

次世代材料評価基盤技術開発／
有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発
(事後評価) 分科会 資料 7

「次世代材料評価基盤技術開発／
研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」

事業原簿
【公開】

担当部	国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 材料・ナノテクノロジー部
-----	---

目次

概要

プロジェクト用語集

1. 事業の位置付け・必要性について

- 1. 事業の背景・目的・位置づけ・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1-1
- 2. NEDO の関与の必要性・制度への適合性・・・・・・・・・・・・ 1-9
 - 2.1. NEDO が関与することの意義
 - 2.2. 実施の効果

2. 研究開発マネジメントについて

- 1. 事業の目標・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-1
- 2. 事業の計画内容・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-6
 - 2.1. 研究開発の内容
 - 2.2. 研究開発の実施体制
 - 2.3. 研究の運営管理
 - 2.4. 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性
- 3. 情勢変化への対応・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-17
 - 3.1. 外部有識者の意見の反映
 - 3.2. NEDO 追加配分による研究開発の加速
 - 3.3. 体制の変更
- 4. 評価に関する事項・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 2-19

3. 研究開発成果について

- 1. 研究開発項目毎の成果
 - 1.1. 研究開発項目 1 「有機薄膜太陽電池材料評価技術の開発」・・・・ 3-3
 - 1.1.1 有機薄膜太陽電池材料の性能・劣化評価技術の開発 (CEREBA)・・・・ 3-3
 - 1.1.1.1 ガラス基板基準素子 B1 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-4
 - 1.1.1.2 ガラス基板基準素子 B2 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-9
 - 1.1.1.3 ガラス基板基準素子 B3 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-12
 - 1.1.1.4 ガラス基板基準素子 B4 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-17
 - 1.1.1.5 ガラス基板基準素子 B5 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-22
 - 1.1.1.6 ガラス基板基準素子 B6 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-26
 - 1.1.1.7 ガラス基板基準素子 B7 の開発・・・・・・・・・・・・ 3-29
 - 1.1.2 低分子材料、ハイブリッド材料基準セル作製技術、性能・劣化評価技術の開発 (CEREBA、山形大学、九州大学、ISIT)・・・・ 3-33
 - 1.1.2.1 P1 基準素子の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3-33
 - 1.1.2.2 P2 基準素子の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3-50
 - 1.1.2.3 P3、P3B 基準素子の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 3-69

1.1.2.4	P4 基準素子の開発	3-91
1.1.2.5	P5 基準素子の開発	3-112
1.1.2.6	蒸着系有機／無機ハイブリッド材料基準セル作製技術の開発 (山形大学)	3-133
1.1.2.7	劣化素子内元素分析	3-150
1.1.2.8	Bi 系有機／無機ハイブリッド材料基準セルの開発	3-158
1.1.3	周辺部材の性能・寿命評価技術の開発 (CEREBA)	3-160
1.1.3.1	封止性能評価のための酸素透過率及び 水分透過性能評価技術の構築	3-160
1.1.3.2	封止性能が基準素子の信頼性に与える影響の評価	3-189
1.1.4	フレキシブル基板基準素子作製技術の開発	
1.1.4	(CEREBA、京都大学 (化学研究所)、物質・材料研究機構、 京都大学 (化学研究所分子材料化学研究領域))	3-250
1.1.4.1	ホール輸送材料の開発 (物質・材料研究機構)	3-250
1.1.4.2	フレキシブル基板基準素子作製工程の検討および特性評価	3-268
1.2	研究開発項目 2 「使用環境別試験方法の検討」	3-279
1.2.1	寿命予測を可能にする試験方法の検討 (CEREBA、早稲田大学)	3-279
1.2.1.1	はじめに	3-279
1.2.1.2	バルクヘテロ接合基準素子 B5 (ガラス基板) の場合	3-279
1.2.1.3	バルクヘテロ接合基準素子 FB5 (フレキシブル基板) の場合	3-302
1.2.1.4	ペロブスカイト基準素子 P5 (ガラス基板) の場合	3-306
1.2.1.5	短期寿命予測まとめ	3-308
1.2.1.6	ラマン分光法を用いた有機太陽電池の温度測定 (早稲田大学)	3-309
1.2.2	実使用環境における新規試験の開発 (CEREBA)	3-318
1.2.2.1	PRISM 法による屋内光特性評価	3-318
1.2.2.2	農業用途での実使用環境試験	3-322
1.2.2.3	電子ペーパー広告用途での実使用試験	3-329
1.2.2.4	無線センサーシステム用途での実使用環境試験	3-335
1.2.2.5	屋内使用環境条件の把握	3-340
1.2.2.6	OPV システム設計指針	3-361
1.2.2.7	その他の新規試験に関連する市場展開および技術調査	3-374
1.3	研究開発項目 3 「基礎物性評価技術の開発」	3-381
1.3.1	エネルギー準位状態評価技術の開発 (CEREBA、京都大学)	3-381
1.3.1.1	エネルギー準位評価法	3-381
1.3.1.2	エネルギー準位評価のための解析技術の開発	3-383

1.3.1.3	有機太陽電池材料のエネルギー準位解析	3-391
1.3.1.4	ハイブリッド基準素子で用いる材料のエネルギー準位解析	3-398
1.3.1.5	総論	3-414
1.3.2	電荷トラップ状態評価技術の開発 (CEREBA、九州大学、ISIT)	3-416
1.3.2.1	バルクヘテロ型有機太陽電池の TSC を用いた劣化解析	3-416
1.3.2.2	ペロブスカイト型太陽電池材料の TSC 評価	3-426
1.3.3	キャリア状態解析技術の開発 (CEREBA、京都大学)	3-440
1.3.3.1	研究目的	3-440
1.3.3.2	各素過程の解析に有効な観測技術	3-440
1.3.3.3	バルクヘテロ型有機太陽電池の光劣化解析	3-442
1.3.3.4	非鉛系 PVS におけるエネルギー損失の起源について	3-451
1.3.3.5	BHJ と PVS における開放電圧の損失過程について	3-454
1.3.3.6	鉛 PVS の限界効率について	3-456
1.3.3.7	まとめ	3-459
4.	成果の実用化に向けた取組及び見通しについて	
1.	成果の実用化に向けた戦略	4-1
2.	成果の実用化に向けた具体的取組	4-4
3.	成果の実用化の見通し	4-6
	(添付資料 1) プロジェクト基本計画	
	(添付資料 2) 事前評価書	
	(添付資料 3) 中間評価報告書	
	(添付資料 4) 特許論文等リスト	

概要

		最終更新日	平成 30 年 2 月 28 日				
プロジェクト名	次世代材料評価基盤技術開発 研究開発項目② 有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発	プロジェクト番号	P10029				
担当推進部/ PMまたは担当者	材料・ナノテクノロジー部 主査 渡部 敬介（平成 29 年 4 月～現在） 材料・ナノテクノロジー部 主査 久芳 完治（平成 27 年 7 月～現在） 材料・ナノテクノロジー部 主査 杉崎 敦（平成 26 年 4 月～平成 29 年 3 月） 電子・材料・ナノテクノロジー部 主査 沖 博美（平成 25 年 9 月～平成 26 年 3 月）						
0. 事業の概要	我が国の材料メーカーは、その高い技術力により我が国の経済社会の発展を支えているが、技術の高度化によりそのビジネスの競争環境は激化している。そのため、材料メーカーと材料を使って製品を製造するユーザー間の垂直連携、材料メーカー間の水平連携の強化など材料メーカーの競争力の強化を図ることが喫緊の課題となっている。「次世代材料評価基盤技術開発」では、次世代化学材料に関し材料メーカーとユーザーが共通して活用できる評価基盤技術を開発する。これにより、次世代化学材料に関する材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションの活発化、および材料メーカーによるユーザーに対するソリューション提案力の強化を図る。評価基盤の必要性の観点から、有機 EL 材料を最初の対象として、研究開発項目①「有機 EL 材料の評価基盤技術開発」(H22fy～H27fy)を実施してきた。次のプロジェクトとして、今後の市場見通し、海外との技術的ポジション、評価基盤の必要性等の観点から、研究開発項目②「有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」(H25fy～H29fy)を実施する。						
1. 事業の位置 付け・必要性 について	<p>近年のビジネス競争激化の環境の下で、新規材料の開発期間をできるだけ短くするためには、材料メーカーとユーザーとの間で材料特性などの摺合せ期間を短縮することが必要となっているが、材料技術が高度化する中で、両者間のコミュニケーションは以前よりも難しくなっている。</p> <p>現状において材料メーカーがユーザーに示している開発段階の材料特性等のデータは、各社がそれぞれ独自の評価手法により取得しているため、ユーザーは客観的な評価が難しく、結局ユーザー自らがその材料の初期的な特性から改めて評価しているのが実態である。またユーザーが自ら実施した材料評価の結果は、材料メーカー側に全てが開示されないことがあるため、材料メーカーは材料開発に十分なフィードバックをかけにくくなっている。結果的に、材料メーカーとユーザーの間では新規の材料開発に関するコミュニケーションが十分にとれず、結果的に摺合せに長時間を要している。</p> <p>こうした状況を解決するためには、材料評価基盤技術として、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発することが必要となっている。材料評価手法に関して材料メーカーとユーザーが「共通のものさし」を持つことにより、ユーザーが実施する評価と同じ観点で材料メーカー自身も評価ができるようになり、双方のコミュニケーションが円滑化することが期待できる。さらに、共通の評価手法によって材料メーカーが開発段階の材料特性等のデータを取得してユーザーに提供すれば、ユーザーはそのデータを受け入れやすくなる。こうしたことにより、新規材料の開発期間の短縮化が期待できる。</p> <p>本事業では、次世代化学材料に関する評価基盤として、材料メーカーおよびユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発する。</p> <p>材料開発に関して両者間のコミュニケーションが活発になれば、材料を使用するユーザー視点のノウハウを材料メーカーも蓄積できるようになり、材料メーカーからユーザーへのソリューション提案力も強化される。</p> <p>本事業で開発する材料評価手法は、材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションを活発化する手段として、事業終了後も両方が継続して活用できるものを目指す。</p>						
2. 研究開発マネジメントについて							
事業の目標	<p>【中間目標】（平成 27 年度末） ガラス基板およびフレキシブル基板を用いた基準素子、性能評価、寿命評価等有機薄膜太陽電池の材料評価に必要な技術を開発し、材料評価手法確立の見通しを得る。</p> <p>【最終目標】（平成 29 年度末） 有機薄膜太陽電池材料に関し、材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーが共通して活用できる基準素子、性能評価、寿命評価等材料評価手法を確立する。</p>						
事業の計画内容	主な実施事項	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy	
	1-(1)						

	有機薄膜太陽電池材料の性能・劣化評価技術の開発 評価技術の開発						→	
	1-(2) 低分子材料、ハイブリッド材料基準セル作製技術、性能・劣化評価技術の開発						→	
	1-(3) 周辺部材の性能・寿命評価技術の開発						→	
	1-(4) フレキシブル基板基準素子作製技術の開発						→	
	2-(1) 寿命予測を可能にする試験方法の検討						→	
	2-(2) 実使用環境における新規試験の検討						→	
	3-(1) エネルギー準位状態評価技術の開発						→	
	3-(2) 電荷トラップ状態評価技術の開発						→	
	3-(3) キャリア状態解析技術の開発						→	
事業費推移 (単位:百万円)	会計・勘定	H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy		総額
	一般会計							
	特別会計(需給)	315	315	330	330	250		1540
	開発成果促進財源		327	85				412
	総NEDO負担額	315	642	415	330	250		1952
	(委託)	315	642	415	330	250		1952
開発体制	経産省担当原課	産業製造局素材産業課						
	プロジェクトリーダー	PL:次世代化学材料評価技術研究組合 理事 富安 寛 SPL:次世代化学材料評価技術研究組合 山岸 英雄(平成28年10月まで) 次世代化学材料評価技術研究組合 荒牧 晋司(平成29年1月~)						
	プロジェクトマネージャー	材料・ナノテクノロジー部 久芳 完治(平成27年7月~現在) 材料・ナノテクノロジー部 杉崎 敦(平成26年4月~平成29年3月) 電子・材料・ナノテクノロジー部 沖 博美(平成25年9月~平成26年3月)						

	委託先	<p>平成 25 年度 次世代化学材料評価技術研究組合(13 社 1 機関) 内、研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発 (参加 8 社 1 機関) (株)カネカ、JNC(株)、昭和電工(株)、富士フイルム(株)、住友化学(株)、 三菱化学(株)、積水化学工業(株)、東レ(株)、(国研)産業技術総合研究所 【共同実施先】(4 機関):九州大学、九州先端科学技術研究所、山形大学、京 都大学</p> <p>平成 26 年度 次世代化学材料評価技術研究組合(参加 6 社 1 機関) (株)カネカ、JNC(株)、富士フイルム(株)、三菱化学(株)、積水化学工業 (株)、東レ(株)、(国研)産業技術総合研究所 【共同実施先】(4 機関):九州大学、九州先端科学技術研究所、山形大学、京 都大学</p> <p>平成 27 年度 次世代化学材料評価技術研究組合(参加 6 社 1 機関) (株)カネカ、JNC(株)、富士フイルム(株)、三菱化学(株)、積水化学工業 (株)、東レ(株)、(国研)産業技術総合研究所 【共同実施先】(5 機関):九州大学、九州先端科学技術研究所、山形大学、京 都大学(2 領域)、(国研)物質・材料研究機構</p> <p>平成 28 年度 次世代化学材料評価技術研究組合(参加 5 社 1 機関) (株)カネカ、JNC(株)、三菱化学(株)、積水化学工業(株)、東レ(株)、(国 研)産業技術総合研究所 【共同実施先】(6 機関):九州大学、九州先端科学技術研究所、山形大学、京 都大学(2 領域)、早稲田大学、(国研)物質・材料研究機構</p> <p>平成 29 年度 次世代化学材料評価技術研究組合(参加 4 社 1 機関) (株)カネカ、三菱化学(株)、積水化学工業(株)、東レ(株)、(国研)産業技 術総合研究所 【共同実施先】(5 機関):九州大学、九州先端科学技術研究所、山形大学、京 都大学(2 領域)、早稲田大学</p>
情勢変化への 対応	<p>進捗状況や技術推進委員会の結果をふまえ、加速的に研究を進捗させることで当該技術分野 における国際競争上の優位性を確立できることが期待される研究内容に関して、年度内の更なる 追加配分を平成 26、27 年度に行った。</p> <p>また、平成 26 年度に体制の変更として、ペロブスカイト型太陽電池の評価技術開発加速の ために、(国研)物質・材料研究機構と京都大学化学研究所(構造有機化学研究領域)を共同実施 先に追加、27 年度には京都大学化学研究所(分子材料化学研究領域)を共同研究先に追加、28 年度には早稲田大学を共同実施先に追加し、事業の研究開発加速のために優れた技術・知見を 有する大学陣を加えた。</p>	
中間評価結果 への対応	<p>平成 27 年度に行われた中間評価への対応として、・オープンクローズ戦略を明確にしたう えでの成果の積極的な発信、・国内外の状況を鑑み、タイムリーな情勢把握と対応を実施、・ 事業化モデルの検討を実施、・各社へ配布するドキュメントの整備、等を実施し、中間評価の 指摘事項をプロジェクトへ反映した。</p>	
評価に関する 事項	事前評価	平成 25 年度実施
	中間評価	平成 27 年度実施
	事後評価	平成 30 年度実施
3. 研究開発成果 について	<p>基本計画の【最終目標】である「有機薄膜太陽電池材料に関し、材料メーカーおよび材料を 使って製品化を行うユーザーが共に活用できる基準素子、性能評価、寿命評価等材料評価手法 を確立する。」に関しては、平成 29 年度末に達成した。</p> <p>1-(1) 有機薄膜太陽電池材料の性能・劣化評価技術の開発 目標：変換効率 10%以上のガラス基板基準セルの作製手法の確立。各応用分野における基準素 子の作製手順書、評価基準書、評価実務書の完成。 成果：7 種類の基準素子 (B1~B7) の作製技術を確立し、作製手順書としてまとめた。B5 素子 において、変換効率 10%以上を達成した。 目標：農業分野の選択波長透過性が適用できる透過性基準素子の基となる構造の設計と試作。</p>	

成果：OPVの特長である波長選択性を活かす用途（窓、農業フィルムなど）での有用性アピールを狙い、可視光を透過し近赤外光で発電する基準素子（B7）を開発した。

1-2) 低分子材料、ハイブリッド材料基準セル作製技術、性能・劣化評価技術の開発
 目標：変換効率10～15%のガラス基板基準セルの作製手法の確立。
 成果：ペロブスカイト基準素子で、13%以上の効率が安定に得られる基準セルP1～P5を開発した。特にP5は高温光耐久性に優れている。
 目標：非鉛系PVS基準素子を用いて、各種外部ストレスに対する信頼性の詳細評価。
 成果：Sn系ペロブスカイト材料を用いた基準素子（P4）を確立した。酸素、水分の無い状態では、耐久性が良好なことが分かった。効率は7%程度まで改良した。

1-3) 周辺部材の性能・寿命評価技術の開発
 目標：封止性能評価のための酸素透過率及び水分透過性能評価技術の構築。
 成果：水蒸気透過度10⁻³～10⁻² g/m²/dayレベルのバリアフィルムの酸素透過度を測定したところ、低温では測定下限値(10⁻² cc/m²/day/atm)であったが、高温にすることで値を得ることが出来た。高温で測定した値とフィルム基板のアレニウスプロットから低温の値を推測可能であることが示唆された。

