit current density”

- 6) T. Kuwabara, C. Tamai, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi: Org. Electron, 13, 7, 1136-1140 (2012)

“Flexible inverted polymer solar cells on polyethylene terephthalate substrate containing zinc oxide electron-collection-layer prepared by novel sol-gel method and low-temperature treatments “

- 7) T. Kuwabara, C. Tamai, Y. Omura, T. Yamaguchi, T. Taima, K. Takahashi: Org. Electron, 14, 2, 649-656 (2013)

“Effect of UV Light Irradiation on Photovoltaic Characteristics of Inverted Polymer Solar Cells Containing Sol-Gel Zinc Oxide Electron Collection Layer “

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示 (2009年2月)
- 2) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示 (2010年2月)
- 3) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：メインシアター特別講演 (2010年2月) 「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 4) 表研次：2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：ミニシアター講演 (2010年2月) 「環境分野へのナノテク応用例の紹介…革新的有機薄膜太陽電池…」
- 5) 表研次：第1回有機薄膜太陽電池部門公開シンポジウム：講演 (2011年1月) 「有機薄膜太陽電池の環境分野への貢献について」
- 6) 桑原貴之：電気化学会北陸支部春季大会 (2012年5月) 「素子構造設計を主軸とした高機能有機薄膜太陽電池の開発」(招待講演)
- 7) 大村佳弘, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信：秋季第73回応用物理学会学術講演会 (2012年9月) 「逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対するゾルゲル酸化亜鉛電子捕集層の加熱処理温度依存性」
- 8) 矢野勝寛, 桑原貴之, 當摩哲也, 高橋光信：秋季第73回応用物理学会学術講演会 (2012年9月) 「逆型有機薄膜太陽電池の光電変換特性に対する化学浴析出酸化チタン電子捕集層の加熱処理温度依存性」
- 9) 高橋光信, 桑原貴之：日本化学会第93春季年会 (2013年3月) 「大気中で塗って作製できる逆型有機薄膜太陽電池」(招待講演)

(3) 出願特許

- 1) 桑原貴之、才田守彦、表研次、高橋光信：金沢大学, イdealルスター：「ホールブロック層の製造方法、ホールブロック層、光電変換素子、有機薄膜太陽電池パネル、および発光装置」：特願2011-190743：2011年9月1日

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

- 1) 平成23年度金沢大学-富山大学共同企画有機系太陽電池シンポジウム（2011年12月17日、金沢大学、観客50名）
- 2) 理工研究域サステナブルエネルギー研究センター（RSET）の公開シンポジウム（2012年2月10日、金沢市アートホール、観客200名）
- 3) 第2回有機太陽電池ワークショップ（2013年1月10日~12日、金沢市しいのぎ迎賓館、観客60名）

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 石川テレビ（2011年4月6日、有機薄膜太陽電池部門について5分ほど紹介）
- 2) 北國新聞夕刊（2011年4月11日、地方紙、「舞台」有機薄膜太陽電池に期待）
- 3) 日本経済新聞（2011年4月19日、石川版、北陸「核心—この人に聞く」新エネルギー研究拠点設立 効率向上へ数値目標）
- 4) 石川テレビ スーパーニュース（2011年4月28日、有機薄膜太陽電池部門について5分ほど紹介）
- 5) 朝日新聞（2011年6月22日、石川版、いしかわスクエア「金沢大学探訪」安く軽い太陽電池）
- 6) 北國新聞（2011年8月8日、地方紙、塗る太陽電池実用化へ 金大と被災企業タッグ 東に光あれ）
- 7) 富山新聞（2011年8月8日、地方紙、塗る太陽電池実用化へ、1ページ）
- 8) 東京新聞（2011年8月30日、ブロック紙、脱原発 議論素通り・・・市民ら「新エネルギー推進を」、1ページ）
- 9) 北國新聞（2011年11月3日、地方紙、サステナブルエネルギーって何？）
- 10) 北陸中日新聞（2012年1月1日、地方紙、里山里海のちから —社会として求めよう—）
- 11) 日刊工業新聞（2012年2月6日、業界紙、有機薄膜太陽電池 倉元製が量産技術、1ページ）
- 12) NHK金沢 かがのとイブニング（2012年2月8日、「“極薄”の太陽電池」5分ほど紹介）
- 13) NHKニュース おはよう日本（2012年2月14日、「太陽電池」5分ほど紹介）
- 14) 読売新聞（2012年7月2日、地域版、薄型太陽電池可能性説く）
- 15) 読売新聞（2012年7月23日、特別面、最先端太陽電池で開く未来）
- 16) 化学工業日報（2013年2月1日、豊める太陽電池開発）
- 17) 電波新聞（2013年2月15日、CNT.実用化間近に）

(6) その他

特に記載すべき事項は無い

8. 引用文献

特に記載すべき事項は無い

(7) 環境価値の評価

株式会社イデアルスター

表 研次

溝渕裕三・横尾邦義・山本恵彦・小野吉弘

<研究協力者>

横浜科学環境技研

柿田秀人

平成21～24年度累計予算額：6,753千円（うち24年度：939千円）

予算額は、間接経費を含む。

平成20年度まではナノテクノロジーを活用した環境技術開発推進事業予算にて実施

[要旨]