1-4) フレキシブル基板基準素子作製技術の開発
 目標：素子変換効率バルクヘテロ5～9%、ペロブスカイト7～11%のフレキシブル基板基準素子の作製技術の確立。
 成果：フレキシブル素子は、バルクヘテロ構造で8.0%、ペロブスカイトで9.3%が得られた。バルクヘテロ素子の各種バリア膜を組み合わせた有機太陽電池の耐久性の評価検討を行い、WVTRが10⁻³g/m²/day、OTRが10⁻²cc/m²/day/atom程度のOLEDに用いられるものよりも低い性能のバリア膜封止でも良好な耐久性が得られ、バルクヘテロ太陽電池モジュールの設計指針が得られた。P2以降のペロブスカイト基準素子は150℃以下のプロセス温度で安定な素子が得られ、フレキシブル素子に適用可能である。

2-1) 寿命予測を可能にする試験方法の検討
 目標：高効率BHJ基準素子に関して短時間の加速試験で長期の寿命予測ができる手法の確立。BHJ以外の素子への寿命予測手法の適用可能範囲調査。フレキシブル基板基準素子の加速寿命評価方法の確立。
 成果：バルクヘテロ接合基準素子（ガラス基板、フレキシブル基板）、ペロブスカイト基準素子（ガラス基板）の3つのケースで、短期寿命予測を検討した。ガラス基板のバルクヘテロ接合基準素子(B5)の場合は、照射強度5sunのMulti-SUN試験により、約40倍の加速寿命評価を行うことができ、寿命として効率が初期値の60%に低下するまでの時間（T60）は、約2.71年と求まった。フレキシブル基板のバルクヘテロ接合基準素子(B5F)の場合は、B5のMulti-SUN試験の結果と、B5Fのダンプヒート試験の結果を掛け合わせることで、寿命予測を行った。65℃、85%RHのダンプヒート試験を行うことにより、約20倍の加速寿命評価を行うことができ、T60は、約1.46年と求まった。ガラス基板のペロブスカイト基準素子（P5）の場合は、照射強度10sunのMulti-SUN試験により、約80倍の加速寿命評価を行うことができ、T60は、約2.01年と求まった。

2-2) 実使用環境における新規試験の開発
 目標：室内用途における実試験評価方法の策定。エネルギーハーベスト用途および農業用途での実使用環境試験の評価項目詳細の決定と試験の実施。
 成果：バルクヘテロ素子の実使用環境として、農業分野、エネルギーハーベスト分野、車載分野への適用可能性を調査し、可視領域で透明な素子や低照度（屋内光）で利用される素子が有望である事が示された。
 屋内用途素子の評価法として屋内照明による効率評価法を検討し、その結果を利用してJEITA規格（ET-9101）が作成され刊行された。

3-1) エネルギー準位状態評価技術の開発
 目標：各種薄膜太陽電池材料のエネルギー準位に関するデータの取得と蓄積。
 成果：本課題で開発したエネルギー準位測定装置を用いて、有機およびハイブリッド材料のエネルギー準位を解析した。装置の特長としては、実験結果の信頼性を上げるために、有機薄膜に対する低ダメージ化を図るべく、紫外光電子分光（UPS）法に低エネルギー逆光電子分光（LEIPS）法やケルビンプローブ（KP）法を組み合わせ、同一の試料を同一の環境下で測定できる点にある。UPSおよびIPESでは励起源として真空紫外線や電子線を用いており、特に有機薄膜への損傷や帯電が懸念される。そこで、これらの励起源を必要としない非接触の測定法で

	<p>ある KP 法から仕事関数値を求め、UPS、LEIPS 法で得られる仕事関数値と比較することで、測定値の信頼度を上げることができた。</p> <p>3-(2) 電荷トラップ状態評価技術の開発 目標：光劣化における有機薄膜太陽電池材料の TSC 評価。 成果：基準素子 (P1、P3) の TSC 測定を行った。整流性に乏しいペロブスカイト太陽電池において、測定前の JV 測定から TSC スペクトル取得の可否を予測できることを提案する等、TSC スペクトル取得のための測定条件の検討を行った。また、光劣化前後において TSC スペクトルが変化することを確認したが、その要因の特定には至っていない。しかしながら、当初予測していた単純なトラップ増大が劣化の要因になるというモデルでは説明できない現象が観察されており、ペロブスカイト型太陽電池の劣化機構の解明は学術的にも興味深いテーマになることを示した。</p> <p>3-(3) キャリア状態解析技術の開発 目標：光劣化とキャリアダイナミックスの相関評価技術の確立。過渡分光法、電界発光法、電子スピン共鳴法による鉛系 PVS と非鉛系 PVS の比較。 成果：バルクヘテロ型基準素子に対して種々の分光測定を行い、分光測定手法が劣化解析を進める上で有力な要素技術であることを実証した。また光劣化の主要因はエネルギー準位の低い電荷トラップの生成であることを明らかにした。電荷キャリアがトラップに捕捉されることで電荷の輸送・回収効率が低下し、短絡電流密度および曲線因子を低下させる。またエネルギー準位の低いトラップを介した電荷再結合が起こることで、開放電圧の低下をもたらすと考えられる。 鉛系と非鉛 (スズ) 系 PVS の比較を行い、スズ系では界面での表面再結合によるエネルギー損失が大きいことがわかった。BHJ との比較ではそれぞれの系におけるエネルギー損失機構について検討した。PVS ではトラップ密度を低下させ無輻射損失を抑える、BHJ ではドナー/アクセプター間のエネルギーオフセットおよび無輻射損失を抑えることが重要であることがわかった。また、ペロブスカイト系素子 (PVS 素子) について、鉛 PVS の限界効率の検討を行った。トラップ密度の少ない純度の高い結晶を作製するとともに、素子の直列抵抗を低減することができれば、単結晶シリコンに匹敵する効率が得られることがわかった。</p>	
	投稿論文	「査読付き」7 件
	特 許	「出願済」10 件、(うち国際出願 1 件) 特記事項：
	その他の外部発表 (プレス発表等)	研究発表・講演：39 件、プレス発表：1 件
4. 成果の実用化・事業化に向けた取組及び見直しについて	<p>本事業の成果の実用化を、「研究開発成果である『材料評価手法』『基準素子』が材料メーカーおよびユーザーで実際に活用されること」と定義し明確化することで、実施者である GEREBA と組合員と実用化イメージを共有している。</p> <p>事業実施期間中から、実際に確立した評価技術を使うユーザーの意見を吸い上げるために、アドバイザー委員会(組合員企業、パネルメーカー、利用メーカー、パネルを利用したサービス企業)を作り、想定課題の抽出、解決の取組を行い、実用化を推進している。また、評価基盤技術の構築とともに、成果のドキュメント化を行い、組合員メーカーでの実用化を推進するとともに、ユーザーも活用できるオープン評価書の検討も行っている。</p> <p>以上に代表される実用化に向けた取組を行っており、実用化の見直しは十分あるといえる。</p>	
5. 基本計画に関する事項	作成時期	平成 23 年 1 月 制定
	変更履歴	平成 25 年 2 月 研究開発項目①有機 EL 材料の評価基盤技術開発の中間目標及び最終目標を修正したことによる変更。 平成 25 年 6 月 事業名称の変更。研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発を新たに追加したことによる変更。 平成 27 年 11 月 研究開発項目①有機 EL 材料の評価基盤技術開発の期間を延長したことによる変更。

プロジェクト用語集

用語（日本語）	English	用語の説明
（純水）接触角	angle of contact	固体表面上に液体が接している状態で、液体の縁の表面に引いた接線と固体表面と成す角度を接触角という。本研究では液体として純水を用いている。
2重共鳴 SFG 法	Doubly-resonant sum-frequency generation	SFG 分光において、和周波光の周波数と対象とする試料系の光学遷移が近接する場合、SFG スペクトルの強度が飛躍的に増強される現象を利用した測定法。
ALD	Atomic Layer Deposition	原子層堆積法。薄膜を原子層単位で堆積する手法。
ALD (PE-ALD)	Plasma-enhanced ALD	プラズマを用いることにより反応活性を高めた ALD。 熱 ALD に比べ低温成膜が可能。
AQPassR	AQPassR	AQPassR（アルバック理工社製）は等圧法に分類される水蒸気透過度測定装置の製品名。透過水蒸気を露点法により評価し水蒸気透過度を算出する。
Ca 腐食法	Calcium corrosion test	カルシウム腐食法では金属 Ca が水蒸気と反応（腐食）し（ $\text{Ca}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Ca}(\text{OH})_2+\text{H}_2$ ）、物性が変化する性質を利用する水蒸気透過度測定方法である。腐食による変色部の面積を測定する方法（腐食面積測定法）、光の透過率変化を測定する方法、電気抵抗変化を測定する方法等が提案されている。 腐食面積測定法では、経過時間に対する腐食面積を画像処理により測定し水蒸気透過度を算出する。
CVD	Chemical Vapor Deposition	化学気相堆積法。成膜法の一つで、気相での化学反応を伴う成膜法。
CVD (PE-CVD)	Chemical vapor deposition, Plasma-enhanced CVD,	ドライプロセスの薄膜形成法の 1 種。ガス状原料の化学反応生成物を基板表面に供給して薄膜を形成する方法。ガスの反応にプラズマを用い反応物を励起して薄膜形成効率を上げる場合は PE-CVD と呼ぶ。

DELTAPERM	DELTAPERM	DELTAPERM (TECHNOLOX 社製) は差圧法に分類される水蒸気透過度測定装置の製品名。透過側セル内の圧力上昇を圧力センサーで計測し水蒸気透過度を算出する。
FTO	Fluorine doped Tin Oxide	フッ素ドープ酸化スズ。ITO に比べ、耐熱性の高い透明導電膜。
GRAMS/AI	Graphic Relational Array Management System	スペクトログラムおよびクロマトグラムなどを取り込み、データディスプレイ、データ処理、リレーショナルのデータベース構築ができる分析化学用のソフトウェア。
HIL	Hole injection layer	ホール注入層。
ITO	Indium Tin Oxide	インジウムスズ酸化物。主にスパッタ法で成膜され、透明導電膜として使用される。
IZO	Indium Zinc Oxide	インジウム亜鉛酸化物。スパッタ法により成膜され、透明導電膜として使用される。
L/L 部	Load Lock	外部と異なる環境のプロセスチャンバーへの外部から物の出し入れを行う中間室。プロセスチャンバーの環境維持を目的とする (プロセスタクト短縮)。
PEN	Polyethylene naphthalate	ポリエチレンナフタレート。酸成分のナフタレンジカルボン酸と、グリコール成分のエチレングリコールとの重縮合物を骨格鎖とする結晶性熱可塑性ポリエステル。
PERMATRAN	PERMATRAN	PERMATRAN (MOCON 社製) は等圧法に分類される水蒸気透過度測定装置の製品名。透過水蒸気を IR (赤外) センサーにより検出し水蒸気透過度を算出する。
PET	Polyethylene terephthalate	ポリエチレンテレフタレート。ポリエステルの 1 種、テレフタル酸とエチレングリコールの重縮合体。
pn 接合	PN junction	連続体である半導体において、一方が p 形、他方が n 形の構造をもつ半導体の接合。
Q-MS (四重極型質量分析計)	quadrupole mass spectrometer	分子やイオンの質量電荷比を求めるときに使用される質量分析法の 1 種。Q-MS は、イオンを 4 本の電極内に通し、電極に高周波電圧を印加することで試料に摂動をかけ、目的とす

		るイオンのみを通過させる分析法である。
TGA (熱重量分析)	Thermogravimetric Analysis	物質は、温度変化によって融解やガラス転移などの相転移、あるいは熱分解などの化学反応が進行する。熱分析では、物質の温度を制御しながらその物理的または化学的性質の変化を測定することで、物質の特性を知る。TGAは熱分析の1手法で、加熱または冷却しながら質量変化を測定する方法である。
UV オゾン	UV Ozone	酸素が 184.9nm の紫外線を吸収してオゾン(O ₃)を生成する。
UV 硬化エポキシ	UV Epoxy Resin	エポキシ基を有する高分子で UV 光により架橋ネットワーク化させることで硬化する樹脂。
UV 照射	UV irradiation	封止や表面平坦化膜形成などにおいて用いる紫外線硬化樹脂を硬化させる際の紫外光照射。
WVTR(水蒸気透過度)	Water vapor transmission rate	水蒸気透過率。フィルム、バリアフィルムのガス透過度を示す物性値(g/m ² ・dayで表記されることが多い)。所定の温度および湿度の条件で単位時間に単位面積の試験片を通過する水蒸気の量と定義される。
XPS(X線光電子分光)	X-ray Photoelectron Spectroscopy	光電子分光の1種。サンプル表面にX線を照射し、生じる光電子のエネルギーを測定することで、サンプルの構成元素とその電子状態を分析することができる。ESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれる。
XRD	X-ray Diffraction	X線が結晶格子で回折する現象。物質の結晶構造を調べることが出来る。
X線光電子分光法	X-ray photoelectron spectroscopy, XPS	X線照射による光電子分光法で、内殻準位を調べられ、元素分析や化学状態分析に用いられる。
アウトガス	Outgas	材料から気体中に放出されるガス成分を意味する。
アクセプタ	Acceptor	多数キャリアとして正孔を供給するための微量添加物。シリコン太陽電池の場合、ボロン

		などがある。
アナターゼ	Anatase	酸化チタンの3種の結晶形態の一つ。
アニール処理	Anneal treatment	熱処理のこと。加熱による膜質の改質、応力の緩和や溶媒除去(乾燥)などの目的でもちいられる。
アライメント精度	Alignment accuracy	薄膜パターンを形成するためのマスク、ヘッドなどの位置精度。薄膜パターンの目的位置からのずれに対応する。ある対象となる基準(薄膜パターン)となる位置を相手側(マスク・ヘッド)の基準に正しく合わせる精度。
イオン化エネルギー	Ionization energy	物質から電子を1つ取り出すのに必要な最低エネルギー。真空準位とHOMOのエネルギー差に相当する。
インピーダンス分光	Impedance spectroscopy	測定対象に交流電圧を印加し、電流応答との振幅比と位相差(複素インピーダンス)を求める。それを、広い周波数範囲にわたってスキャンすることにより、電気的スペクトルを得る計測法。光とは直接の関係がないことに注意。
ウェットプロセス	Wet process	液状(ウェット)媒体を塗布・乾燥させて行う表面処理(洗浄)および薄膜製造する工程。通常、大気圧で製造されるため製造設備が真空装置に比べ軽微で、量産に適することが期待されている。
エアマス	air mass (AM)	地球大気に入射する直達太陽光が通過する路程の、標準状態の大気(標準気圧1013 hPa)に垂直に入射した場合の路程に対する比。AMと略記することが多い。
エリプソメトリ	Ellipsometry	物質の表面で光が反射するときの偏光状態の変化(入射と反射)を観測し、そこから物質に関する情報を求める方法
キャビティリングダウン分光法(CRDS)	Cavity ring down spectroscopy	水蒸気による赤外線吸収から微量水蒸気を検出する方法。CRDS検出器にガス供給ユニットを組み合わせたバリア性評価装置を開発して活用している。本装置のCRDS検出器は外部校正されており、トレーサビリティが確

		保されている。
キャリアバランス	carrier balance	有機 EL 素子中の正孔電流と電子電流の割合。どちらかが大きいと再結合効率が 1 にならず無駄に電流が流れてしまう。
クラスタ蒸着機	cluster type vacuum deposition equipment	クラスタとは群れ、集団の意味で、基板搬送ロボットを中心に設置して基板仕込み室、前処理室、有機蒸着室、電極蒸着室、基板取出し室等が放射状に配置され搬送ロボットで各室に搬送されるタイプの蒸着装置のこと。
グローブボックス	Glove box	内部を窒素や脱水環境に保持した前面が透明なチャンパーであり通常は常圧。内部で手袋（グローブ）を介して作業する。
クロマトグラフィー	Chromatography	物質を分離し、分析するための方法。様々な計測法(各種分光法、質量分析法など)を用いることにより、色を持たない物質を検出でき、2つの相間(固定相と移動相)での物質の分配や吸着を利用する分離法はすべてクロマトグラフィーと呼ぶ。移動相が液体、気体のときにそれぞれ液体クロマトグラフィー(LC)、ガスクロマトグラフィー(GC)と呼ばれる。移動相として超臨界流体が用いられることもある。ろ紙を用いるペーパークロマトグラフィー、板状の固定相を用いる薄層クロマトグラフィー、ガラスやステンレスなどの筒内に充填された固定相を用いるカラムクロマトグラフィーなど、固定相の形状によって分類されることもある。
ケルビンプローブ法	Kelvin probe method, KP	参照電極を近づけ、振動させることで、試料との間の電気容量の変化による誘導電流から電極と試料の仕事関数差を求める方法。
シート抵抗	Sheet resistance	一様の厚さを持つ薄膜の抵抗を表す方法の 1 種。