環境負荷を評価するためのLCA（ライフサイクルアセスメント）は薄膜有機太陽電池ではこれまでなされたものはない。本研究において、①薄膜有機太陽電池エネルギーPBT評価として、薄膜有機太陽電池素材および作成工程を実態に近いレベルで、インベントリ分析を行ないエネルギーPBT評価した。また超フレキシブル太陽電池について、プラスチック基板についてもエネルギーPBT評価を行った。その結果、市販の太陽電池に比べてエネルギーPBTは現状の低発電効率で薄膜型と同じで、発電効率が改善されれば環境負荷は大幅に低減されることを示した。②薄膜有機太陽電池マネーPBT評価として、環境負荷を経済的に評価する方法の一つとしてマネーPBT評価がある。これは資金を投じて製作された太陽電池が、発電電力を生じるがこの発電価格で、製作コストを除することで、いか程の年月で償却できるかを示すマネーPBTが得られる。薄膜有機太陽電池ではこれまでなされたものはない。本研究において、薄膜有機太陽電池製作価格を算定し、薄膜有機太陽電池マネーPBT評価を行なった。Si単結晶太陽電池に比べてマネーPBTは現状の低発電効率で2/3、発電効率が改善されれば環境負荷は半分以下に低減されることを示した。③繊維型有機太陽電池エネルギーPBT評価として、繊維型有機太陽電池素材および作成工程を実態に近いレベルで、インベントリ分析を行ない、エネルギーPBT評価を行なった。その結果、市販の太陽電池に比べてエネルギーPBTは現状の低発電効率で薄膜型と同じで、発電効率が改善されれば環境負荷は大幅に低減されることを示した。④繊維型有機太陽電池マネーPBT評価として、繊維型有機太陽電池および布状有機太陽電池の製作価格を算定し、それぞれのマネーPBT評価を行なった。Si単結晶太陽電池に比べてマネーPBTは現状の低発電効率で2/3、発電効率が改善されれば環境負荷は半分以下に低減されることを示した。

[キーワード]

LCA、EPT（エネルギーペイバックタイム(EPBT)）、インベントリ分析、CO₂排出量、MPT(マネーペイバックタイム(MPBT))、繊維型太陽電池

1. はじめに

シリコンをはじめとする無機太陽電池の環境負荷への影響については、それぞれLCA評価がなされているが、薄膜有機太陽電池についての評価はない。一方、薄膜有機太陽電池は、有機材料

を主体とし、発電層が薄膜であり、資源制約の問題がなく、またその製造過程に無機太陽電池の製造工程で不可欠な高温処理工程を必要としないことなどから、環境負荷が小さく、将来の有望なデバイスであると考えられている。また新規ナノマテリアル超フレキシブル有機太陽電池はその可撓性の点から利用価値が高いものである。その中でも繊維型有機太陽電池はその可撓性の点から最も利用価値が高いものである。

各種無機太陽電池のマネーPBTについては、検討されているが、薄膜有機太陽電池についての評価はない。一方、薄膜有機太陽電池は、有機材料を主体とし、発電層が薄膜であり、資源制約の問題がなく、またその製造過程に無機太陽電池の製造工程で不可欠な高温処理工程を必要としないことなどから、環境負荷が小さく、マネーPBTも小さいことが期待されている。繊維型有機太陽電池は、有機材料を主体とし、発電層が薄膜であり、資源制約の問題がなく、また実用化されれば広い応用範囲が期待されており、マネーPBTに大きい関心が持たれている。本サブテーマは、以下の4つのサブサブテーマで構成されている。

- (1) 薄膜有機太陽電池エネルギーPBT評価
- (2) 薄膜有機太陽電池マネーPBT評価
- (3) 繊維型有機太陽電池エネルギーPBT評価
- (4) 繊維型有機太陽電池マネーPBT評価

2. 研究開発目的

新規ナノマテリアルを用いた超フレキシブル有機太陽電池について、薄膜タイプおよび繊維型太陽電池についてのLCAのためのインベントリ分析を行ない、エネルギーPBTを算定し、合わせてマネーPBTを評価し、既存の太陽電池に比べて、いかに環境負荷が小さいかを算定する。

3. 研究開発方法

平成20年度は、有機太陽電池として、金沢大学高橋研究室にて開発されている有機太陽電池をモデルとしてLCAを行うことし、LCAソフトウェアJEMAI-LCA Proを用いる方向付けを行う。

平成21年度は、LCAソフトウェアJEMAI-LCA Proを整備し、システム境界図、作成工程図を作成し、LCAの準備を完了させる。また、有機太陽電池モジュール作成工程で投入される材料およびエネルギーの量を確定してフォアグラウンドデータを完成させ、環境負荷（CO₂排出量）を評価しうるにバックグラウンドデータを得る。そして有機太陽電池のインベントリ分析を行なう。

平成21、22年度は、有機太陽電池モジュールの素材および作成工程を実態に近いレベルでインベントリ分析するとともに、超フレキシブル太陽電池についても環境評価を行うために、プラスチック基板についても分析を行なうとともに、エネルギーPBTおよびマネーPBTについて評価する。

平成23年度は、イデアルスターにて開発された繊維型太陽電池についてインベントリ分析を行い、エネルギーPBTを得、合わせてマネーPBTを評価する。

平成24年度は、イデアルスターにて開発された布状に形成されたカーボンナノチューブ(CNT)を基板とした布状CNT有機太陽電池のインベントリ分析を行ない、エネルギーPBTを得、合わせてマネーPBTを評価する。

4. 結果及び考察

(1) 薄膜有機太陽電池エネルギーPBT評価

1) インベントリ分析のための技術・資料データの準備

金沢大学高橋研究室にて開発されている有機薄膜太陽電池をモデルとして、太陽電池に必要な素材の量、および製造工程についてデータを収集した。次いで量産工程を想定した製造レベルで必要とされる素材の量、および製造工程の必要電力などを算定し、インベントリ分析のための必要な準備を完了した。また、LCAソフトウェアJEMAI-LCA Proを整備し、システム境界図、作成工程図を作成し、LCAの準備を完了させた。また、有機太陽電池モジュール作成工程で投入される材料およびエネルギーの量を確定してフォアグラウンドデータを作製し、各素材の環境負荷(CO₂排出量)を評価しうるにバックグラウンドデータを得た。そして有機太陽電池のインベントリ分析を行い、有機薄膜太陽電池の環境負荷が従来のものに比べて小さいことを確認した。

2) 薄膜有機太陽電池のインベントリ分析

太陽電池のセル製造に必要な材料およびエネルギーの全工程をまとめ、フォアグラウンドデータを得た。本評価においてはみずほ情報総研株式会社のNEDOプロジェクトの報告書¹⁾中の、薄膜Siハイブリッド太陽電池を参照モデルとして採用し、セル寸法は910×455mmとした。基板には従来から用いている0.7mm厚さのガラス基板に加えて、0.5mmおよび0.2mmのプラスチック基板(PETフィルム)の3ケースについて評価した。