シュタルク効果	Stark effect	物質に一樣な外部電場 E をかけたときに、エネルギー準位が分裂を起こすため、スペクトルにエネルギー変化が起きる現象。
スパッタ	Sputtering	ドライプロセスの薄膜形成法の 1 種。イオン化したアルゴン等を電氣的に加速してターゲット（供給源）に衝突させて、はじき飛ばされた成分を基板に薄膜形成する方法。セラミック（代表的には ITO、IZO などの透明導電膜）や金属の薄膜形成に利用される。
スピコート	Spin coat	基板を回転させて液体を塗布して均一な膜を得る方法。
セルアパーチャ面積	cell aperture area	ガラス基板などのセルの周囲から光が回り込まないようにマスクを付け、電極を含むセル全体を、このマスクの内側に位置するようにしたときの、マスク内のセル面積。
ソーラシミュレータ	solar simulator	試験目的に応じて要求される放射照度、均一性、及びスペクトル合致度を満足する、太陽電池などへの照射光源。太陽電池の特性試験、信頼性試験などを屋内で行うために使用する。装置の構成は、光源としてキセノン、ハロゲン又はメタルハライドランプを用い、エアマス値補正フィルタ及びインテグレータレンズ系から成る。
ダイコート スリットダイ	(Slit) Die coat	液体をスリットから吐出させて塗布すること。吐出するユニットがスリットダイである。
ダンサーロール	Dancer roll	フィルムを搬送するロールの芯が可動できるロールを言う。連結するロールとの間隔調整によるフィルムの蓄積、払い出し、ロールにかかる張力の検出や調整に用いられる。
ディスペンサー	Dispenser	液状物をニードルから吐出させる装置。吐出ヘッドあるいは基板を走査して軽量した量の液状物を基板表面に塗布することができる。
デガス	Degas	脱ガス。プラスチックフィルムの表面、内部の水分やガスを放出させること。このガス放出や脱ガスの工程をデガスと称する。

ドーパント	Dopant	低抵抗化等の特性向上のために入れる少量の添加物。
ドライプロセス	Dry process	液状媒体を介することなく真空または常圧プロセスで実施する表面処理および薄膜製造する工程。真空蒸着、スパッタ、CVDなどが該当する。
トレーサビリティ	traceability	不確かさがすべて表記された切れ目のない比較の連鎖によって、決められた基準に結びつけられ得る測定結果または標準の値の性質。基準は通常、国家標準または、国際標準。
ニップロール	Nip roll	搬送するフィルムをロールに密着させ、対向部に対し、圧力をかけて押さえこむロールを言う。フィルムの搬送のための駆動力を伝える目的で利用される。
バイポーラーデバイス	Bipolar device (BPD)	素子中に電子及びホールを注入・伝導させることができる構造のデバイス。例えば、電極でサンドイッチされたデバイスの電極に、電子に対しては仕事関数の小さな金属、正孔には仕事関数の大きな金属を用いることによって実現できる。素子内で、電子と正孔の再結合が起こった場合は、発光が観察されることがある。
バリア層	Barrier layer	プラスチックフィルムの表面に形成されたガスの透過を抑制する層（セラミック、金属）。
フィルム封止	Film encapsulation	有機薄膜太陽電池の封止にフィルムを用いること。基板がフィルムの場合、フィルムに挟み込んだ形態で素子が形成できる。フレキシブル素子に必要な封止技術。
フェルミ準位	Fermi level	固体中の電子が占有されうる準位の中でもっともエネルギーの高い準位。金属の場合は価電子帯の上端と一致する。
プラズマ	Plasma	原子や分子から電子が離れて、イオンと電子が混在した状態をさす。スパッタ成膜法では、ターゲット表面に高電圧を印加することにより形成する。

ブランクセル	Blank cell	当組合での造語であり、フィルムと接着剤から構成される素子周辺部材の封止性を評価するためのセルを示す。
ペロブスカイト構造	Perovskite Structure	結晶構造の1種。もともとはチタン酸カルシウムの結晶構造の名前であるが、これと同じ結晶構造をペロブスカイト構造と呼ぶ。
ホールオンリーデバイス	Hole only device (HOD)	素子中に正孔を注入・伝導させることができる構造のデバイス。例えば、電極でサンドイッチされたデバイスの両電極に、仕事関数の大きな金属を用いることによって実現できる。
ホール輸送材料	Hole Transport Layer	正孔を電極に輸送する層。
ホスト材料	host material	有機 EL の有機層を形成する母体材料でドーパントを添加することにより特性改善が図れる。
暗電流	dark current	光を照射しない状態で、太陽電池に流れる電流。
加速試験	accelerated aging test	加速条件により劣化挙動の加速を行う方法。
開放電圧	open circuit voltage	太陽電池セル・モジュールの出力端子を開放したときの両端子間の電圧。
外挿法	extrapolation	実験的に得られた劣化挙動の時間関数により輝度寿命を推定する方法。
外部量子効率	external quantum efficiency	発光素子の発光層に注入する電子数に対して、発光素子外部に放射される光子数を割合で示したもの。
逆光電子分光法	Inverse photoelectron spectroscopy, IPES	UPS の逆過程を利用し、電子を照射し脱励起によって放出される光の強度から空準位を調べる方法。

曲線因子	fill factor (FF)	最大出力を、開放電圧と短絡電流との積で除した値。
空間電荷制限電流	Space charge limited current	電荷密度にはよらずに、電荷移動度で大きさが支配される電流。電流密度が、印加電圧の二乗に比例することで特徴付けられる。
空乏層	Depletion layer	太陽電池セルの p 形層と n 形層との界面で発生する、電界のある非常に薄い領域。
顕微ラマン分光	Raman microscopy	分光器に光学顕微鏡を組み込むことで、レーザ照射されたミクロンオーダの微小領域から生じるラマン散乱光のスペクトルを測定する。コンピュータ制御による試料台の移動あるいはレーザ光のスキャンにより広範囲の測定(マッピング)を行うこともできる。
光起電力効果	photovoltaic effect	光電効果の 1 種で、光の照射によって起電力が発生する現象。主に半導体の接合で生じる。
光度	luminous intensity	光源からある方向に向かう光束の単位立体角当たりの割合。
構造相転移	Structural Phase Transition	物質の持つ構造が外的条件により他の構造に相転移すること。結晶が対称性の異なる構造に変わる現象のこと。
差圧法	Differential pressure method	水蒸気バリア性を評価する手法のうち、フィルムを境にガスの供給側より透過側の方が全圧を低くする手法を意味する。フィルムの片面からガスを供給する(供給側)。
最高占有準位軌道, HOMO	the highest occupied molecular orbital, HOMO	電子が占有されているもっとも高いエネルギーにある電子準位。
最高被占軌道	Highest Occupied Molecular orbital (HOMO)	電子に占有されている最もエネルギーの高い分子軌道の事であり、有機半導体では、外部へ引き抜かれた電子が抜けた正孔や励起子分離により発生した正孔がキャリアとして伝導することができる。
最大出力	Maximum power	太陽電池セル・モジュールの電流電圧特性曲線上で電流と電圧との積が最大になる点での出力。

最低空軌道	Lowest Unoccupied Molecular orbital (LUMO)	電子に占有されていない最もエネルギーの低い分子軌道の事であり、有機半導体では、外部から注入もしくは励起子分離により発生した電子がキャリアとして伝導することができる。
最低非占有軌道,LUMO	the lowest unoccupied molecular orbital, LUMO	電子が占有されていないもっとも低いエネルギーにある電子準位。
仕事関数	Work function	電子を1つ固体より取り出す必要最小のエネルギー。
紫外光電子分光法	Photoelectron spectroscopy, UPS	光電効果を利用し、紫外線照射によって放出された電子の運動エネルギー分布を調べることで価電子準位を調べる方法。
昇華精製	sublimation refining	物質を昇華させることによって精製すること。有機EL材料の不純物を取り除くために真空中で各物質の蒸発（昇華）温度を利用して、所望の有機材料と不純物の混合物から所望の有機材料だけを昇華させ、低温部で再凝集させて高純度な状態で取り出す方法。
照度	illuminance	放射を受ける面の単位面積当たりに入射する光束。単位：ルクス [lx]
色度	chromaticity	CIEで定められた光源や物体の「色相」、及び「彩度」で決められた色の尺度。一般的にはXYZ表色系における色度座標 x,y,z で表す。
真空準位	Vacuum level	物質の外へ放出される電子の最低エネルギーに位置する準位。フェルミ準位とのエネルギー差が仕事関数に相当する。
正孔輸送層	hole transport layer	有機ELにおいて、陽極から注入された正孔を発光層へ効率的に輸送する層。
静電チャック	Electrostatic chuck	ガラスや樹脂フィルムをプレート上に静電気で吸着保持・脱離する機構。

積分型透過曲線	Integral transmission rate	水蒸気を添加してからの経過時間（横軸）に対して、水蒸気透過度の積算量（縦軸）をプロット。
接合	Junction	半導体材料の接する部分。一般に、互いに異なる物性の半導体同士を合わせる。
太陽エネルギー	solar energy	太陽の放射エネルギー。太陽エネルギーの源は水素の核融合反応であり、その放射スペクトルは約 6 000 K の黒体のそれに近い。
大気圧イオン化質量分析法 (API-MS)	Atmospheric pressure ionization/Mass spectrometry	API-MS は大気圧イオン化質量分析計である。これにガス供給ユニットを組み合わせたバリア性評価装置が日本 API より市販されている。これは等圧法に分類される手法である。透過水蒸気を API-MS により ppb(10^{-9})以下のレベルで検出しガス透過度を算出する。
短絡電流	short circuit current	太陽電池セル・モジュールの出力端子を短絡したときの両端子間に流れる電流。単位面積当たりの短絡電流を特に J_{sc} で表すこともある。
遅れ時間	Lag time	実験では、積分型透過曲線の定常状態の区間を回帰直線で近似し、縦軸成分がゼロになる点での経過時間と定義されている。
直列抵抗	series resistance	太陽電池に対し直列的に作用する抵抗。直列抵抗は、主に表裏面にあるオーミック電極及び薄い表面層に起因している。直列抵抗が大きくなった場合、変換効率は低下する。
低エネルギー逆光電子分光	Low energy inverse photoelectron spectroscopy, LEIPS	IPES 法での電子照射による試料損傷を抑えるために入射電子のエネルギーを低くして測定する IPES 法。
定常状態	Steady state	水蒸気バリア性の評価においては、膜の両側の濃度差が一定に保たれた状態を意味する。一般的に水蒸気バリア性は、定常状態について評価する。
電荷トラップ	Career trap	電子や正孔の電荷を捕獲する能力を持つ準位で禁制帯中に存在する。熱的に励起される浅いトラップと長時間捕獲する深いトラップがある。結晶中での欠陥や不純物、分子の状態

		などが原因となる。
電荷発生層 (CGL)	carrier generation layer	マルチフォトンエミッション素子において、縦に重ねて作られる各素子に電荷を注入させるために素子間に挿入された層。電荷発生層から、一方の素子には電子、他方の素子には正孔を注入させることができる。
電界誘起効果	Electric field induced effect	SFG や光第 2 次高調波発生(SHG)等において、試料に電場が印加された際に、かかる電場に応答して信号強度が増減する現象。SFG や SHG が 2 次の非線形光学効果で起こるのに対して、電界誘起効果は 3 次の非線形光学効果になる。
電子オンリーデバイス	Electron only device (EOD)	素子中に電子を注入・伝導させることができる構造のデバイス。例えば、電極でサンドイッチされたデバイスの両電極に、仕事関数の小さな金属を用いることによって実現できる。
電子親和力	Electron affinity	物質に電子を導入するのに必要な最小エネルギー。真空準位と LUMO のエネルギー差に相当する。
電子輸送層	Electron transport layer	電子を電極に効率的に輸送する層。
電流効率	(luminous) current efficiency	(正面)輝度を単位面積あたりの入力電流で除した値。単位:カンデラ毎アンペア[cd/A]
電流電圧特性	current-voltage characteristic	太陽電池の出力電圧に対する出力電流の関係を示す特性。
等圧法	Equal pressure method	水蒸気バリア性を評価する手法のうち、フィルムの両面の圧力を同等とする手法を意味する。

等価回路	Equivalent circuit	考察対象の電気特性を、容量や抵抗などの電気要素を直列または並列に接続した素子として理解するための仮想的な電気回路。
熱硬化エポキシ	Epoxy resin	エポキシ基を有する高分子で熱により架橋ネットワーク化させることで硬化する熱硬化性樹脂。
熱刺激電流	thermally stimulated current (TSC)	試料に電界を印加することにより試料内部に分極や電荷トラップを生じさせ、主に昇温過程での脱分極現象や脱トラップ現象により流れる電流である。
白色バイアス光	white bias light	被測定太陽電池セルにチョッピングした単色光を照射して分光感度特性を測定するとき、太陽電池セルを動作状態にして測定するためにチョッピング単色光に重畳して照射する定常白色光。
微分型透過曲線	Differential transmission rate	水蒸気を添加してからの経過時間（横軸）に対して、水蒸気透過度（縦軸）をプロット。
標準比視感度	spectral luminous efficiency	標準的な分光視感効率として、CIEにおいて合意された値。
表面抵抗	Surface Resistivity	試料の単位面積当たりの抵抗を表す。
分光感度特性	spectral response	太陽電池出力の入射光波長依存性を表した特性で、短絡電流の入射単色光入力に対する比。なお、分光感度のピーク値を基準に相対値で示す値を、相対分光感度という。相対分光感度の場合は波長での相対値で表す。
分子軌道計算 (法)	Molecular orbital method	分子の中の電子が原子核や他の電子の影響を受けて分子全体を自由に動きまわるものとして分子の構造を決定している。この分子の分子軌道は、構成している原子の各原子軌道を用いた式で表現され、この式を解くことで分子軌道すなわち、分子の電子状態を求めることができる。この式を解く計算を分子軌道計算という。

平坦化層(UC)	Undercoat layer	基材の表面を平坦化する目的で形成される層。
並列抵抗	shunt resistance	太陽電池に対し並列的に作用する抵抗。並列抵抗は、主に接合面の不純物及び結晶の品質に起因している。並列抵抗が小さくなった場合、変換効率は低下する。
有機太陽電池	organic photovoltaic cell	植物の光合成のように、有機物を分子レベルで光化学反応させることによって、光発電現象を行う太陽電池。
溶解係数	Solubility coefficient	フィルム内部に溶解する水蒸気等の質量分率または体積分率等を意味する。
連続フィルム製造プロセス(R2R)	Roll to roll film process	ロール状のフィルム基板を巻出し、表面に薄膜を連続で形成し、ロール状に巻き取る製造プロセス。原料／製品ともロール形態となるためロールツーロールプロセスと呼ばれる。
和周波発生分光	Sum-frequency generation spectroscopy	パルスレーザーから取り出した 2 つの周波数の異なる光を試料に照射した際に発生する 2 つの周波数の和の周波数をもつ光を検出する分光法。和周波(SFG)光は反転中心のない系で発生するため、表面や界面などの対称性の破れた場所から発生する。用いる入射光の一方を波長可変の赤外光として、赤外光の波長を掃引しながら和周波光の強度を測定することで表面や界面の振動スペクトルを取得することができる。

1. 事業の位置付け・必要性について

1. 事業の背景・目的・位置付け

1.1 事業の背景

近年のビジネス競争激化の環境の下で、新規材料の開発期間をできるだけ短くするためには、材料メーカーとユーザーとの間で材料特性などの摺合せ期間を短縮することが必要となっているが、材料技術が高度化する中で、両者間のコミュニケーションは以前よりもむしろ難しくなっている。

現状において材料メーカーがユーザーに示している開発段階の材料特性等のデータは、各社がそれぞれ独自の評価手法により取得しているため、ユーザーは客観的な評価が難しく、結局ユーザー自らがその材料の初期的な特性から改めて評価しているのが実態である。またユーザーが自ら実施した材料評価の結果は、材料メーカー側に全てが開示されないことがあるため、材料メーカーは材料開発に十分なフィードバックをかけにくくなっている。結果的に、材料メーカーとユーザーの間では新規の材料開発に関するコミュニケーションが十分にとれず、摺合せに長時間を要している。

こうした状況を解決するためには、材料評価基盤技術として、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発することが必要となっている。材料評価手法に関して材料メーカーとユーザーが「共通のものさし」を持つことにより、ユーザーが実施する評価と同じ観点で材料メーカー自身も評価ができるようになり、双方のコミュニケーションが円滑化することが期待できる。さらに、共通の評価手法によって材料メーカーが開発段階の材料特性等のデータを取得してユーザーに提供すれば、ユーザーはそのデータを受け入れやすくなる。こうしたことにより、新規材料の開発期間の短縮化が期待できる。

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という）における過去の取り組みには、半導体に関する化学材料の評価基盤技術開発として、「次世代半導体ナノ材料高度評価プロジェクト」（平成 15 年度～平成 17 年度）、「次世代高度部材開発評価基盤の開発」（平成 18 年度～平成 20 年度）、「半導体機能性材料の高度評価基盤開発」（平成 21 年度～平成 23 年度）がある。これらの事業では、材料メーカーとデバイスメーカーが共通して活用できる、半導体プロセス適合性に関する材料評価手法と評価・解析ツールである試験用素子（TEG；テストエレメントグループ）を開発した。事業の成果を用いて、材料メーカーは開発された評価手法と TEG を用いて自社材料の評価を行い、デバイスメーカーに対して信頼性の高い材料評価結果を付した新規材料の提案ができるようになった。これらは、半導体の材料開発に関して材料メーカーとデバイスメーカーとの間のコミュニケーションの活発化と、材料メーカーからのソリューション提案力の強化に繋がったものとして高い評価を受けた。

1.2 事業の目的及び意義

本事業では、次世代化学材料に関する評価基盤として、材料メーカーおよびユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発する。

材料開発に関して両者間のコミュニケーションが活発になれば、材料を使用するユーザー視点のノウハウを材料メーカーも蓄積できるようになり、材料メーカーからユーザーへのソリューション提案力も強化される。

本事業で開発する材料評価手法は、材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションを活発化する手段として、事業終了後も双方が継続して活用できるものを目指す。

さらに具体的な効果としては下記のことが挙げられる。

イ. 材料の正確な評価

本事業で開発する評価手法を活用することにより、自社製品の正確な実力把握が可能となる。また粗悪品との差別化が可能となる。

ロ. 材料評価の高度化

材料メーカー自身がユーザープロセスモデルをベースとする評価結果を取得することができるので、技術の摺合せを頻繁に行う必要があるユーザーに対して、その評価データや評価に基づくソリューションと同時に材料を提供することが可能になる。

ハ. 開発戦略の明確化・再構築

材料の正確な評価で自社製品の实力把握ができることから、研究開発の方向を明確に判断することができ、各組合員企業での事業の選択と集中に繋げることができる。このことは、研究開発投資の再配分等といった側面でも、組合員企業各社における研究開発投資効率の向上が期待できる。

ニ. 顧客信頼度の向上

材料評価基盤を活用した評価結果を顧客に提示することで、対等のディスカッションが可能となったこと、またクレーム・トラブルに対し素早い対応ができるようになることから、顧客との信頼関係が向上する。

ホ. 研究者の知識向上、技術習得

本事業で研究者は組合員に出向し、研究員として従事し、有機 EL 素子評価を行う。材料評価だけでなく、有機 EL 素子としての評価を実際に行うことで、有機 EL についての知識を高めることができる。このようなことは、デバイス作製を手掛けていない材料メーカーでは経験できないことであり、ユーザーの技術者との議論の中で情報収集に大いに役立つ。

有機薄膜太陽電池材料メーカーの競争力維持・強化には、ユーザーが望むタイミング、スピードで、必要特性を兼ね備えた材料を提供することが必要であり、つまりは材料の開発期間短縮が非常に重要であることに他ならない。

その解決のためには、ユーザーの製造条件をモデル的に再現できる設備や高精度測定機器を使用して材料評価技術の研究開発を行い、材料評価基盤を構築することが重要である。

材料評価基盤を活用し、従来ユーザーで行ってきたプロセス適性の評価を材料メーカーが自ら行うことにより、開発材料設計に反映可能な評価結果を取得すること、材料の問題点や課題を明確に認識すること、またユーザー工程を考慮したプロセスフローを構築することが可能になり、つまりは材料開発の効率化と、ユーザーへの材料提供と同時にソリューション提案が可能となる。図 1.2-1 には材料評価基盤を活用した際の材料メーカーとユーザーの関係図を示した。

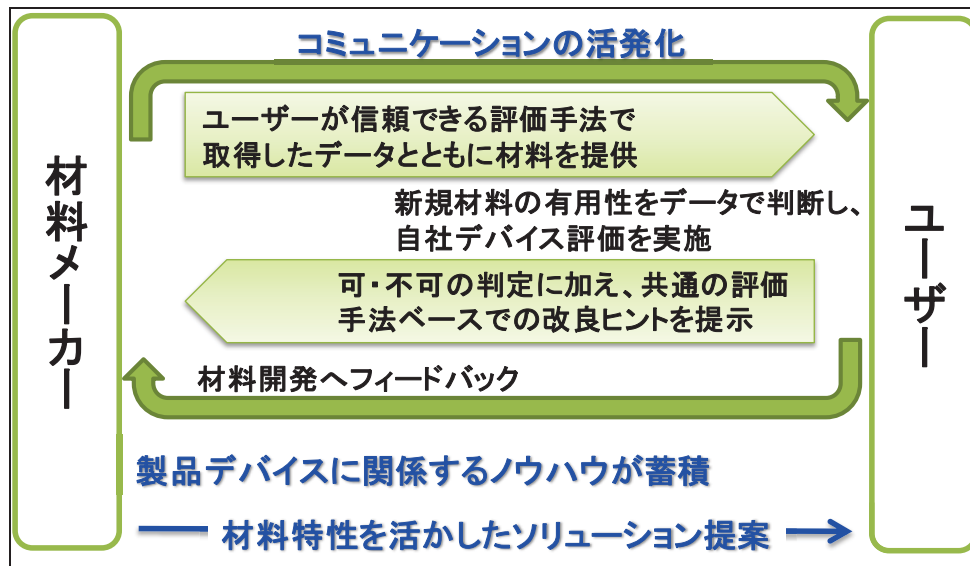


図 1.2-1 材料評価基盤によるコミュニケーションの例

1.3 事業の位置付け

本事業は図 1.3-1 に示す上位政策に対応するものである。

【技術力の向上に資する評価研究開発拠点の整備】

「化学ビジョン研究会報告書」(平成22年4月)において、化学産業の課題と対応すべき4つの方向性の一つである「技術力の向上」の具体例として、性能評価等の基盤整備、出口の明確な分野での性能評価支援が掲げられている。

【川上・川下連携の促進、高度な「摺合せ力」の一層の強化】

「技術戦略マップ2010 部材分野」における出口を見据えた革新的部材開発の取組みの一つとして掲げられている。

【ナノテクノロジー・材料分野は重点を置き優先的に資源配分を行うべき分野の一つ】【「競争」と「協調」によって研究開発を推進するオープンイノベーション拠点】

「第3期科学技術基本計画」(平成18年3月閣議決定)、「第4期科学技術基本計画」(平成23年8月閣議決定)に対応している。

図 1.3-1 上位政策との関係から見た位置付け

それぞれの政策について、記述する。

【技術力の向上に資する評価研究開発拠点の整備】

「化学ビジョン研究会報告書」(平成22年4月)において、化学産業の課題と対応すべき4つの方向性として、「国際展開」「高付加価値化(ビジネスモデル・企業間連携)」「サステナビリティ(環境・安全安心)の向上」「技術力の向上」が挙げられている。

「技術力の向上」については、摺合せ期間の短縮、設備の重複投資の排除、摺合せ先の実質的維持等の観点から、性能評価や安全評価といった評価技術のニーズが高まりつつあるとして、化学分野における評価研究開発拠点の整備を進めていくことが有効であるとしている。さらに、具体的な出口が明確な分野における性能評価・安全評価支援も重要であるとしている。

以下関連箇所を抜粋する。

『<化学分野における評価研究開発拠点の整備>

先端分野の素材の開発においては、ユーザーであるセットメーカーから実装を想定したデータの提供を求められることが多く、素材開発とその評価技術の開発を表裏一体で進めることが極めて重要となっている。しかしながら、評価技術の開発のための試作設備や評価設備には、高額なものや製造装置をトータルで揃えねばならないもの、あるいはノウハウが必要なものも多く、これらを素材側の個別の企業がそれぞれ整備することは困難である。一方、先端素材そのものの開発に比べて、性能評価や安全性

評価といった、共通の評価技術基盤の整備は、競合企業であっても連携することが十分可能である。さらに、優れた素材メーカーの集積がユーザーを呼び込み、新たなユーザーとの垂直連携を生み出す効果も期待できる。

このため、独立行政法人産業技術総合研究所の化学関連部門を始めとする政府関係機関の設備やノウハウを活用した、化学分野における評価研究開発拠点の整備を進めていくことが有効である。政府においては、ロードマップに基づき、企業ニーズの掘り下げ、政府関係機関のポテンシャルの把握等を通じ、その具体化に向けた作業に着手する。さらに、具体的な出口が明確な分野における性能評価・安全評価支援も重要である。』

【川上・川下連携の促進、高度な「摺合せ力」の一層の強化】

「技術戦略マップ 2010」部材分野における出口を見据えた革新的部材開発の取り組み（ナノテク・部材イノベーションプログラム）の6領域の1つとして、「材料・部材領域」が設定されており、ここでは「極めて広範囲な産業領域に波及する材料・部材領域についてユーザー製造業等との連携（川上・川下連携）を促進し、高度な部材産業群の「摺合せ力」を一層強化」が重要であると記されている。

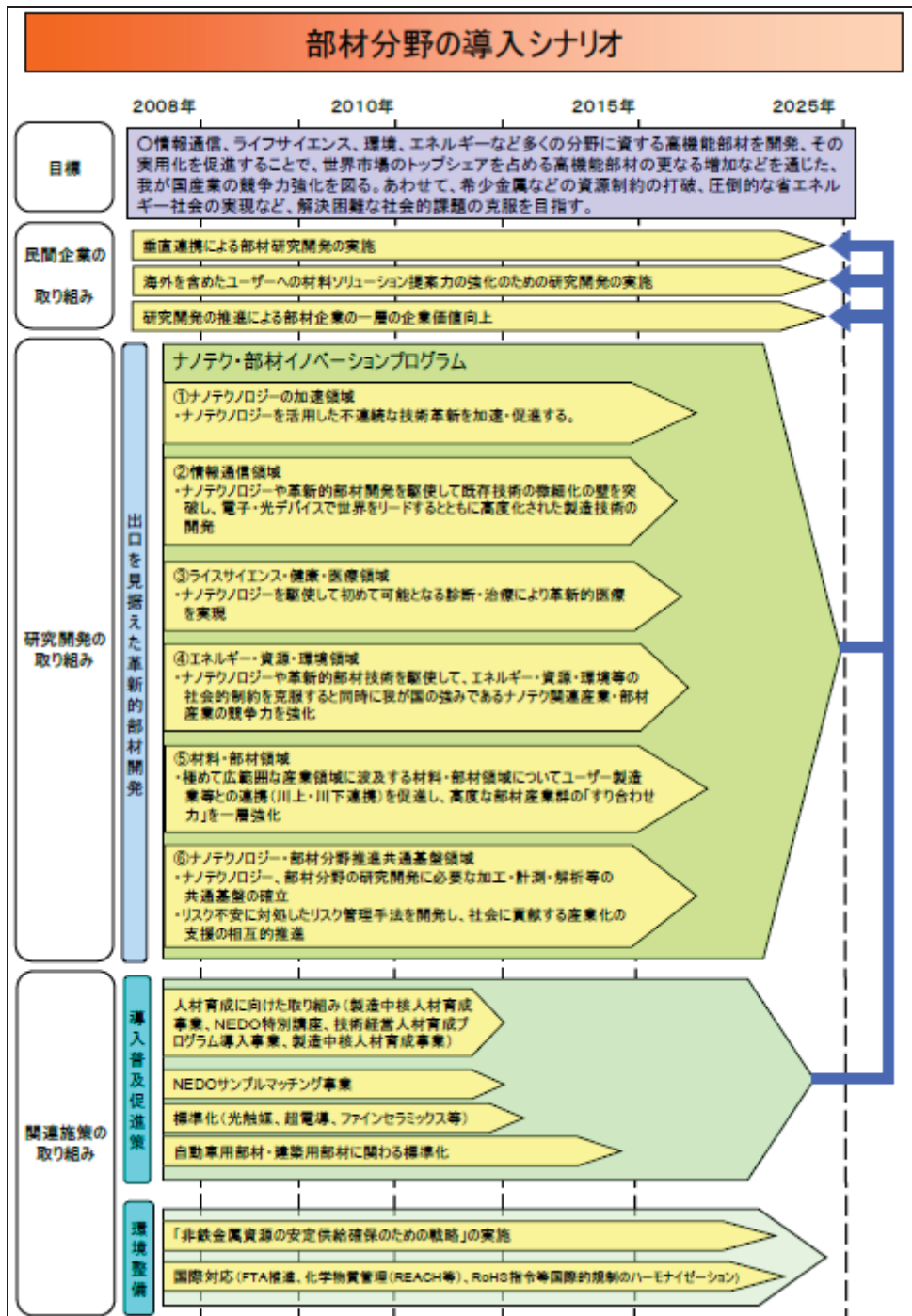


図 1.3-2 「技術戦略マップ 2010」 部材分野の導入シナリオ

【ナノテクノロジー・材料分野は重点を置き優先的に資源配分を行うべき分野の1つ】
 「第3期科学技術基本計画」（平成18年3月閣議決定）において、ライフサイエンス、情報通信、環境、ナノテクノロジー・材料の4分野は、特に重点的に研究開発を推進すべき分野とし、優先的に資源配分を行うとある。

以下関連箇所を抜粋する。

『2. 政策課題対応型研究開発における重点化

(1) 「重点推進4分野」及び「推進4分野」

第2期基本計画において、国家的・社会的課題に対応した研究開発の中で特に重点を置き、優先的に資源を配分することとされたライフサイエンス、情報通信、環境、ナノテクノロジー・材料の4分野については、次のような観点から、引き続き基本計画においても、特に重点的に研究開発を推進すべき分野（「重点推進4分野」という）とし、次項以下の分野内の重点化の考え方に基きつつ優先的に資源配分を行う。

- ① 3つの基本理念への寄与度（科学技術面、経済面、社会面）が総合的に見て大きい分野であること。
- ② 国民の意識調査から見て期待や関心の高い分野であること。
- ③ 各国の科学技術戦略の趨勢を踏まえたものであること。
- ④ 戦略の継続性、研究現場への定着等実際的な観点からも適切であること。』

【「競争」と「協調」によって研究開発を推進するオープンイノベーション拠点】

「第4期科学技術基本計画」（平成23年8月19日閣議決定）において、化学技術イノベーションの戦略的な推進体制の強化の例として「産学官協働のための「場」の構築」が示されており、「国は、基礎から応用、開発の段階に至るまで、産学官の多様な研究開発機関が結集し、非競争領域や前競争領域における共通基盤技術の研究開発を中核として、「競争」と「協調」によって研究開発を推進するオープンイノベーション拠点を形成する。特に、大学や公的研究機関が集積する拠点において、相乗効果を発揮し、イノベーションを促進するため、機関の垣根を越えた施設、設備の利用、研究成果の一体的な共有や発信を推進する。」とある。

以下関連箇所を抜粋する。

『5. 科学技術イノベーションの推進に向けたシステム改革

(1) 科学技術イノベーションの戦略的な推進体制の強化

③ 産学官協働のための「場」の構築

科学技術によるイノベーションを効率的かつ迅速に進めていくためには、産学官の多様な知識や研究開発能力を結集し、組織的、戦略的に研究開発を行う連鎖の「場」を構築する必要がある。東日本大震災は、特に東北及び関東地方において、研究施設、設備等に直接的な被害をもたらし、研究開発システムにも深刻な影響を及ぼした。我が国として、震災からの復興、再生を早期に実現するためにも、領域横断的な連携など産学官の多様な研究者の連携を強化し、知を結集するための取り組みを強化していく必要がある。

これまで我が国では、筑波研究学園都市や関西文化学術研究都市をはじめ、国際的な研究開発拠点の整備を進めてきたが、すでに集積の進んだ拠点の一層の発展に向けて、機能強化を図る必要がある。諸外国では、産学官の総合力を発揮する体制や機関の役割がますます重視されるようになっており、これも参考に、イノベーションの促進に向けて、産学官の多様な研究開発能力を結集した中核的な研究開発拠点を形成する。また、国の総力を結集して革新的技術の研究開発に関する推進の仕組みや制度の整備を行う。

<推進方策>

- ・ 国は、基礎から応用、開発の段階に至るまで、産学官の多様な研究開発機関が結集

し、非競争領域や前競争領域における共通基盤技術の研究開発を中核として、「競争」と「協調」によって研究開発を推進するオープンイノベーション拠点を形成する。特に、大学や公的研究機関が集積する拠点において、相乗効果を発揮し、イノベーションを促進するため、機関の垣根を越えた施設、設備の利用、研究成果の一体的な共有や発信を推進する。

- ・ 国は、革新的技術の研究開発に関して、産学官の連携を主導し、事業化までを見据えた研究開発体制を構築するとともに、継続的な支援を行う。また、国は、ここで得られた成果の活用、普及を促進するため、国際標準化を促進する。
- ・ 国は、産学の間で設定された研究領域で緊密な産学対話を行いつつ、従来の組織の枠を越えて、協働して研究開発と人材育成を行うバーチャル型の中核拠点（「共創の場」）の形成を推進する。
- ・ 国は、産学協働によるイノベーションの場として「先端融合領域イノベーション創出拠点」の形成を推進する。』

以上のように、様々な観点からみても、本事業は重要であるといえる。

2. NEDO の関与の必要性・制度への適合性

2.1 NEDO が関与することの意義

我が国の材料メーカーは、その高い技術力により我が国の経済社会の発展を支えているが、技術の高度化によりそのビジネスの競争環境は激化している。そのため、材料メーカーと材料を使って製品を製造するユーザー間の垂直連携、材料メーカー間の水平連携の強化など材料メーカーの競争力の強化を図ることが喫緊の課題となっている。

「次世代材料評価基盤技術開発」プロジェクトでは、次世代化学材料に関する評価基盤として、材料メーカーおよびユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発する。

材料開発に関して両者間のコミュニケーションが活発になれば、材料を使用するユーザー視点のノウハウを材料メーカーも蓄積できるようになり、材料メーカーからユーザーへのソリューション提案力も強化される。

本プロジェクトでは、今後の需要の拡大が予想されている有機エレクトロニクス材料のうち、以下に示す有機 EL 材料及び有機薄膜太陽電池材料を対象として実施しており（図 2.1-1）、本事業原簿は研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発に係るものである。