太陽電池セルを複数個接続し搭載する架台、集電に必要な接続箱、パワーコンディショナーなどをまとめて太陽電池モジュールとするが、この部分の環境負荷については参考文献1のデータを引用した。セル製造に用いる素材のバックグラウンドデータは平成21年度で得たデータを用いてインベントリ分析を行った。インベントリ分析結果から、各太陽電池の単位出力あたりのCO₂排出量を算出し、グラフ化したものを図7-1に示した。発電効率を8.6%と設定したケースでは、従来の太陽光発電システムに比べて大幅に低くなっている。

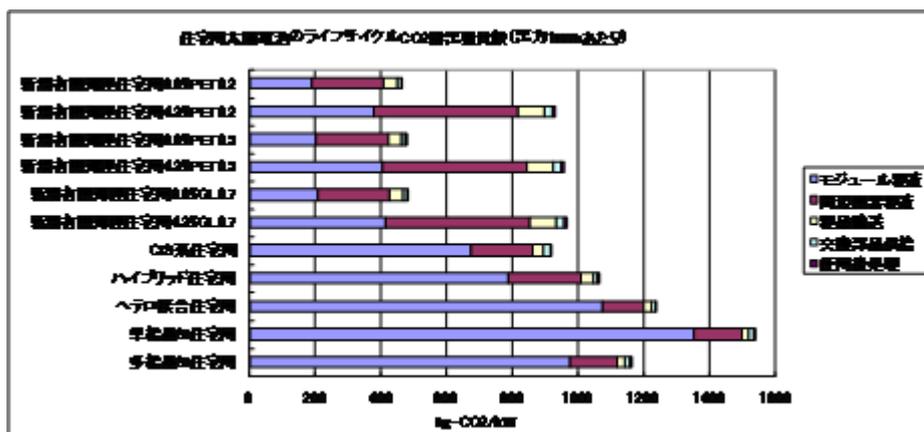


図 7-1 住宅用太陽電池の単位出力あたりライフサイクル CO₂ 排出量

3) 薄膜有機太陽電池のCO₂PBT (CO₂ペイバックタイム)、EPT (エネルギーペイバックタイム)

太陽電池発電によるCO₂排出の抑制量の算出にあたり、発電によるCO₂排出の量として、様々な

方式の平均的な値としてLNGコンバインド 474 g-CO₂/kWhを採用し、年間日照時間 1700時間を乗じると、太陽電池の年間CO₂排出抑制量は(CO₂save/y)=474x1700=805.8 kgCO₂を得た。算出した各種太陽電池のライフサイクルCO₂排出量を、発電による年間CO₂抑制量で割り、CO₂PTを算出した。図7-2に結果を示した。

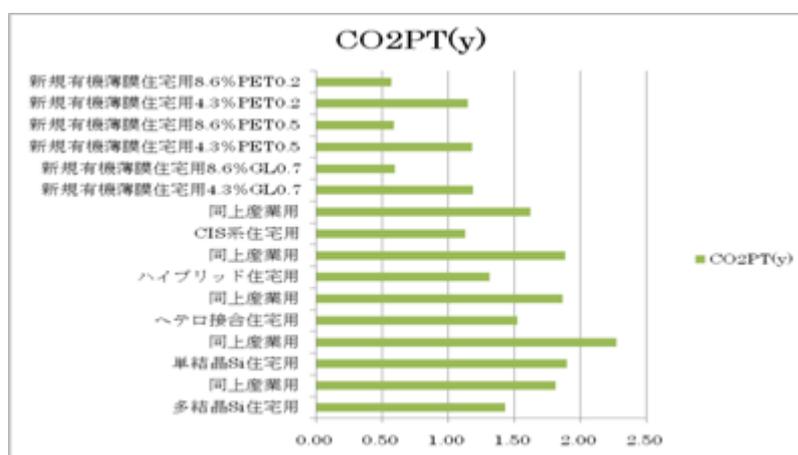


図 7-2 CO₂PT(CO₂ペイバックタイム)比較図

EPTの算出に当たっては、素材および工程に関し、必要エネルギーの算出を必要とする。今回の調査はCO₂排出に関して調査を行ったものであり、個別の必要エネルギーの算出は行っていないため、排出CO₂量から、一律に電力量に変換し、必要熱量に変換する試みを行った。

1kWhの電力を発電した時に排出するCO₂量は、平均的な値としてLNGコンバインド 474 g-CO₂/kWhを採用し、換算電力量を算出した。1kWhのエネルギーが3.6MJで変換して太陽電池製作の必要エネルギーを算出し、EPTを得た。図7-3に結果を示した。通常CO₂PTとEPTは約10%程度の差がでるが、本評価は正確に算出したものではないことに留意する必要がある。

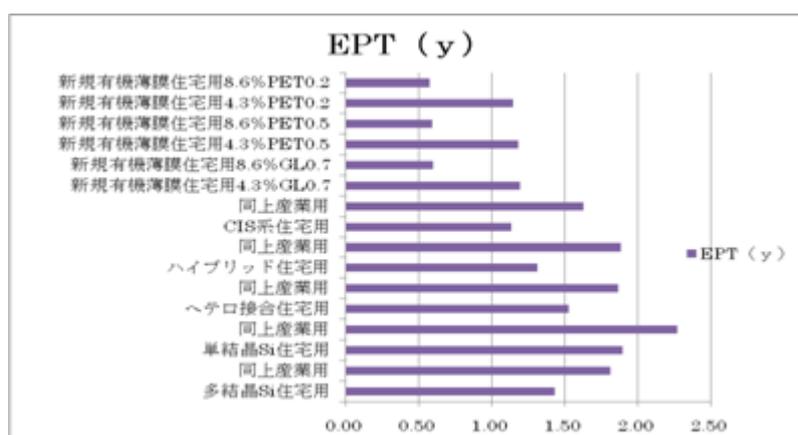


図 7-3 EPT(エネルギーペイバックタイム)比較図

LCA評価の結果として、有機薄膜太陽電池は既存の太陽電池に比べて環境負荷の小さいことを示した。発電効率4.3%の薄膜有機太陽電池において、CO₂EPTは1.2年、発電効率8.6%の場合CO₂EPTは0.6年の結果を得た。また本来のEPTの算出は正確にはできなかったが、CO₂換算ではあるが、EPTを算出した。