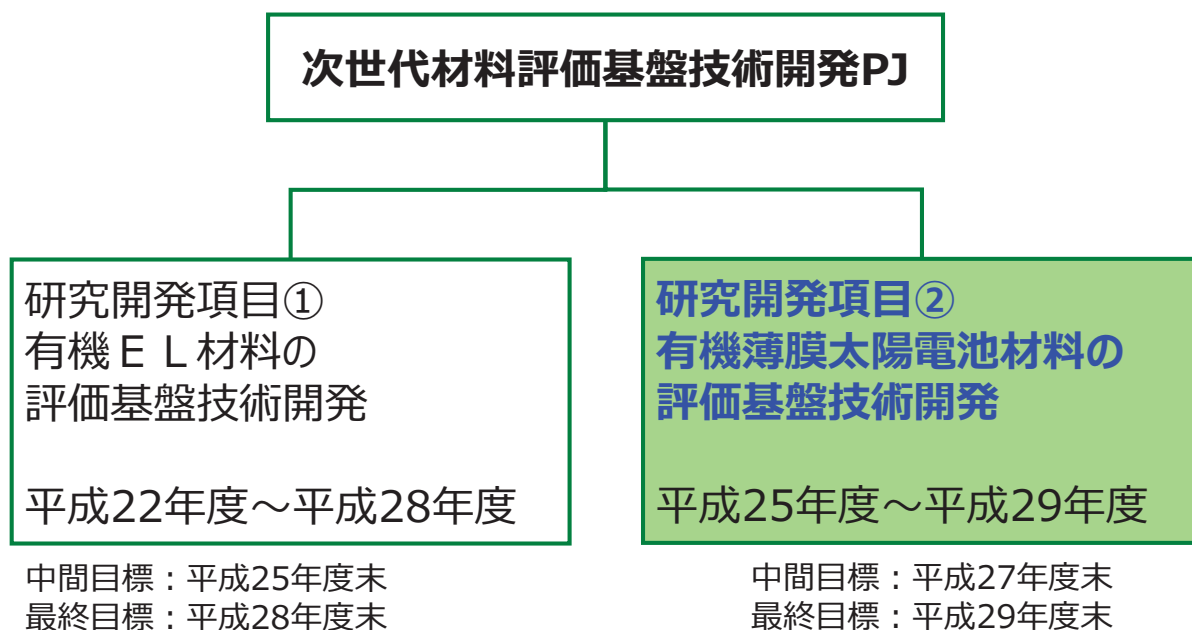


図 2.1-1 「次世代材料評価基盤技術開発」プロジェクトの構成

再生可能エネルギーとして市場が急激に拡大している太陽電池の中で、有機薄膜太陽電池は、従来の太陽電池と比較して軽量化や低コスト化の面で優位性があるため実用化・普及が期待されている。

有機薄膜太陽電池に必要とされる有機半導体材料、基板フィルム、バリア材料、接着剤等といった材料は、技術的に我が国の材料メーカーが優位性を持っている。した

がって、この分野での優位性を維持・発展させ、早期に実用化していくことが重要となっている。

プロジェクトは、我が国の材料メーカーの競争力強化に資するものであり、今後の需要拡大が予想されている有機薄膜太陽電池およびハイブリッド（ペロブスカイト型）太陽電池を対象としていることから、社会的必要性が大きいといえる。

また、目標としている評価基盤の構築は技術開発の難易度が高く、評価基盤構築そのものは収益を望める事業とはいえないこと、また、目標達成のためには本来競合である複数の材料メーカーの参画が必要であることから、民間企業単独での実施が困難であるといえる。

さらに先行して実施した①有機 EL 材料の評価基盤技術開発との技術とインフラの両面でのシナジー効果が期待できる。

社会的必要性の大きさ、民間企業単独での実施の困難さ、先行する NEDO プロジェクトとのシナジー効果から、NEDO による事業推進が妥当である（図 2.1-2）。

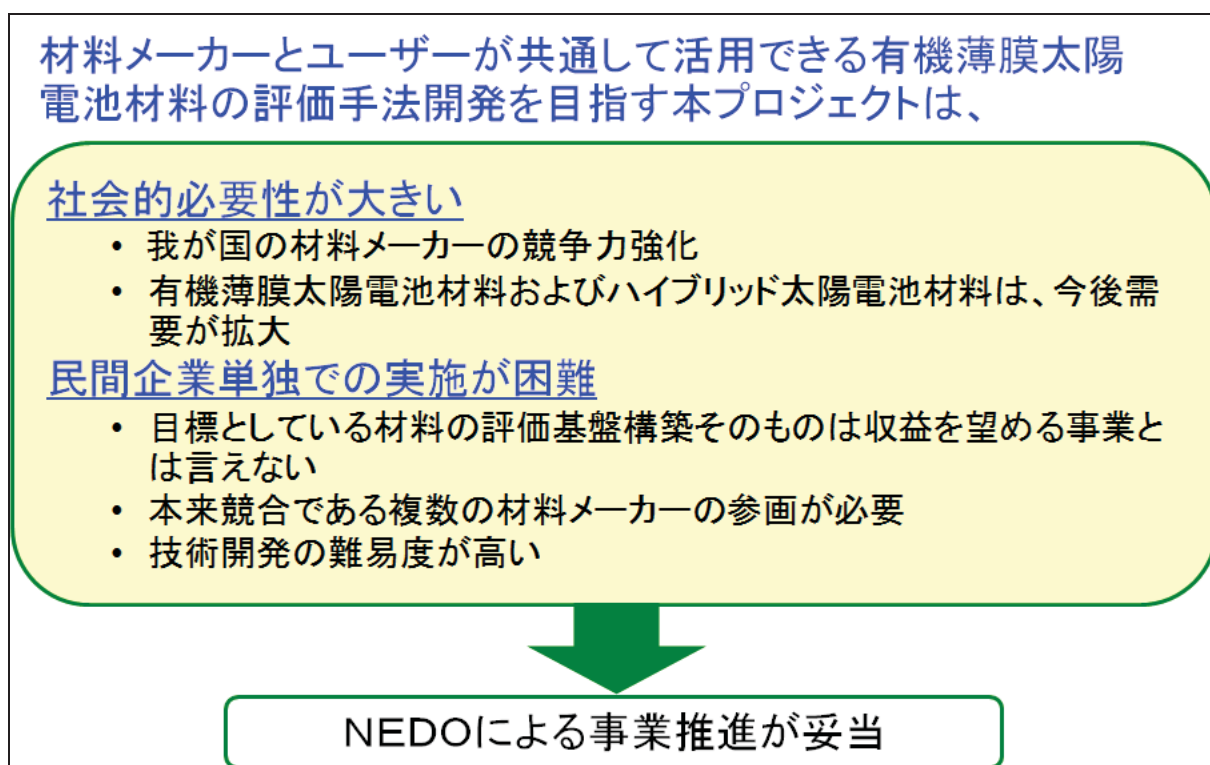


図 2.1-2 NEDO 事業として取り組む必要性

研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発事業において、NEDO は、独自の材料開発技術を持った複数の産学の科学的知見を結集し、有機薄膜太陽電池材料を対象とし、材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーが共通して活用できる材料評価手法を確立し、有機薄膜太陽電池材料の評価基盤を構築する。これ

を産業技術へ繋げていくとともに、社会の共通基盤として情報の整備、提供を行うとの事業方針に基づき、本事業を実施するものである。

2.2 実施の効果

従来、材料メーカーは自社内で開発した材料の特性、例えば、線膨張係数、収縮率、弾性率、粘度、Tg、水蒸気透過率などの評価を実施する。一方、有機薄膜太陽電池などエレクトロニクス分野では、素子化をして初めて初期特性や寿命などのデバイス特性が分かるため、材料メーカーは、ユーザーに材料を供試して評価を実施してもらってきた。しかし、材料メーカーにとってユーザー評価は、評価可能なサンプル数が限られる、評価期間が長い、また評価結果としては材料が良いか悪いかのみしか返ってこないために、材料開発へのフィードバックをかけにくい状況があった。

逆にユーザーにとって、材料メーカーから示される材料データは、各社各様に独自の評価手法により取得されたものであり、新規材料の有用性をデータから判断することが難しく、ユーザー自らが材料の初期的な特性から改めて評価を行っている状況であった。

結果的に、材料メーカーとユーザーの間では、新規の材料開発に関するコミュニケーションが十分に取れず、摺合せに長時間を要していた。

本事業成果である材料評価基盤を活用し、材料メーカーが自ら有機 EL 素子として評価することにより、開発材料設計に反映可能な評価結果のタイムリーな取得、材料の問題点や課題の明確化が可能となる。迅速な開発材料へのフィードバックによる開発の効率化とともに、ユーザー供試時には、材料と同時に統合的ソリューション提案も可能となる。

つまり、本事業の成果である、評価ツールとしてユーザー類似のシンプルな構造をもつ材料評価用有機薄膜太陽電池基準素子と、それを用いた材料評価手法からなる材料評価基盤の活用により、材料の開発期間短縮が可能となり、組合員企業である材料メーカーの競争力維持・強化に繋がる（図 2.2-1）。

材料の評価基盤技術開発の重要性

現状では材料メーカーとユーザー間に評価に関する摺合せに課題があり、新規材料開発に長時間を要している。



新規材料の開発期間短縮のため、材料メーカーとユーザーの双方が理解できる、材料評価に関する「共通のものさし」として材料評価基盤を構築することが重要である。

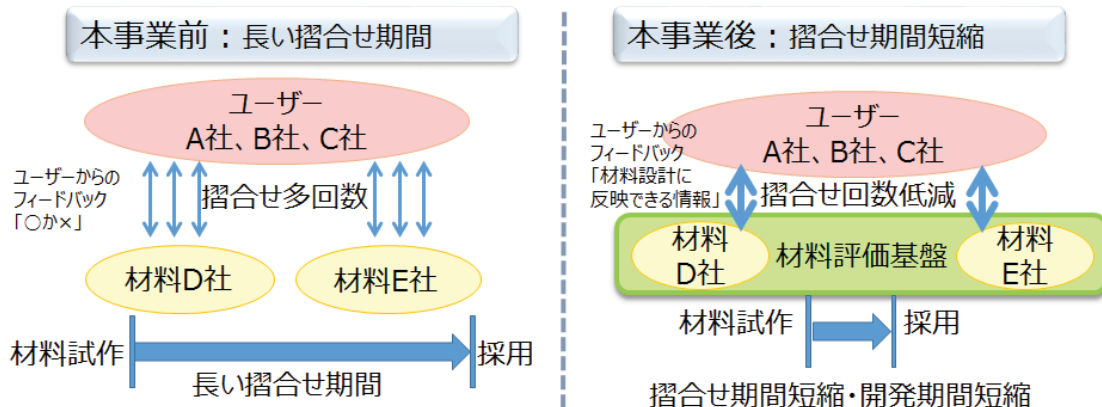


図 2.2-1 材料の評価基盤技術開発の重要性

本事業の評価研究対象は有機 EL 材料であり、これは有機 EL 層材料のみならず、フレキシブルフィルム基板（フレキ基板）、平坦化材料、保護バリア材料、接着剤、光取出し膜材料等有機 EL を構成する周辺材料も含めるものとする。これらは実施組合である次世代化学材料評価技術研究組合（CEREB A）の組合企業の製品である。

本プロジェクトは、当初平成 27 年度までの研究開発計画であったが、情勢の変化への対応のため、プロジェクト期間を 1 年延長し、技術開発項目④「有機 EL 材料に関わる照明環境の生理的・心理的効果の評価技術の開発」を平成 28 年度まで実施した（図 2.2-2）。詳細は 2. 研究開発マネジメントについての章で説明する。上記技術開発項目の追加により、人に優しい照明としての有機 EL 照明に関する材料設計の指針を与える評価が可能となった。

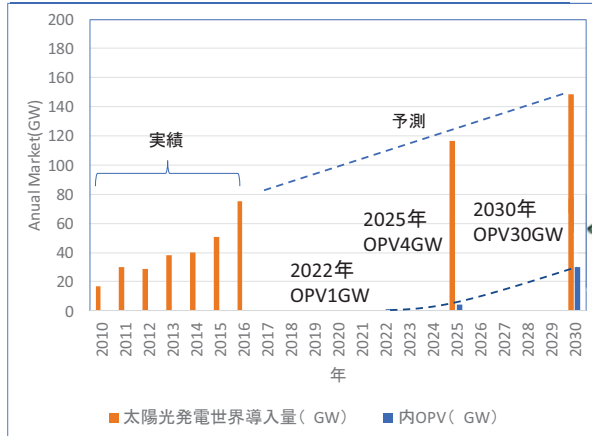
本事業の評価対象は有機薄膜太陽電池材料であり、これは有機薄膜太陽電池層（発電材料、電子輸送材料、正孔輸送材料）のみならず、フレキシブルフィルム基板、バリア材料、接着剤、光学膜材料等の有機薄膜太陽電池を構成する周辺材料も含めるものとする。これらは実施組合である次世代化学材料評価技術研究組合（CEREB A）の組合員企業の製品である。図 1.2-2 に有機薄膜太陽電池市場の見通しを示す。

有機太陽電池(OPV)に適した市場創造



NEDO H.P. http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100135.html

太陽光発電世界市場実績と予測



- ①PV需要予測:2016年の実績75GWから年率5%で増加と仮定
- ②有機太陽電池(OPV,PVS):CERBA予測(2022年-2030年)

バルクヘテロ(BHJ)型PV+ペロブスカイト(PVS)型PVの市場予測*②

2022年 495億円/年
(モジュール価格:0.45\$/Wp換算)

2025年 1,320億円/年
(モジュール価格:0.3\$/Wp換算)

2030年 4,950億円/年
(モジュール価格:0.15\$/Wp換算)

フレキシブル・連続製造技術

図 2.2-3 有機薄膜太陽電池の市場見通し

有機薄膜太陽電池としては、バルクヘテロ (BHJ) 型とペロブスカイト (PVS) 型を想定した。上市時期を 2022 年 (平成 34 年) と想定し、上記、有機薄膜太陽電池の市場は、2030 年 (平成 42 年) には約 4,950 億円規模*と見積もった。

*市場規模は、(株)資源総合システム社等のデータを参考に独自に推定

平成 42 年度の市場規模のうち材料が占める比率 (金額) を 20%、本事業を実施することで日本企業が 40%のシェアを獲得すると仮定した場合、有機薄膜太陽電池市場における実施の効果は年間約 750 億円と想定できる。

また、平成 42 年度における国内の発電電力における太陽電池の割合を 6%程度、有機薄膜太陽電池のシェアを 10%とすると、OPV 発電による発電量は 60 億 kW と見積もることができ、これは CO₂ 削減量にして 330 万 t の CO₂ に相当する削減効果が見込まれる。

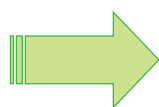
本事業は平成 25 年度から平成 29 年度の事業期間 (約 5 年間) で、総事業費約 20 億円 (想定) を、委託事業として実施するものである。図 2.2-4 に年度毎の内訳を示す。

有機薄膜太陽電池材料市場における実施の効果は、本事業の総事業費に対して、十分妥当なものだといえる。

[単位:億円]

	平成 25年度	平成 26年度	平成 27年度	平成 28年度	平成 29年度
本予算	3.2	3.2	3.3	3.3	2.5
NEDO追加配分	—	3.3	0.9	—	—

●平成25年度～平成29年度の約5年間の
総事業費（想定） 20.0億円



平成42年(2030年)有機薄膜太陽電池(OPV,PVS)材
料市場*1で期待される実施の効果

年間約750億円

期待される省エネ効果(CO₂削減量*2)

年間約330万tCO₂

*1: <仮定>有機薄膜太陽電池(OPV,PVS)市場を9,450億円、材料比率を20%、本事業によるシェアアップ分を40%とする。
*2: NEDO算出による

図 2.2-4 事業費と費用対効果

2. 研究開発マネジメントについて

1. 事業の目標

本事業は、平成 25～29 年度の期間で実施するもので、その目標は基本計画に記載の通りである。

研究開発項目② 有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発（平成 25～29 年度）

【中間目標】（平成 27 年度末）

ガラス基板およびフレキシブル基板を用いた基準素子、性能評価、寿命評価等の有機薄膜太陽電池の材料評価に必要な技術を開発し、材料評価手法確立の見通しを得る。

【最終目標】（平成 29 年度末）

有機薄膜太陽電池材料に関し、材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーの双方が活用できる基準素子、性能評価、寿命評価手法を確立する。

本事業で対象とする有機薄膜太陽電池材料は、発電材料、電子輸送材料、正孔輸送材料の有機薄膜太陽電池材料と、バリア&フィルム基板、接着剤、光学膜材料等の周辺材料に大きく 2 分類できる。また、開発すべき評価手法は、初期特性、寿命、プロセス適性、劣化解析の大きく分けて 4 種類である（図 2-1）。

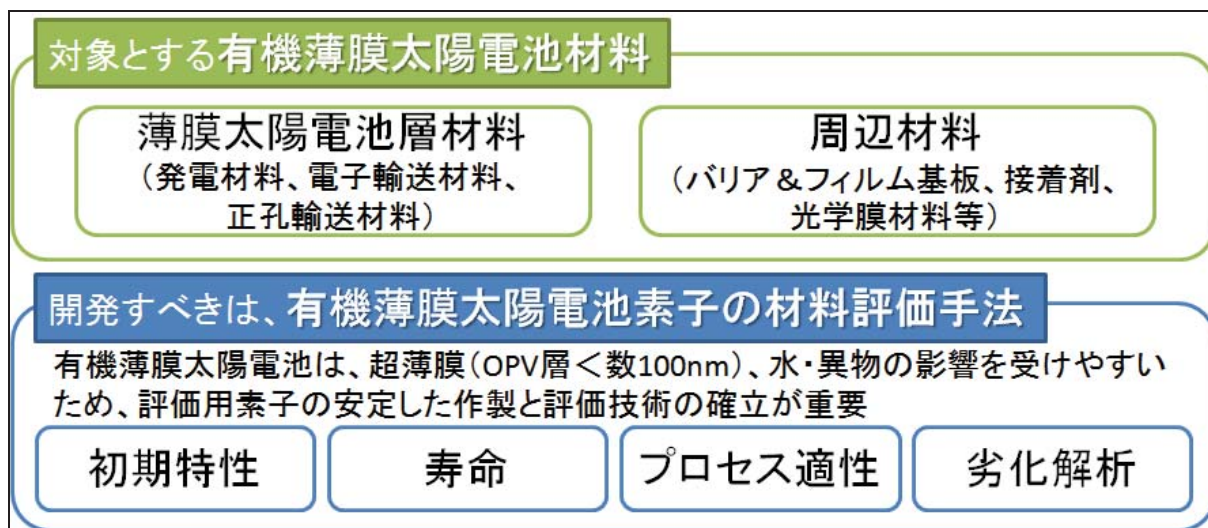


図 2-1 対象材料と開発すべき材料評価手法

材料の正確な評価を行うためには、ばらつきなく評価サンプルを作製する必要がある。標準的な評価用モデル素子（以下、基準素子という）を作製する。基準素子は、ガラス基板及びフレキシブルフィルム基板（以下、フレキ基板という）といった基板種、バルクヘテロ型、ペロブスカイト型といった有機薄膜太陽電池の種類と構成、評

価目的に応じた基本性能といった観点で、シンプルな構造のものとして、必要最小限の種類を作製する。

評価材料と材料評価手法/基準素子の使用例を図 2-2 に示す。

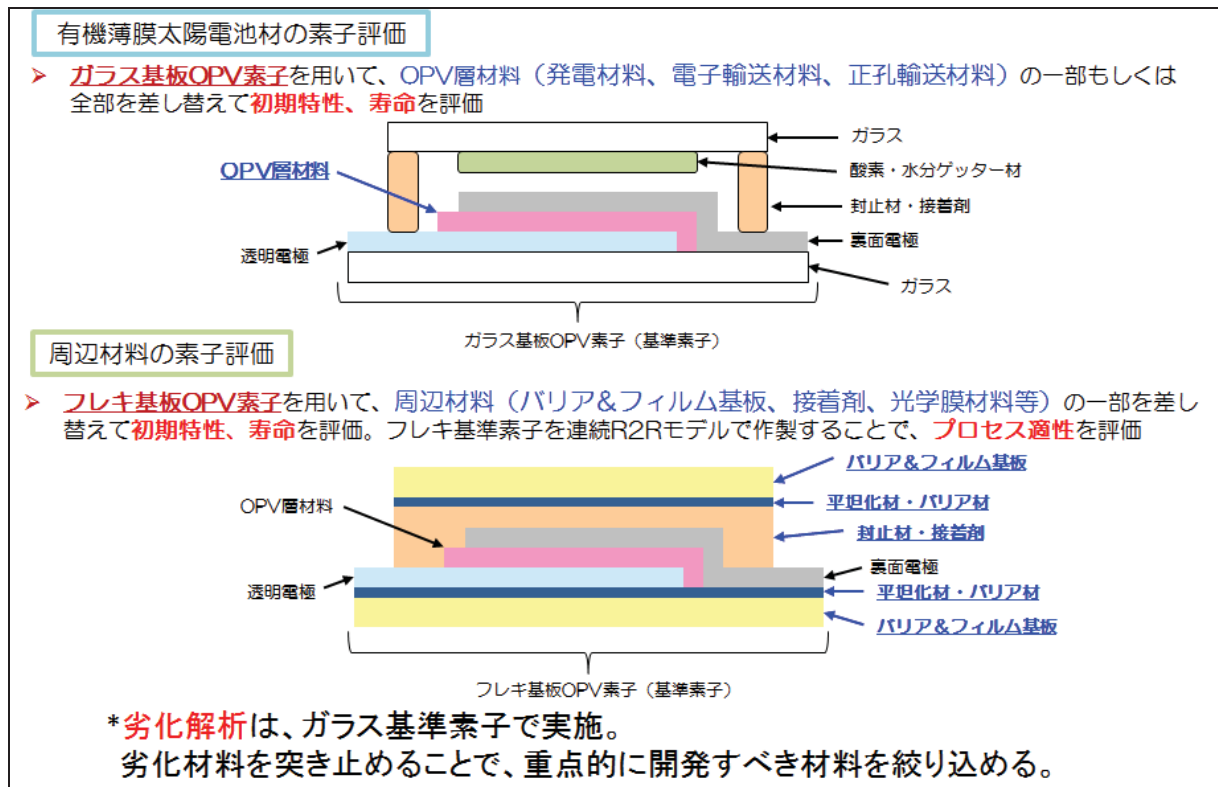


図 2-2 評価材料と材料評価手法/基準素子の使用例

有機薄膜太陽電池層の評価においては、その他の材料の影響をできるだけ排除した上で評価することが望ましいため、ガラス基板有機薄膜太陽電池素子（ガラス基板基準素子）を用い、初期特性評価と寿命評価を実施する。公知の材料からなるガラス基板基準素子の有機薄膜太陽電池層の一部もしくは全部を新材料に差し替えて作製した評価用素子と基準素子の双方を同時評価することで、新材料の優劣を判断できる。

周辺材料の評価においては、フレキ基板有機薄膜太陽電池基準素子を用い、初期特性評価と寿命評価を実施する。公知の材料からなるフレキ基板基準素子の周辺材料の一部を新材料に差し替えて作製した評価用素子と基準素子の双方を同時評価することで、新材料の優劣を判断できる。新材料との比較ができればよいので、必要に応じてガラス基準素子も活用できる。さらに、このフレキ基準素子を作製し、その評価を行うことで、新材料のプロセス適性を評価できる。

有機薄膜太陽電池層材料の劣化解析については、ガラス基板素子およびフレキ基板素子への応用を目指し、まずは最も簡単な構成のガラス基板素子を用い、解析を行う。

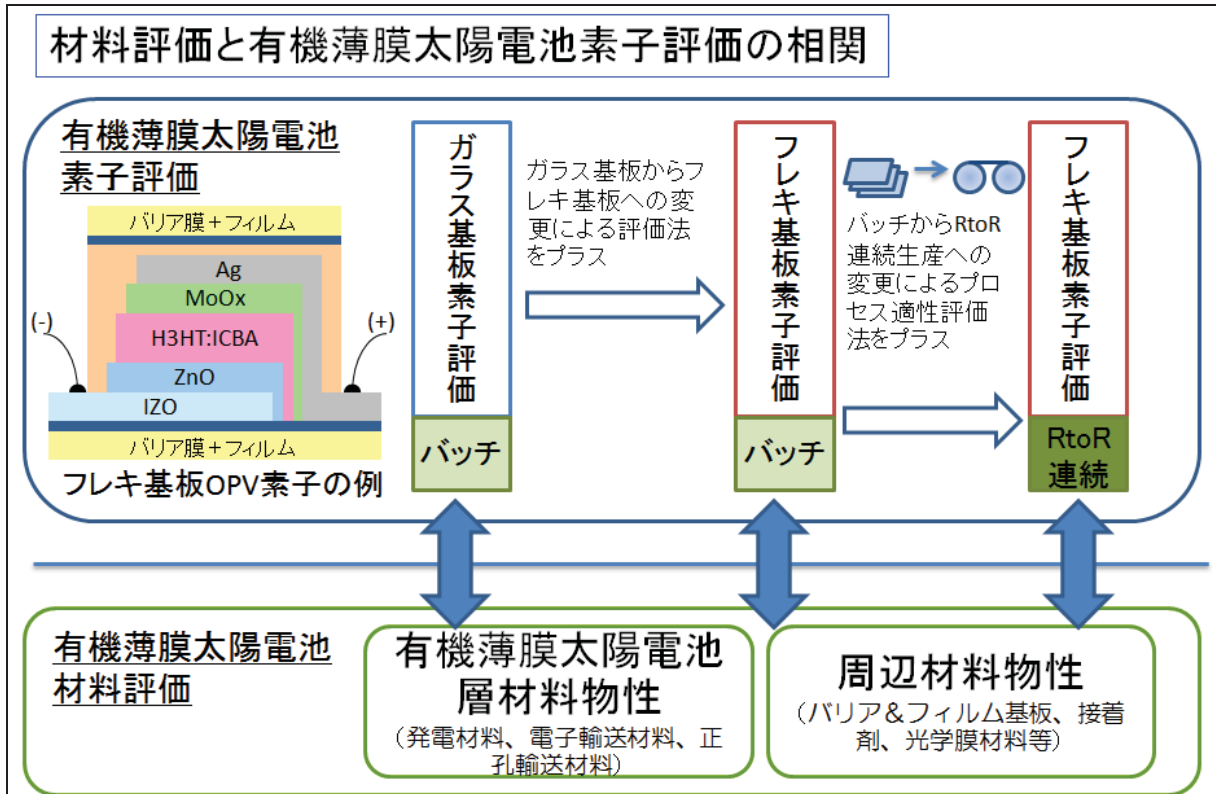


図 2-3 材料評価と有機 EL 素子評価の相関

図 2-3 は、本事業で実施する有機薄膜太陽電池材料の評価手法の概念図である。確立した材料評価手法は活用しやすいようにドキュメント化を行う。また、本プロジェクトの目的である、「材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーの双方が活用できる」ために、成果ドキュメントの一部をユーザーと共有する「オープン評価書」の作成を推進する。

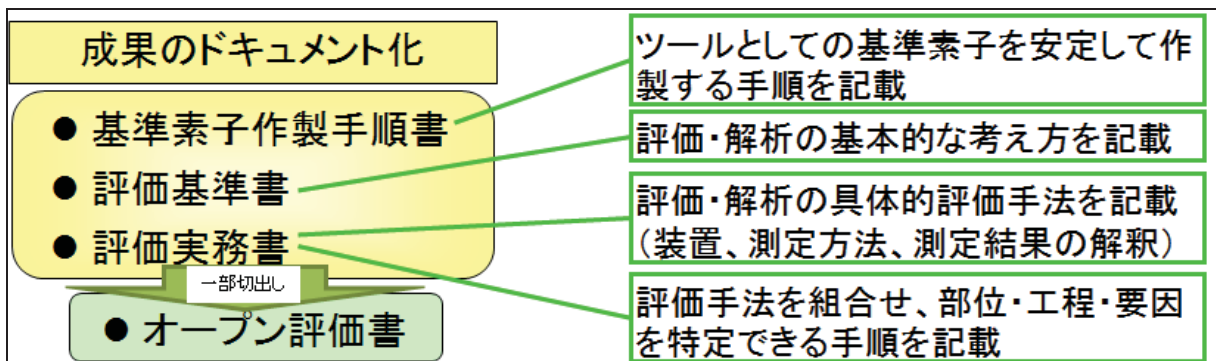


図 1-4 成果のドキュメント化内容

基本計画の目標を達成するための個別目標（要素技術）と根拠を表 1-1 に示す。個別目標（要素技術）は、ガラス基板とフレキシ基板の大きく 2 つに分けて設定した。

表 1-1 具体的目標（要素技術）とその設定根拠

		最終目標	根拠
ガラス基板	①-1 材料評価技術 の開発	1) 安定的な高効率基準素子設計と素子作製手法 確立 バルクヘテロ: 変換効率10%以上基準セル3種 ペロブスカイト: 変換効率10-15%の基準素子	評価基盤に必要な基準素子は安定であることが最重要であると同時に、効率は世の中の最高効率の70%程度のものであれば評価に十分使用できるため
		2) 高効率基準素子対応の性能評価手法確立	世の中の最高効率の素子についても評価が可能となる
		3) 加速寿命評価法確立	長期間使用する太陽電池の評価に於いて基本的な加速劣化評価は重要な位置を占める
	①-2 解析技術の開発	1) 劣化部位の非破壊箇所・構造変化特定手法確立。基礎物性データの蓄積と活用	最先端の解析技術を駆使し素子劣化のメカニズムの解明は実用化に必要
フレキ基板	② 材料評価技術 の開発	1) 高効率フレキ基準素子設計・作製手法確立 バルクヘテロ: 変換効率5-9%の基準素子 ペロブスカイト: 7-11%の基準素子 R2Rプロセス作製手法確立	実用化においてはコストが重要な要件であるためフレキでの高効率基準素子は重要である。 特にR2Rでの作成手法確立はキーとなる
		2) フレキ基板基準素子特有の性能評価手法確立	フレキには特有の特性があり、実用化においてその評価方法を確立する必要がある
		3) フィルム特有の加速寿命評価法の開発	フィルム特有の劣化を加味した加速評価は実用化に大きく貢献する
		4) 酸素透過率と水蒸気透過率/バリア性能評価要素技術開発	周辺材料としてのバリア性能の把握は、実用化における設計指針となり重要である

①-1 ガラス基板 材料評価技術の開発

- 1) 変換効率 10%のバルクヘテロ型基準素子と変換効率 15%のペロブスカイト型基準素子の安定的な高効率基準素子設計と素子作製手法確立

ガラス封止により不確かなパラメータを排除し、共通の構造で誰もが入手できる既知特性の材料で構成し、性能・寿命の安定性を保つために素子作製手法の確立をおこなうことで新規材料を使用した素子の評価が正確にできる。

- 2) 高効率基準素子対応の性能評価手法確立

変換効率、配光感度、面内均一性など有機薄膜太陽電池の性能評価が可能になる。測定条件、測定解析法等の実例を挙げることで、材料メーカーは活用しやすくなる。

- 3) 加速寿命評価法確立

長時間を要する寿命評価を、理論的に裏付けられた加速試験により短時間化することで、材料評価開発サイクルを短縮し、効率化できる。

①-2 ガラス基板 解析技術の開発

- 1) 劣化部位の非破壊箇所・構造変化特定手法確立

薄膜の積層からなる OPV 素子で、不具合を起こした材料を特定することができる。材料メーカーは重点的に改良すべき材料を知ることができる。

② フレキ基板 材料評価技術の開発

- 1) 高効率フレキ基準素子設計と素子作製手法確立・R2R プロセス作製手法確立
周辺材料の OPV 素子での評価が可能になる。製造条件については、バッチだけでなく、コストダウンが可能として将来主流となる R2R プロセスへの適用性を確認できる評価用素子作製が可能となる。
- 2) フレキ基板基準素子特有の性能評価手法確立
①-1-2)に加え、フレキ特有の可干渉性バリアフィルム基板での素子性能変化の評価手法や、プロセスの機械的適合性の評価手法を追加することで、フレキ OPV 素子での性能評価が可能となる。
- 3) フィルム特有の加速寿命評価法確立
長時間を要する寿命評価を、理論的に裏付けられた加速試験により短時間化することで、材料評価開発サイクルを短縮し、効率化できる。
- 4) 酸素透過率と水蒸気透過率・バリア性能評価法確立
フレキ基板有機薄膜太陽電池素子で必要とされている高レベルのバリア性能が評価できるようになる。

基本計画の目標を達成するための具体的な目標を設定し、研究開発を実施していることから、研究開発目標は妥当であるといえる。

2. 事業の計画内容

2.1 研究開発の内容

2.1.1 具体的中間・最終目標

具体的な中間・最終目標を下記に示す。(表 2.1.1-1)

表 2.1.1-1 基本計画の目標を達成するための具体的中間・最終目標

		中間目標	最終目標
ガラス基板	①-1 材料評価技術の開発	1) 基準素子作製基礎技術確立 (バルクヘテロ型&高温プロセスペロブスカイト型) バルクヘテロ: 変換効率5%以上基準セル3種 ペロブスカイト: 変換効率8-12%の基準素子	安定的な高効率基準素子設計と素子作製手法確立 バルクヘテロ: 変換効率10%以上基準セル3種 ペロブスカイト: 変換効率10-15%の基準素子
		2) 性能評価手法確立 (バルクヘテロ型+高温ペロブスカイト型基準素子)	高効率基準素子対応の性能評価手法確立
		3) 加速寿命評価のための要素技術確立 (内的-外的要因評価、加速条件絞込み等)	加速寿命評価法確立
	①-2 解析技術の開発	1) 劣化に関する基礎物性評価手法の開発	劣化部位の非破壊箇所・構造変化特定手法確立。基礎物性データの蓄積と活用
フレキシ基板	② 材料評価技術の開発	1) フレキシ基準素子作製技術確立 (バルクヘテロ型&ペロブスカイト型プロトタイプ)	高効率フレキシ基準素子設計素子作製手法確立 バルクヘテロ: 変換効率5-9%の基準素子 ペロブスカイト: 7-11%の基準素子 R2Rプロセス作製手法確立
		2) フレキシ基板用素子性能評価手法確立 (ガラスベースの手法+フレキシ対応)	フレキシ基板基準素子特有の性能評価手法確立
		3) フィルム特有の加速寿命評価手法の要素技術開発	フィルム特有の加速寿命評価法の開発
		4) 酸素透過率と水蒸気透過率/バリア性能評価要素技術開発	酸素透過率と水蒸気透過率/バリア性能評価技術開発

2.1.2 全体スケジュール

全体のスケジュールについて、図 2.1.2-1 に示す。具体的目標毎にスケジュールを設定し、研究開発の確実な推進を行っている。

年度		H25fy	H26fy	H27fy	H28fy	H29fy
ガラス基板	①-1材料評価技術の開発	バルクヘテロ基準セル(変換効率5%)			バルクヘテロ高効率基準セル(変換効率10%)	
		ペロブスカイト型基準素子指針の確立 (前倒し -12%)			ペロブスカイト高効率基準素子の作製プロセスの確立 エネルギー変換効率(10-15%)	
		バルクヘテロ基準素子の性能評価手法の開発 信頼性阻害要因の抽出と中期・長期環境対応条件の設定			バルクヘテロ高効率基準素子対応の性能評価手法の開発	
		ペロブスカイト型基準素子の性能強化法の開発				
		加速寿命評価手法の強化新開発			加速寿命評価手法の開発	
	①-2解析技術の開発	劣化に関する基礎物性評価手法の開発強化			データの蓄積と活用	
フレキシ基板	②材料評価技術の開発	フレキシバルクヘテロ基準素子の作製(変換効率3-5%)			フレキシバルクヘテロ高効率基準素子の作製(変換効率5-9%)	
		フレキペロブスカイト基準素子の作製強化(変換効率5-7%)			フレキペロブスカイト基準素子の作製(変換効率7-11%)	
	ガラス基板用性能評価手法にフレキシ基板特有の項目追加			高効率基準素子対応の性能評価手法の開発		
	フィルム特有の加速寿命評価手法の要素技術開発			加速寿命評価手法の開発		
	③フレキシ基板周辺材料評価技術の開発	酸素透過率と水蒸気透過率/バリア性能評価要素技術開発			酸素透過率と水蒸気透過率/バリア性能評価技術開発	