(2) 薄膜有機太陽電池マネーPBT評価

マネーペイバックタイム (MPT) の評価にあたって、現用の太陽電池発電システムの価格構成は、2007年度住宅用太陽光発電システムにおいて太陽電池モジュールが43.6万円/kW、付属機器が

表 7-1 マネーPBT 試算表 (注1 補助金 10 万円/kW、注 2 買取価格 48 円/kWh)

	基板	発電効率	相対価格	モジュール価格	効率補正	モジュール価格	太陽電池システム価格(補助金 3.5 万円 /kW)	年間削減電気代 (48 円・kWh)	マネーペイバックタイム (MPT)
		(%)		(円 /m ²)	←÷ →X	(円/kW)	(円/kW)	(円)	(年)
現用	Si 単結晶太陽電池	12	Si	30,624	=100/12	255,200	437,200	72,000	6.1
薄膜有機太陽電池	ガラス	4.3	Si/2*0.6	10,987	=10/4.3	255,516	387,516	72,000	5.4
〃	〃	8.6	Si/2*0.6	10,987	=10/8.6	127,758	259,758	72,000	3.6
薄膜有機太陽電池 4.3%	プラスチック	4.3	Si/2*0.6-3000*0.7	8,887	=100/4.3	206,679	338,679	72,000	4.7
薄膜有機太陽電池 8.6%	〃	8.6	Si/2*0.6-3000*0.7	8,887	=100/8.6	103,340	235,340	72,000	3.3

16.3万円/kW、設置工事が9.7万円/kWで、割合は太陽電池モジュール62.6%、付属設備23.4%、設置工事14%であった。²⁾

現用太陽電池モジュールでSiウエファが占めるコスト割合は50%とし、薄膜化による製造プロセス負担減のコストへの軽減分を40%とした。次いで、基板をガラスからプラスチックに変更したことによるコスト低下分3000円/m²を引き、1平方メートル当たりの太陽電池モジュール価格を算定した。それに付属機器、設置工事費26万円/kWを加え、太陽電池システム価格を得た。太陽電池発電による年間削減電気代は、年間発電量を1,500kWhとし、電力買取り価格は住宅用(10KW未満)での48円/kWhを用いた。太陽電池システム価格を年間削減電気代で割り込み、MPTを算出した。その結果、MPTは現用Si単結晶太陽電池では6.8年、薄膜有機太陽電池(基板ガラス)で効率4.3%の場合5.4年、効率8.6%の場合4.0年になった。またプラスチック基板では効率4.6%の場合5.4年、効率8.6%の場合4.0年となった。

より現実的なMPTの算出について、近年、国および自治体からの補助金が出されており、この分10万円/kWを太陽電池システム価格から差し引き、買取価格を48円/kWhとしてMPTを試算した結果を表7-1に示した。表7-1の試算結果によれば、現用のSi単結晶太陽電池のMPTが6.1年に対し、薄膜有機太陽電池のMPTはガラス基板で5.4-3.6年、プラスチック基板で4.7-3.3年となる。MPTは、現用のSi単結晶太陽電池の価格を基準として、MPTは効率8.6%の場合3.3年となることを示した。

(3) 繊維型有機太陽電池エネルギーPBT評価

1) 繊維型有機太陽電池および布状CNT有機薄膜太陽電池の構造概要

炭素繊維からなる75 μ mの撚り棒が芯および電極となり、その上および空隙に導電性を有するオルガコン(PEDOTとPSSの混合物)で覆い、表面平滑層およびブロッキング層とする。この上に、P3HTとPCBMの混合物からなる発電層を形成し、その上にTiO_x膜からなるブロッキング層を重ねる。得られた円柱の半周にアルミニウム電極を蒸着し、全体にエチレン・酢酸ビニル共重合体の保護層を重ね、直径100 μ mの単位構造物を得る。この炭素繊維を中心電極とした繊維状太陽電池の概要図を図7-4に、そして繊維状太陽電池を平面に並べた評価用モジュール概略図を図7-5に参考のため掲載した。

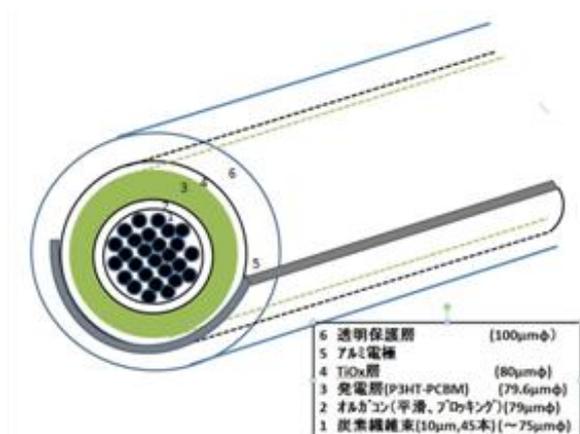


図 7-4 繊維型薄膜有機太陽電池概略図

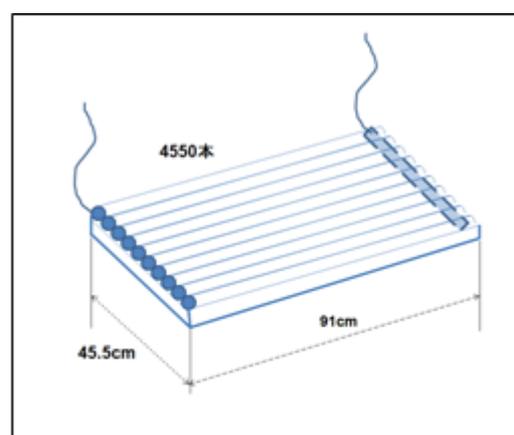


図 7-5 繊維型薄膜有機太陽電池布状整形評価用モジュール概略図

布状CNT有機薄膜太陽電池の積層構造を図7-6に、素子の構成を表7-2に示す。厚さ15 μm の布状に成形したCNTが芯および電極となり、それに厚さ2 μm のホール輸送層、厚さ0.3 μm の発電層（ブレンド層）、厚さ0.2 μm のTiO₂層（電子輸送層）、厚さ0.005 μm の電極Al（アルミ）層、さらに厚さ0.05mmのエチレン-酢酸ビニル共重合体の保護層が形成される。配線を形成したのちに、この積層構造体を2枚の厚さ0.05mmのPETシートではさみエポキシ樹脂で封止し、長さ910mm、幅455mm、従って面積4150.5cm²のセルを作成する。この太陽電池は布状の薄いCNTを電極に用いており、可撓性に富んだ有機薄膜太陽電池である。