図 2.1.2-1 事業の実施計画

2.2 研究開発の実施体制

2.2.1 事業体制

本事業は、NEDO が公募によって選定した次世代化学材料評価技術研究組合（CEREBA）により、平成 25 年度から平成 29 年度の約 5 年間にわたり実施するものである。CEREBA は、下記の国内有力材料メーカー12 社及び国立研究開発法人産業技術総合研究所を組合員とする技術研究組合である。

組合員： 旭化成株式会社
株式会社カネカ
コニカミノルタ株式会社
JSR 株式会社
JNC 株式会社
住友化学株式会社
日本ゼオン株式会社
日立化成株式会社
富士フイルム株式会社
三菱化学株式会社
積水化学株式会社
東レ株式会社
国立研究開発法人産業技術総合研究所

この中で、「次世代材料評価基盤技術開発/②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」を実施する研究グループは、

平成 25 年度の参加組合員

組合員： 株式会社カネカ
昭和電工株式会社
JNC 株式会社
住友化学株式会社
富士フイルム株式会社
三菱化学株式会社
東レ株式会社
積水化学工業株式会社
国立研究開発法人産業技術総合研究所

平成 26,27 年度の参加組合員

組合員： 株式会社カネカ
JNC 株式会社
富士フイルム株式会社
三菱化学株式会社
東レ株式会社
積水化学工業株式会社
国立研究開発法人産業技術総合研究所

平成 28 年度の参加組合員

組合員： 株式会社カネカ
JNC 株式会社

三菱化学株式会社
東レ株式会社
積水化学工業株式会社
国立研究開発法人産業技術総合研究所

平成 29 年度の参加組合員

組合員： 株式会社カネカ
三菱化学株式会社
東レ株式会社
積水化学工業株式会社
国立研究開発法人産業技術総合研究所

また下記大学陣とプロジェクトの共同実施を行っている。

平成 25,26 年度共同実施先：

国立大学法人九州大学
公益財団法人九州先端科学技術研究所
国立大学法人山形大学
国立大学法人京都大学

平成 27 年度共同実施先：

国立大学法人九州大学
公益財団法人九州先端科学技術研究所
国立大学法人山形大学
国立大学法人京都大学
国立大学法人京都大学 化学研究所構造有機化学研究領域
国立大学法人京都大学 化学研究所分子材料化学研究領域
国立研究開発法人物質・材料研究機構

平成 28 年度共同実施先：

国立大学法人九州大学
公益財団法人九州先端科学技術研究所
国立大学法人山形大学
国立大学法人京都大学
国立大学法人京都大学 化学研究所構造有機化学研究領域
国立大学法人京都大学 化学研究所分子材料化学研究領域
学校法人早稲田大学
国立研究開発法人物質・材料研究機構

平成 29 年度共同実施先：

国立大学法人九州大学
公益財団法人九州先端科学技術研究所
国立大学法人山形大学
国立大学法人京都大学
国立大学法人京都大学 化学研究所構造有機化学研究領域
国立大学法人京都大学 化学研究所分子材料化学研究領域
学校法人早稲田大学

NEDO は、本事業の目的を達成するため、CEREB A 理事 富安寛をプロジェクトリーダーとして、CEREB A 研究部 OPVGr. GM 山岸英雄（平成 28 年 10 月まで）、荒牧晋司（平成 29 年 1 月～）をサブプロジェクトリーダーとして以下の実施体制とする（図 2.2.1-1、平成 27 年度の体制を例示）。

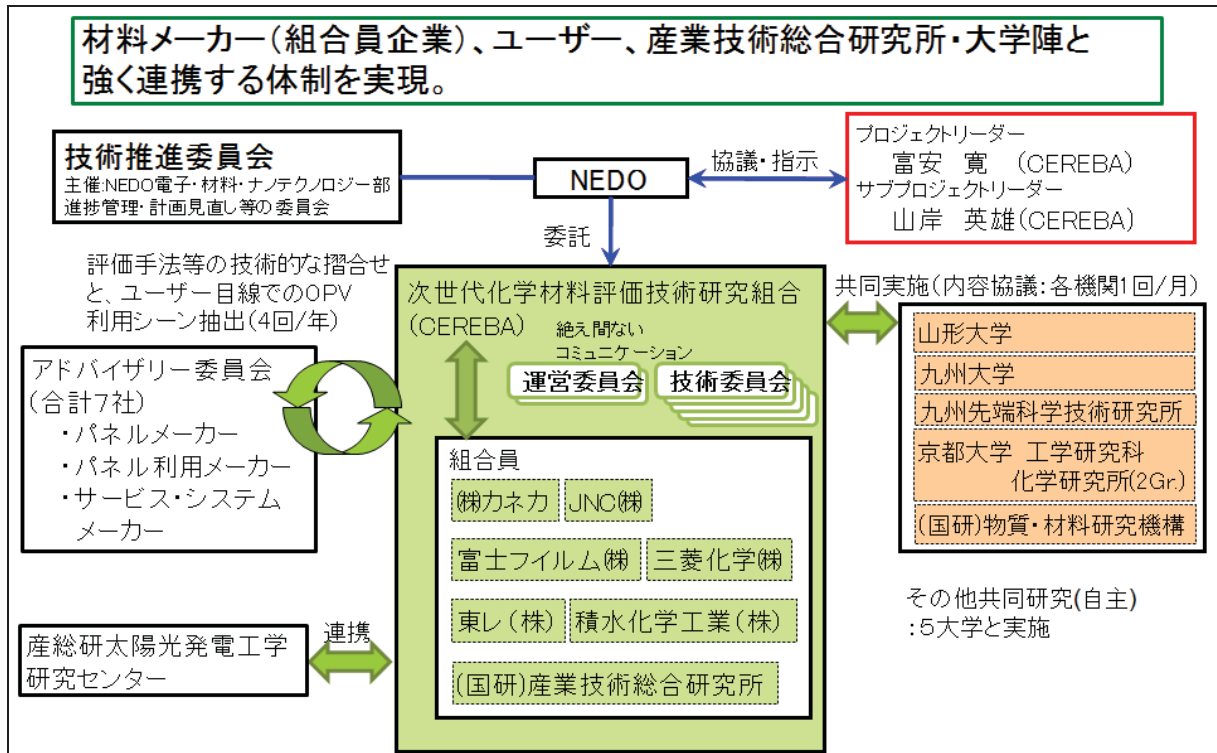


図 2.2.1-1 実施体制

2.2.2 プロジェクトリーダーおよびサブプロジェクトリーダー

NEDO が実施・管理を行う当事業の、より効率的な開発の推進を図るため、研究開発の現場において指示、指導、調整の任にあたり、研究開発計画原案の策定、研究成果のとりまとめ等の役割を実施するプロジェクトリーダーとして CEREB A 理事 富安寛を、サブプロジェクトリーダーとして CEREB A 研究部 GM 山岸英雄（平成 28 年 10 月まで）、荒牧晋司（平成 29 年 1 月～）を配置した。プロジェクトリーダーの役割を表 2.2.2-1 に示す。サブプロジェクトリーダーはプロジェクトリーダーを補佐する。

表 2.2.2-1 プロジェクトリーダー（PL）の役割

組織関係	<ul style="list-style-type: none"> 研究体の研究室の設置、廃止等の組織構成の決定 研究体のサブリーダーの選任と解任
研究体所属研究者関係	<ul style="list-style-type: none"> 大学、産総研、企業が提出する研究者候補リストの中からの研究体所属研究者の選任 研究体所属研究者の任期の設定および変更に関する

	<p>調整</p> <ul style="list-style-type: none"> 研究体所属研究者の担当研究項目の決定 その他研究体所属研究者の総合的な統括
予算、研究場所、研究設備および装置等	<ul style="list-style-type: none"> 実施時における予算の配分の調整 研究体の活動に割り当てられた研究場所の配分、模様替え等の調整 研究設備および装置等の使用範囲等の調整
研究計画および報告	<ul style="list-style-type: none"> 年度毎の概算要求案（年間研究計画書案、実施計画書案の策定） 研究計画の変更（実施計画書変更申請案の策定） 軽微な研究計画の変更（実施計画書変更届出書の策定） 研究経過の報告（成果報告書案、その他必要に応じた研究報告書案の策定） 研究終了報告（研究終了報告書案の策定）
研究評価	<ul style="list-style-type: none"> 研究内容の研究体内での評価 研究者の研究体内での評価
研究成果	<ul style="list-style-type: none"> 別途定める研究体知的財産権取扱規程の施行およびその遵守に関する指導管理 論文発表等による公開を、知的所有権による保護に優先させるか否かの判断
第三者との共同研究、研究者等の招聘	<ul style="list-style-type: none"> 第三者との共同研究の実施と管理（①共同研究および共同研究契約に対する要望事項の取り纏め、②共同研究契約書案の策定、③各種報告書案の策定） 外部研究者（産総研、大学、企業等）の調整および選任
その他	<ul style="list-style-type: none"> 研究体の研究活動推進のための総合調整 経済産業省、NEDO、大学、企業に置かれた各種関係会議への対応、総括 ワークショップ、シンポジウム等、事業計画の策定および実施

2.2.3 技術推進委員会の開催

事業期間中に 2 回の技術推進委員会を実施した。この委員会は、進捗状況を把握するとともに、事業の推進判断に資することを目的として開催した。2 回の技術推進委員会の開催内容を以下に記した。

【第 1 回技術推進委員会】

- ・実施時期： 平成 27 年 3 月 18 日
- ・評価方法： 外部有識者による評価（表 2.2.3-1）
- ・事務局： NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部
- ・評価項目、基準： 1)事業の位置付け・必要性
2)研究開発マネジメント
3)研究開発成果
4)実用化

表 2.2.3-1 第 1 回技術推進委員会外部有識者委

	氏名	所属	役職
委員長	吉川 暹	国立大学法人京都大学	名誉教授
委員	太和田 善久	国立大学法人大阪大学 日本太陽エネルギー学会	招へい教授 会長
委員	工藤 一浩	国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科	教授
委員	芋生 誠	鹿島建設株式会社 環境本部	専任役
委員	石田 建一	積水ハウス株式会社 環境推進部・温暖化防止研究所	環境推進部長 兼 温暖化防止研究所長

(敬称略・順不同)

第 2 回技術推進委員会

- ・実施時期： 平成 28 年 10 月 13 日
- ・評価手法： 外部有識者による評価（表 2.2.3-2）
- ・事務局： NEDO 電子・材料・ナノテクノロジー部
- ・評価項目、基準： 中間評価に対する対応
1)事業の位置付け・必要性
2)研究開発マネジメント
3)研究開発成果
4)実用化

表 2.2.3-2 第 2 回技術推進委員会有識者委員

	氏名	所属	役職
委員長	吉川 暹	国立大学法人京都大学	名誉教授
委員	太和田 善久	国立大学法人大阪大学 日本太陽エネルギー学会	招へい教授 会長

委員	工藤 一浩	国立大学法人千葉大学 大学院工学研究科	教授
委員	芋生 誠	鹿島建設株式会社 環境本部	専任役
委員	八瀬 清志	国立研究開発法人産業技術総合研究所	領域長補佐

(敬称略・順不同)

2.3 研究の運営管理

CEREBAでは理事会、運営委員会、技術委員会を設置し、事業の運営管理をCEREBA外からも監視する体制をとった。

理事会は、組合員理事で構成され、事業の進捗状況の妥当性、重要な設備投資、運営の妥当性等の最終的な判断をしている。

運営委員会は、CEREBAと各組合員からなる運営委員で構成され、毎月開催し、日常的に運営状況の妥当性を判断する。下部に、本事業終了後の在り方を議論するOLED活用検討委員会、将来問題検討会をもつ。

技術委員会は、CEREBAと各組合員からなる技術委員で構成され、毎月開催し、研究進捗状況の妥当性の判断と研究開発の推進を行っている。下部に、3つの委員会をもつ。

- ・アドバイザー委員会
 - …ユーザー企業から、評価基盤技術に対するアドバイスおよび摺合せに関する討議。
- ・国際標準化委員会
 - …有機薄膜太陽電池、フレキ、バリアといった分野の国際標準化活動へのCEREBAの関わり方を討議する。
- ・基準素子評価委員会
 - …基準素子策定や評価手法について討議する。
- ・企画広報委員会
 - …展示会等外部発信に関する対応。
- ・知財戦略委員会
 - …知財の出願戦略を検討。

また、学会など外部発表等については、報告内容を技術委員会にて精査し、組合内稟議を経て認可を与えた。

2.4 研究開発成果の実用化に向けたマネジメントの妥当性

下記の観点から、マネジメントは妥当であったと考える。

1) 研究開発マネジメント

材料メーカーが共通して活用できる材料評価基盤を構築するには一材料メーカーの力では非常に困難なことであり、競合する材料メーカーが参画する体制を構築する必要があった。また材料開発に関わるプロジェクトにユーザー技術者が参加する体制を構築する必要があった。

平成22年度からスタートした先行するプロジェクト「次世代材料評価基盤技術開発/①有機EL材料の評価基盤技術開発」に引き続き、本プロジェクト「次世代材料評価基盤技術開発/②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」を立ち上げ、本プロジェクトでは、先行するプロジェクトのインフラ及び技術のシナジーを最大限に活用した。

また、研究開発を加速できる大学陣との共同実施体制を構築した。事業開始時の国立大学法人九州大学、公益財団法人九州先端科学技術研究所、国立大学法人山形大学、国立大学法人京都大学に加え、平成27年度からは新たに国立大学法人京都大学化学研究所（構造有機化学研究領域、分子材料化学研究領域）、国立研究開発法人物質・材料研究機構の3機関を追加し、平成28年度からは学校法人早稲田大学を追加し研究開発を加速した。

2) 運営マネジメント

各種委員会の実施により、組合員（材料メーカー、産業技術総合研究所）、大学陣およびユーザーとの連携強化を行った。

3) 知的財産マネジメント

材料評価に関わる知的財産はCEREBA、開発材料に関する知的財産は材料メーカーに帰属するとし、知的財産の保護と事業化を推進した。

工業所有権情報・研修館（INPIT）の知財プロデューサー派遣制度を活用し、知財プロデューサーとCEREBA研究員による戦略マップ作成を推進した。

また、プロジェクトの成果活用に関するオープン・クローズ戦略の策定し、特許だけでなくノウハウや実験データを含む活用を決めた。詳細説明は、3章の知的財産権の確保に向けた取り組みで記載する。

知的財産プロデューサーの派遣先

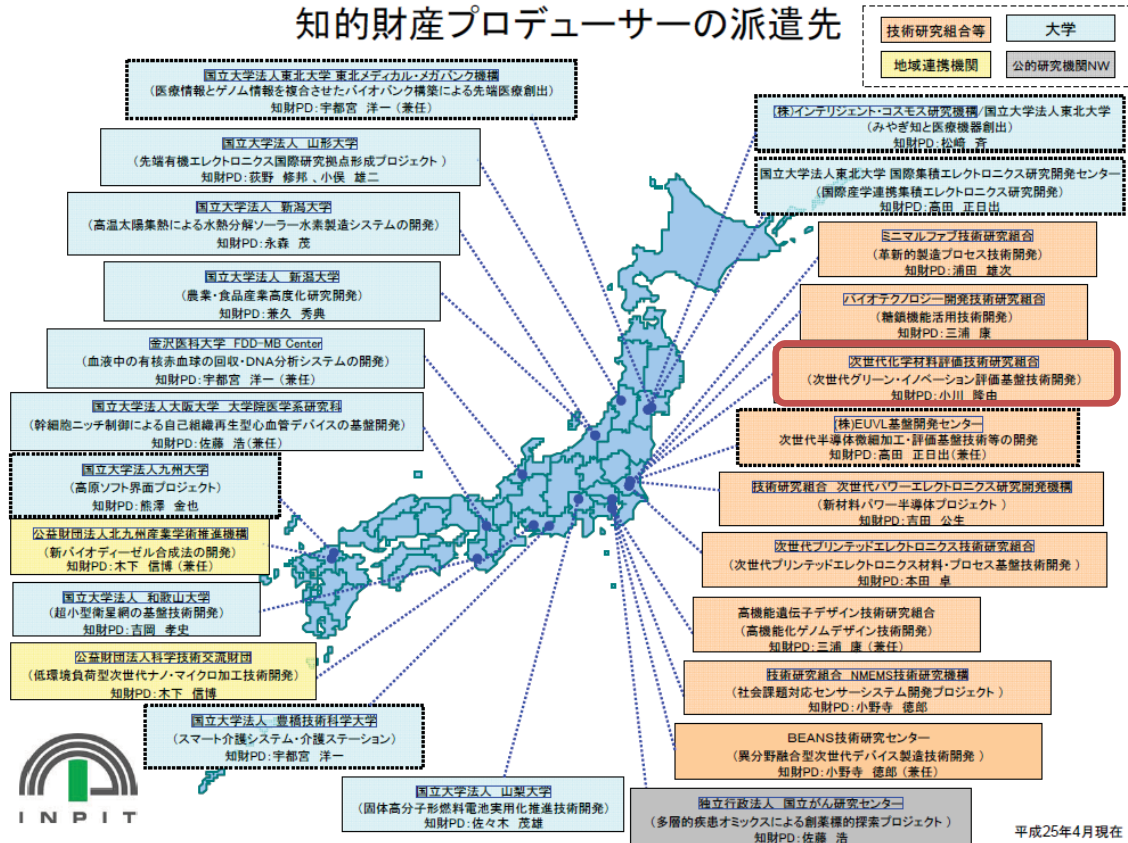


図 2.4-1 知財プロデューサーの派遣先

4) 関連する他のNEDOプロジェクトとの連携

- 次世代プリンテッドエレクトロニクス技術研究組合 (JAPER A)、CEREBA 及び産総研の3機関共同で、プリンテッドエレクトロニクスの国際標準化事業 (三菱総研の「省エネルギー等国際標準開発事業」の委託) に取り組んでいる。プリンテッドエレクトロニクスに関する国際標準化を推進。標準化提案をするに当たり、本プロジェクトで取得したデータを活用した。
- CEREBA主催、JAPER A協賛で「国際標準化講演会」を2015年2月に開催した。講師は経済産業省産業技術環境局基準認証政策課 佐藤文一課長で、タイトルは「研究開発と標準化について」であり、講演後質疑を行った。
- JAPER A と LIBTEC と個別に、「知財マネジメント (オープン&クローズ戦略)、特許帰属の考え方や特許活用、特許出願状況と課題など」について意見交換を行った。2014年5月、12月。
- CEREBA、JAPER A の共催で「知財講演会」を2014年7月に開催した。講師は、知財立国研究会の主宰者であるヘンリー幸田先生で、タイトルは「日本企業のための理想的知財戦略～パテント強国アメリカ 秘密の知財戦略～」であり、講演後質疑を行った。