積層構造

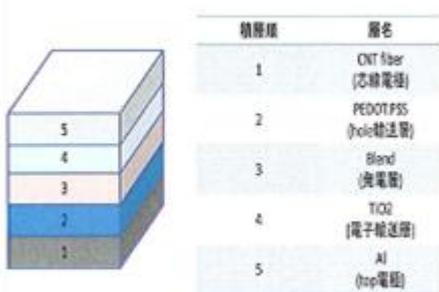


図 7-6 布状 CNT 有機薄膜太陽電池構造

表 7-2 布状 CNT 有機薄膜太陽電池素子の構成

素子構成	
CNTシート	厚さ 15 μm
PEDOT-PSS	厚さ 2 μm
ブレンド層	0.3 μm
TiO ₂ 層	0.2 μm
電極アルミ	0.005 μm
配線	Sn-Zn 0.1g*30p
保護層	50 μm
布状保護	50 μm +50 μm

2) 繊維型有機太陽電池のインベントリ分析

繊維型有機太陽電池および布状CNT太陽電池のセル製造に必要な材料およびエネルギーの全工程をまとめ、フォアグラウンドデータを得た。本評価においてはみずほ情報総研株式会社のNEDOプロジェクトの報告書¹⁾中の、薄膜Siハイブリッド太陽電池を参照モデルとして採用し、セル寸法は910×455mmとしたものを評価した。インベントリ分析結果から、各太陽電池の単位出力あたりのCO₂排出量を算出し、グラフ化したものを図7-7に示した。発電効率を8.6%と設定したケースでは、従来の太陽光発電システムに比べて大幅に低くなっている。

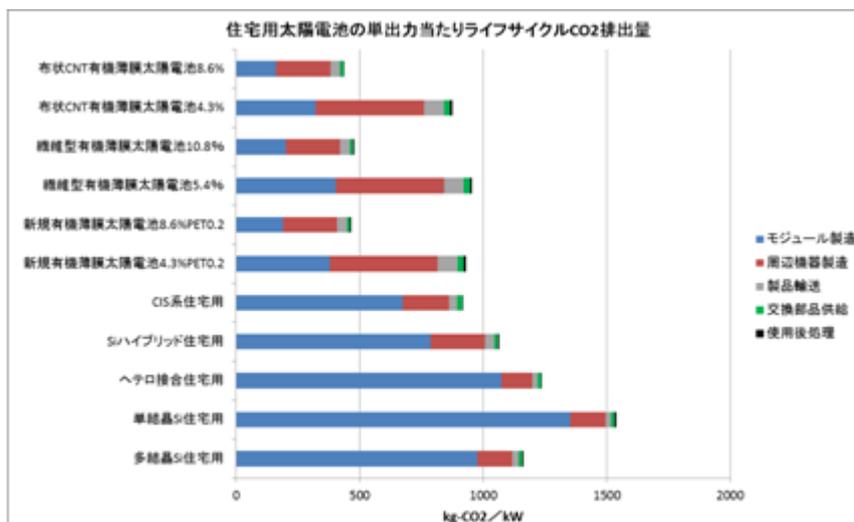


図 7-7 住宅用太陽電池の単位出力あたりライフサイクル CO₂排出量比

3) 繊維型有機太陽電池CO₂PT (CO₂ペイバックタイム)、EPT (エネルギーペイバックタイム)

太陽電池発電によるCO₂排出の抑制量の算出にあたり、発電によるCO₂排出の量として、様々な方式の平均的な値としてLNGコンバインド 474 g-CO₂/kWhを採用し、年間日照時間 1700時間を乗じると、太陽電池の年間CO₂排出抑制量は(CO₂save/y)=474x1700=805.8 kgCO₂を得た。算出した各種太陽電池のライフサイクルCO₂排出量を、発電による年間CO₂抑制量で割り、CO₂PTを算出した。図7-8に結果を示した。

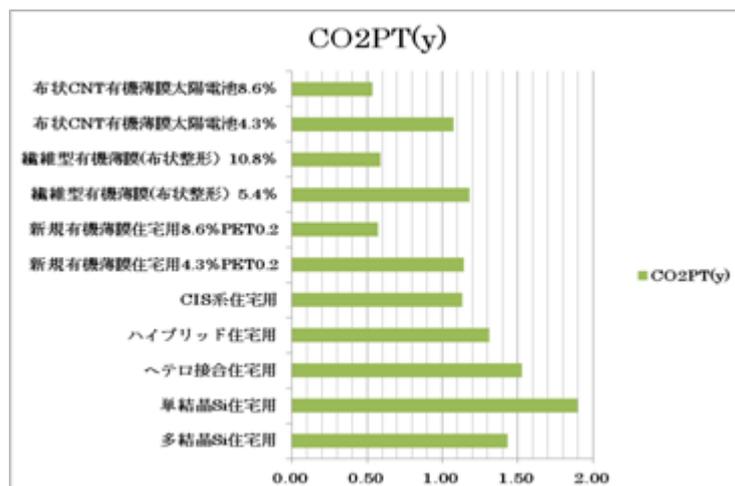


図 7-8 CO₂ ペイバックタイム比較図

EPTの算出に当たっては、素材および工程に関し、必要エネルギーの算出を必要とする。今回の調査はCO₂排出に関して調査を行ったものであり、個別の必要エネルギーの算出は行っていないため、排出CO₂量から、一律に電力量に変換し、必要熱量に変換する試みを行った。

1kWhの電力を発電した時に排出するCO₂量は、平均的な値としてLNGコンバインド474g-CO₂/kWhを採用し、換算電力量を算出した。1kWhのエネルギーが3.6MJで変換して太陽電池

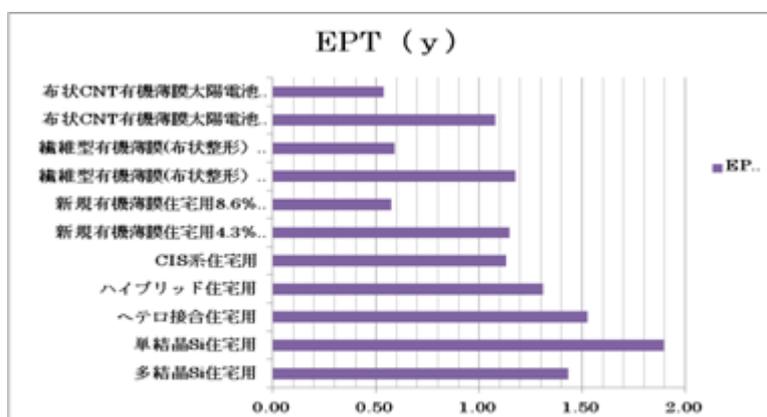


図 7-9 エネルギーペイバックタイム比較図

製作の必要エネルギーを算出し、EPTを得、図7-9に結果を示した。通常CO₂PTとEPTは約10%程度の差がでるが、この誤差範囲の下でEPTを得た。

LCA評価の結果として、繊維型有機太陽電池および布状CNT有機太陽電池は既存の太陽電池に比べて環境負荷の小さいことを示した。発電効率4.3%の薄膜有機太陽電池において、CO₂EPTは1.2年、発電効率8.6%の場合CO₂EPTは0.6年の結果を得た。また本来のEPTの算出は、CO₂換算EPTを基に算出した。

(4) 繊維型有機太陽電池マネーPBT評価

表 7-3 マネーPBT 試算表 (注1 補助金 10 万円/kW、注2 買取り価格 48 円/kWh)

	基板	発電効率	相対価格	モジュール価格	効率補正	モジュール価格	太陽電池システム価格(補助金3.5万円/kW)	年間削減電気代(48円・kWh)	マネーパ・イパ・クタイム(MPT)
		(%)		(円/m ²)	←÷ →X	(円/kW)	(円/kW)	(円)	(年)
現用Si単結晶太陽電池	ガラス	12	Si	30,624	=100/12	255,200	437,200	72,000	6.1
繊維型有機薄膜(布状整形) 5.3%実効4.3%	炭素繊維	4.3	(Si/2*0.6-3000*0.7)*1.3	11,553	=100/4.3	268,683	400,683	72,000	5.6
繊維型有機薄膜(布状整形) 10.6%実効8.6%	炭素繊維	8.6	(Si/2*0.6-3000*0.7)*1.3	11,553	=100/8.6	134,341	266,341	72,000	3.7
布状有機薄膜 4.3%	CNT	4.3	Si/2*0.6+3000*0.7	13,087	=100/4.3	304,353	436,353	72,000	6.1
布状有機薄膜 8.6%	CNT	8.6	Si/2*0.6+3000*0.7	13,087	=100/8.6	152,177	284,177	72,000	3.9

MPTの評価にあたって、現用の太陽電池発電システムの価格構成は、2007年度住宅用太陽光発電システムにおいて太陽電池モジュールが43.6万円/kW、付属機器が16.3万円/kW、設置工事が9.7万円/kWで、割合は太陽電池モジュール62.6%、付属設備23.4%、設置工事14%であった²⁾。

現用太陽電池モジュールでSiウエファが占めるコスト割合は50%とし、薄膜化による製造プロセス負担減のコストへの軽減分を40%とし、1平方メートル当たりの太陽電池モジュール価格を算定した。繊維型太陽電池については製造コストを薄膜型に比べて、生産性が劣るため30%アップを見込んだ。他方、布状CNT基盤については基板製造コストアップ分の3,000円を加えた。それに付属機器、設置工事費26万円/kWを加え、太陽電池システム価格を得た。太陽電池発電による年間削減電気代は、年間発電量を1000kWhとし、一般家庭の電力料金23円/kWhを用いた。太陽電池システム価格を年間削減電気代で割り込み、マネーペイバックタイム（MPT）を算出した。その結果、繊維型太陽電池のMPTは実効効率4.3%の場合6.3年、効率8.6%の場合4.4年になった。また布状CNT有機薄膜太陽電池のMPTは実効効率4.3%の場合6.8年、効率8.6%の場合4.6年になった。

より現実的なMPTの算出について、近年、国および自治体からの補助金が出されており、この分10万円/kWを太陽電池システム価格から差し引き、太陽光発電の買い取り価格を48円/kWhとしてMPTを試算した結果、試算結果について、表7-3に示した。

繊維型太陽電池で効率4.3%の場合で5.6年、効率8.6%の場合で3.7年となり、布状CNT基板太陽電池では、効率4.3%の場合で6.1年、効率8.6%の場合で3.9年になった。

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

有機薄膜太陽電池のLCAはこれまでなされていなかったが、本研究において、インベントリ分析を行い、LCAを行った結果、これまでの既存の太陽電池に比べて、発電効率が低いにもかかわらず、環境負荷が小さいことが確認された意義は大きいものがある。

有機薄膜太陽電池のマネーPBTこれまでなされていなかったが、既存のSi単結晶太陽電池に比べて、発電効率が低い場合でMPTは2/3、効率が改善されると半分以下となることが判明した。

繊維型有機太陽電池および布状CNT有機太陽電池のエネルギーPBTこれまでなされたものはないが、既存のSi単結晶太陽電池に比べて、発電効率が低い場合でMPTは2/3、効率が改善されると半分以下となることが判明した。

有機薄膜太陽電池のマネーPBTこれまでなされていなかったが、既存のSi単結晶太陽電池に比べて、発電効率が低い場合でMPTはほぼ同じか10%減少、効率が8.6%に改善されると40%減少することが判明した。

(2) 環境政策への貢献

<行政が既に活用した成果>

特に記載すべき事項は無い。

<行政が活用することが見込まれる成果>

サブテーマ1、2、3、4、5、6にすでに記載済みであるが、以下再録する。本研究の成果が事業化されると下記の点で環境政策に大きく貢献できる。

- ① 多くの種類が存在する太陽電池の中でも最もCO₂の排出量の少ない太陽電池であることを本研究で明らかにしたように、京都議定書のCO₂排出削減に貢献できる。
- ② 農作業シート等のこれまでにないフレキシブルな太陽電池を導入することにより、例えばビニールハウス農家が大量の重油を利用していた温度管理のためのエネルギーを太陽電池でカバーすることが可能になるため、CO₂の排出削減として貢献できる。
- ③ 利用部材が少なく、リサイクル可能な素材で構成できる太陽電池であるため、廃棄物の大幅な削減に大きく貢献する。現在主に利用されているのはシリコン太陽電池であるが、10000m²への設置を考えた場合、シリコン太陽電池はおよそ10トンの廃棄物を排出するが、今回開発した太陽電池はおよそ3kgしか廃棄物をださない。
- ④ 従来のシリコン太陽電池の生産には大型の製造ラインが必要であるが、今回開発した太陽電池は編むことで大面積の太陽電池を製造できるため大型の製造ラインが必要なく、設備に利用される資源の大幅な削減が可能になるという点で利用資源の削減、廃棄物の削減に貢献できる。
- ⑤ 超フレキシブルな太陽電池であるため、これまでの太陽電池では設置できない場所への設置も可能になり、実質的に太陽エネルギーの回収量を増やすことで自然エネルギーの利用率を上げることになり、CO₂削減に貢献できる。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

なし

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2009年2月）
- 2) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：成果展示（2010年2月）
- 3) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：メインシアター特別講演（2010年2月）
- 4) 2010年国際ナノテクノロジー総合展・技術会議：ミニシアター講演（2010年2月）

(3) 出願特許

特に記載すべき事項はない。

(4) シンポジウム、セミナー等の開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない。

(5) マスコミ等への公表・報道等

- 1) 日刊工業新聞（2009年2月20日、全国版、23面、日刊工業新聞社賞はイデアルスター）
- 2) 日経産業新聞online（2009年4月3日、全国版、テクノサイエンス面、太陽電池にも新炭素物

質—ナノテク展でイデアルスターが紹介)

- 3) 半導体産業新聞 (2009年4月29日、全国版、5面、フラーレン用いた有機太陽電池を開発)
- 4) 日経産業新聞 (2010年2月18日、全国版、1面、糸状「編む」太陽電池)
- 5) 日経産業新聞 (2010年4月6日、全国版、11面、イデアルスターの糸状太陽電池に注目が集まった)

(6) その他

受賞歴

- 1) 2009年国際ナノテクノロジー展ナノテク大賞日刊工業新聞社賞 (2009年2月)

8. 引用文献

- 1) みずほ情報総研株式会社、“「新エネルギー技術研究開発 太陽光発電システム共通基盤技術研究開発 太陽光発電のライフサイクル評価に関する調査研究」平成19年度～平成20年度のうち平成19年度分中間年報”、NEDO成果報告、バーコード番号：100012583。
- 2) (財)新エネルギー財団 平成19年度住宅用太陽光発電システム価格及び発電電力量等について(http://www.solar.nef.or.jp/system/html/taiyou_sys080508.pdf)

Research on Super Flexible Organic Solar Cells Using New Nano-materials

Principal Investigator: Kenji OMOTE

Institution: Ideal Star, Inc.

Minamiyoshinari 6-6-3, Aoba-ku, Sendai, 989-3204 Japan

Tel: +81-22-303-7336 Fax: +81-22-303-7339

E-mail: kenji.omote@idealstar-net.com

Cooperated by: Tohoku University, Kyushu Sangyo University, Shizuoka University, Kanazawa University, Keio University, Kobayashi Institute of Physical Research

[Abstract]

Key Words: Photovoltaic fiber, Organic solar cell, Bulk hetero-junction, Conductive polymer, Nano-material, CNT fiber

The study is focused on the development of basic technologies for flexible organic photovoltaic fiber, which will enable new applications of solar energy for domestic and agricultural use, such as clothes, curtains and sheets for greenhouses. The highlights of the study are as follows:

1. Development of dispersion technology for nano material

A new evaluation method for the morphology in bulk hetero-junction organic solar cells was developed using a conductive atomic force microscope (AFM) by hole injection through a cantilever of AFM. The dispersion of nano-materials in the active layer (poly(3-hexylthiophene):phenylC61butyric acid methyl ester (P3HT:PCBM)) of the solar cell was characterized accurately.

2. Development of fiber technology for solar fiber

Carbon nanotube (CNT) was finally selected as the core conductive fiber in solar fiber on the basis of its spin probability, physical stiffness and sufficiently high conductivity.

3. Process technology for large scale solar cell

Low temperature solution process technology for a transition-metal oxide layer of TiO_x working as an electron transporting layer was successfully developed by using diethylamine solution. The power conversion efficiency (PCE) of 5.8% was established by selecting a donor polymer with deep energy level of highest occupied molecular orbital, the PCE of which was greater than the target value (5%) of this study.

4. Optimal design of solar cell for optical absorption

Thicknesses of each layer in an organic solar cell were optimized for solar light absorption. In

addition, the optimum thickness of active layer in a solar fiber, 200nm, was computed by integrating the incident angle of solar light from 0 to 90 degree.

5. Basic design of solar fiber

A coaxial structure was selected for solar fiber, where an optically transparent conductor and a highly conductive core fiber such as CNT and conductive polymer coated plastic fiber were used as the outer and the inner electrodes, respectively.

6. Development of solar fiber

First, we demonstrated the photovoltaic characteristics of a coaxial solar fiber using a conductive polymer coated plastic fiber as the core electrode. Then, we fabricated a solar fiber and a solar textile using CNT as their conductive core fibers and succeeded in power generation.

7. Examination of the environmental impact of organic solar cells

We carried out an inventory analysis of photovoltaic solar cells and showed that the thin film organic solar cell is superior in all of the evaluated items. In addition, the ecological footprint of photovoltaic solar fiber was found to be less than half of that of a conventional Si solar cell.

略号リスト

略語	英語	日本語
AA	acetylacetone	アセチルアセトン
AFM	atomic force microscope	原子間力顕微鏡
AM	air mass	エア マス
ASE	amplified spontaneous emission	増幅自然放出
Al	aluminum	アルミニウム(の元素記号)
Au	gold	金(の元素記号)
BDT	benzodithiophene	ベンゾジチオフェン
BSE	back scattered electron	後方散乱電子線
CB	chlorobenzene	クロロベンゼン
CBD	chemical bath deposition (deposited)	化学浴析出(法)
CF	carbon fiber	炭素繊維
CNT	carbon nanotube	カーボンナノチューブ
CNT fiber	carbon nanotube fiber	カーボンナノチューブ 繊維
DEA	diethanolamine	ジエタノールアミン
DTS	dithienosilol	ジチエノシロール
EDX	energy dispersive X-ray spectrometry	エネルギー分散型X線分析(法)
EPBT	energy pay back time	エネルギー回収年数
EPMA	electron probe microanalyzer	電子線マイクロアナライザー
ES	electrospinning	エレクトロスピンニング
FDTD	finite-difference time-domain	時間領域差分(法)
FF	fill factor	フィルファクター 曲線因子
HOMO	highest occupied molecular orbital	最高被占軌道
ICBA	1',1'',4',4''-tetrahydro-di[1,4]methanonaphthaleno[1,2:2',3',5,6:0:2'',3'']-[5,6]fullerene-C ₆₀	C ₆₀ 誘導体 インテン-C ₆₀ ビス付加物
I _{sc}	short circuit current	短絡電流密度
ITO	indium tin oxide	インジウム-スズ(複合)酸化物
LCA	life cycle assessment	環境影響評価
Li@C60		リチウム内包C60フラーレン
LNG	liquefied natural gas	液化天然ガス
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	最低空軌道
MEA	monoethanolamine	モノエタノールアミン
MEH-PPV	poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylene vinylene]	

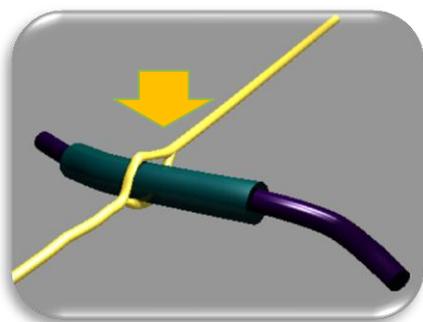
MoO ₃		三酸化モリブデン
MPBT	money pay back time	資金回収年数
MS	mass spectrometry	質量分析(法)
NB	nitrobenzene	ニトロベンゼン
NEDO	new energy and industrial technology development organization	独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
ODCB	orthodichlorobenzene 別名 1,2dichlorobenzene	オルトジクロロベンゼン
ODT	1,8-octane dithiol	1,8-オクタン ジチオール
P3HT	poly(3-hexylthiophene)	
PCBM	phenylC ₆₁ butyric acid methyl ester	
PCE	power conversion efficiency	エネルギー変換効率
PCL	polycaprolactone	ポリカプロラクトン
PEDOT: PSS	poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate)	ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリ(スチレンスルホン酸)
PEO	poly ethyleneoxide	
PET	polyethyleneterephthalate	ポリエチレンテレフタレート
PP	polypropyrene	ポリプロピレン
PTT	polythienothiophene	
PV- D4610		M社開発品のコード番号
SEM	scanning electron microscopy	走査型電子顕微鏡
SPM	scanning probe microscope	走査型プローブ顕微鏡
TEM	transmission electron microscope	透過型電子顕微鏡
TGA	thermogravimetric analysis	熱重量分析
TiO _x		非晶質酸化チタン
TOF-MS	time-of-flight mass spectrometry	飛行時間型質量分析(法)
TT	thienothiophene	チエチオフェン
UV	ultraviolet	紫外(線)
V _{oc}	open circuit voltage	解放電圧
XPS	X-ray photoelectron spectrometry	X線光電子分光(法)
XRD	X-ray diffraction	X線回折(法)
ZnO	zinc oxide	酸化亜鉛

課題番号 B-0807

課題名 新規ナノマテリアルを用いた超フレキシブル有機太陽電池の開発

研究代表機関名 株式会社イデアルスター

化石燃料の枯渇、地球温暖化の問題から、世界的にクリーンエネルギーの早期開発と普及が求められています。本研究では、有機太陽電池を繊維形状にすることにより、設置場所を選ばない太陽電池の実現に向けて、糸の状態で発電できることを実証するための研究を実施。



実施体制 : 株式会社イデアルスター

静岡大学電子工学研究所

金沢大学大学院自然科学研究科

東北大学未来科学技術共同研究センター

東京理科大学理学部

慶應義塾大学工学部

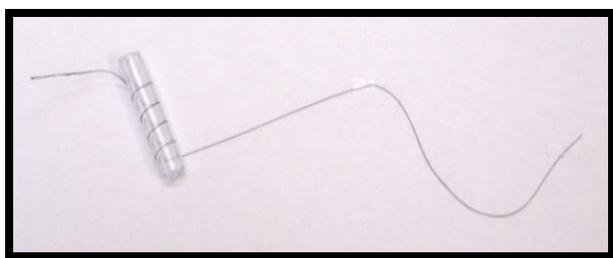
九州産業大学機器分析センター

◇フレキシブルでかつ電気伝導性の高い繊維を開発

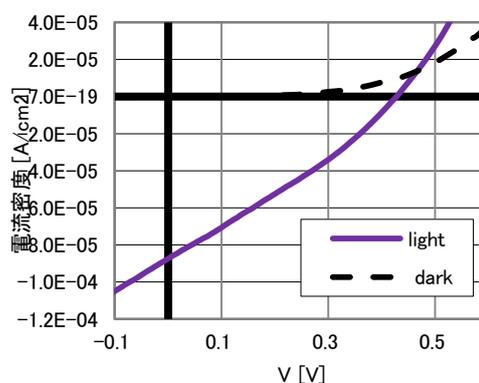
◇導電性繊維表面に発電機能を付与する技術を開発



糸の形態で発電できることの実証に成功



開発した繊維型太陽電池の外観



繊維型太陽電池の発電特性