5) 実用化につなげるマネジメント

本事業の成果の実用化を、「本事業における実用化とは、材料メーカー及び材料

を使って製品化を行うユーザーが、技術開発成果である有機EL材料の評価手法(共通のものさし)を広く活用することを言う。」と定義し明確化することで、実施者であるCEREB Aと組合員と実用化イメージを共有している。

研究開発成果を外部にフォーラム等を通じて随時発信することで、妥当性の確認と認知度の向上を実施した。

成果のドキュメント化を行うことで、実用化の一番の担い手である材料メーカーへの技術移転を、事業期間中から実施している。

戦略を立てるために必要な事業・研究・標準化等に関する調査をCEREB Aが行い、組合員に提供することで、組合事業をサポートし、成果活用を場を拡げてきた。

アドバイザー委員会を、実質的な評価手法、基準素子の摺合せの場と位置付け、積極的な会の運営を促した。4章の成果の実用化に向けた取り組み及び見通しで詳しく説明するが、プロジェクト実施期間の後半には、ユーザー視点での共通のものさしの検証を行った。さらにプロジェクト終了後も共通のものさしを活用できる仕組みを構築している。

以上のように、NEDOの研究開発成果の実用化に向けたマネジメントは妥当であった。

本プロジェクトにおける実用化の定義

本事業における実用化とは、材料メーカー及び材料を使って製品化を行うユーザーが、技術開発成果である有機EL材料の評価手法(共通のものさし)を広く活用することを言う。

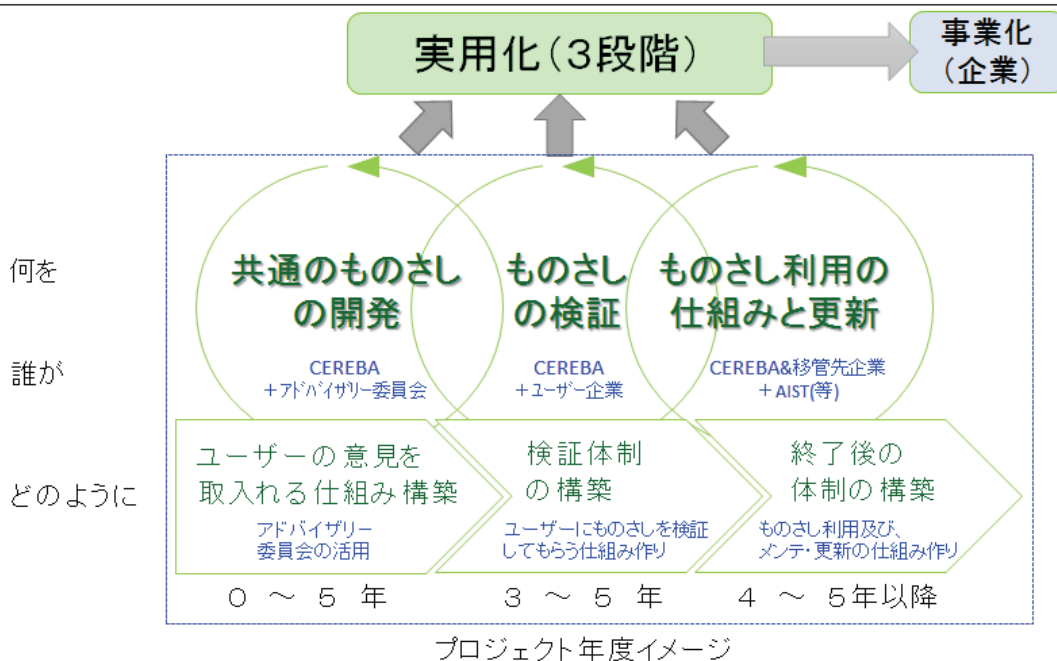


図 2.4-2 実用化の定義

3. 情勢変化への対応等

情勢変化への対応として、3.1 外部有識者の意見の反映、3.2 NEDO 追加配分による研究開発の加速、3.3 体制の変更に記載の対応を実施した。

3.1 外部有識者の意見の反映

2.2.3 技術推進委員会でも記述したが、事業期間中に2回の技術推進委員会を実施した。この委員会は、進捗状況を把握するとともに、事業の推進判断に資することを目的として開催した。

「OPV 特に、ペロブスカイト型太陽電池の効率は大幅な変換効率向上が見られている。一方で、特性劣化、寿命に関しては未だ不明点が多い。本プロジェクトは、その課題点の解決に向け、基礎物性、性能評価手法の基盤技術を確立するものであり、事業の位置付け、必要性について高く評価できる。」

「製品の対象出口を定め、ユーザーとの連携を推進すること。その際、有機薄膜太陽電池製造メーカーだけでなく、エンドユーザーも重視すること。」

「有機系太陽電池実用化の最大の課題は劣化・寿命であり、優先順位をつけてそのメカニズムも含め重点的に取り組むこと。」

との評価およびコメントを受けた。

評価を受けて、NEDO、プロジェクトリーダー、CEREBA で協議を行い、成果の有効活用を目指し、下記の研究開発への反映を行うこととした。

- ・ 評価基盤の実用化に向けて、技術開発だけでなく、検証、体制づくりも含めた取り組みを検討する。
- ・ アドバイザリー委員会に最終ユーザーを加える。
- ・ 有機薄膜太陽電池についてアドバイザリー委員会を活用し出口を想定する。
- ・ 出口（アプリケーション）を考慮した評価技術を具体化して進める。
- ・ バルクヘテロ型、ペロブスカイト型別の評価内容の精査を行い、優先順位付けを実施する。
- ・ メカニズムも含めた信頼性・寿命の評価技術及びアプリケーションを考慮した評価に注力をする。

第2回技術推進委員会（平成28年10月13日）では、後述する中間評価の指摘を受けてその対応について議論した。

委員会での指摘事項を受けて、NEDO、プロジェクトリーダー、CEREBA で協議を行い、成果の有効活用を目指し、下記の研究開発への反映を行うこととした。

- ・ ユーザーにとって本当に必要な「共通のものさし」を抽出
- ・ ユーザーによる検証を推進
- ・ 信頼性試験の推進
- ・ ノウハウを含む成果のオープンクローズ戦略の考え方を整理、具体化
- ・ 成果の活用について議論し、具体化

2 NEDO 追加配分による研究開発の加速

平成 26 年度には、「ハイブリッド有機薄膜太陽電池(ペロブスカイト型太陽電池)の評価」に関わる研究開発、実用化を促進させるために追加配分を実施した。

当初より、有機／無機ハイブリッド材料による太陽電池の評価技術開発は実施計画に盛り込まれていたが、国際的な動向を鑑み、競争力強化に資する評価基盤を実現するためには、ペロブスカイト型太陽電池の研究計画を前倒し、開発目標値を引き上げる必要が生じた。

ペロブスカイト型太陽電池は、2014年にはSi太陽電池の効率に迫る世界最高17.9%の効率が報告され、20%が視野に入る急激な技術進展が見られた。中国、韓国、英国がトップグループを形成しており、早急に対応しなければ手遅れになる可能性が高い。

本分野の進捗として、当初、色素増感太陽電池の一種と考えられていたペロブスカイト構造の太陽電池が、色素増感太陽電池では必須であるTiO₂なしでの発電が示された(2013年)ことから、別種の太陽電池であることが分かった。これにより、有機薄膜太陽電池の発電層として応用が可能になるというブレークスルーがあった。その結果、最初に太陽電池に応用した桐蔭横浜大学、オックスフォード大学、ケンブリッジ大学のトップグループはじめ、有機分子の蒸気利用で効率12%を達成のUCLA、鉛の代わりに錫を用いたノースウェスタン大学、高効率の原因を示した成均館大学、2段階蒸着法で15%を達成したEPFL、国内で12%レベルを達成している京都大学、兵庫県立大学などが、鉛の有無、TiO₂の有無、TiO₂の種類、蒸着、塗付、基板(ガラス・フレキ)などの、異なる材料・構造・作製手法で高効率化を目指したペロブスカイト型太陽電池開発にしのぎを削っている。

ペロブスカイト型太陽電池が実用化されるためには、メカニズムも含めた寿命や信頼性の評価を実施し、これを材料及びデバイス設計にフィードバックしていく必要がある。本追加配分は、これに対応したものであり、ペロブスカイト型基準素子作製だけでなく、加速寿命等の評価技術の強化および劣化メカニズム解析に必要な評価・解析システムを拡充したものである。

一方、本プロジェクトの対象であるもう一つの有機薄膜太陽電池であるバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池は、透過性、着色可能という意匠性の面でこれまで使用されなかった用途、例えば透過型フェンスや、広告、ファッションナブルな商店のガラス面、Bosh とダイムラーが共同して提案している車載用などに利用可能であり、ペロブスカイト型太陽電池との住み分けが可能である。

両者は、軽量、フレキブルという共通の特徴を持ち低コスト化が可能でありながら、意匠性に優れ新用途開拓が期待できるバルクヘテロ型、高効率で Si 系太陽電池の置き換えまで視野に入るペロブスカイト型と、それぞれ特徴を生かした市場ポジションを形成することが期待できるため、ペロブスカイト型太陽電池の評価基盤を加速的に構築することと、バルクヘテロ型太陽電池の評価基盤を計画に沿って構築することは並行して実施されなければならない。

本追加配分により、安定的に変換効率 8%~12%を達成するペロブスカイト構造のハ

イブリッド材料基準セル設計および作製手法の確立を行い、さらに平成 27 年度以降加速寿命等の評価技術および劣化メカニズム解析に注力していく。

追加配分の実績を図 3.2-1 に示す。

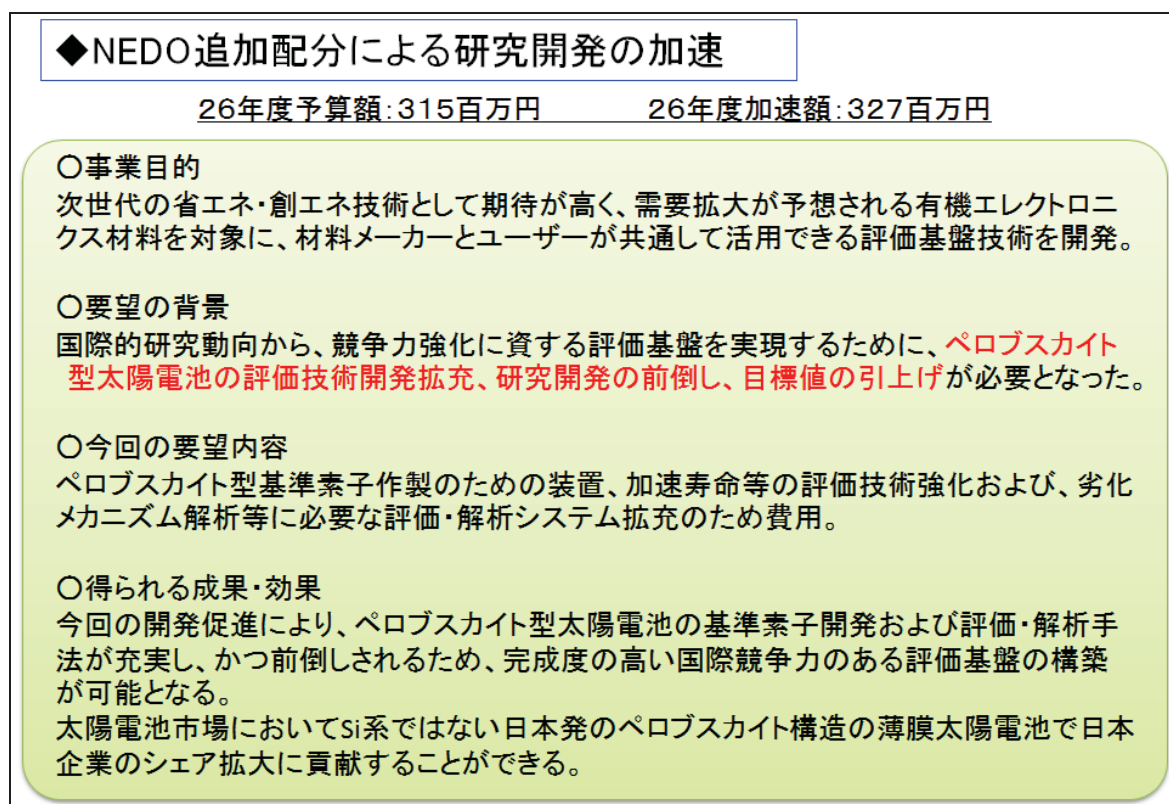


図 3.2-1 NEDO による追加配分

3.3 体制の変更

体制の変更として以下のことを行った。

- ・サブプロジェクトリーダーの設置
- ・プロジェクトの実施体制として、事業の目標達成を加速するために、優れた技術・知見を有する大学陣等を共同実施先として平成 27 年度、平成 28 年度から追加し、平成 29 年度にはプロジェクト成果の観点からの見直しを行い、共同実施先の整理を行った。

4. 評価に関する事項

NEDO は、国の定める技術評価に係わる指針及び NEDO が定める技術評価実施要領に基づき、技術的及び実用化の観点から、研究開発の意義、目標達成度、成果の技術的意義並びに将来の産業への波及効果等について、事前評価、中間評価、事後評価を実施する。

平成 25 年度に実施した事前評価の結果は、事前評価書を参照（添付資料 4）

中間評価は平成 27 年度に実施した。中間評価の結果については、中間評価報告書（添付資料 5）に掲載した。

事後評価は平成 30 年度に実施する。

なお、評価の時期については、当該研究開発に係る技術動向、政策動向や当該研究開発の進捗状況に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

。

4.1 中間評価結果への対応

中間評価の指摘事項を受け、下記に示す対応を行った。中間評価の指摘を受けて研究開発マネジメントを進めた結果として、プロジェクトの目標を達成することができた。

中間評価での指摘事項に対する主な対処方針は以下の通りである。

- ・国際会議、展示会等での成果発表をより一層推進する。
- ・オープンクローズ戦略を明確化したうえで、標準化活動を積極的に推進する。
- ・国内外の状況を鑑み、タイムリーな情勢把握と対応を実施する。
- ・事業化モデルの検討を行う。
- ・各社へ配布するドキュメントの整備と標準素子を外部で作製できる体制を構築する。
- ・参加企業独自の材料を評価する制度の確立と、ユーザー企業が評価技術を検証できる制度を推進する。
- ・参加企業とユーザー企業の材料評価数の目標値を決める。

3. 研究開発成果について

事業全体の成果

(1) 目標の達成状況と成果の意義

表(1)-1 と-2 に事業全体の目標達成状況を示す。いずれも最終目標を達成している。特に1. ペロブスカイト基準素子は効率だけでなく高温での光安定性が改良し、7. 太陽電池に有用な、エネルギー準位の評価法や種々の分析・解析方法を確立し、当初の期待以上の成果が得られた。

表(1)1-1 事業全体の目標達成状況-1

項目	最終目標	成果	達成度
1. ガラス基板基準素子	基準素子作製技術確立 変換効率 バルクヘテロ：10% ペロブスカイト：10%~15%	バルクヘテロ：最高効率 10%を超える B1~B7 の BHJ 基準セルを確立した。 ペロブスカイト：13%以上の効率が安定に得られる基準セル P1~P5 を開発した。特に P5 は高温光耐久性に優れている。	◎
2. フレキシブル基準素子	フレキシブル基板基準素子の作製技術の確立 変換効率 バルクヘテロ：5%~9% ペロブスカイト：7%~11%	フレキシブル素子は、バルクヘテロ構造で 8.0%、ペロブスカイトで 9.3%が得られた。P2 以降のペロブスカイト基準素子は 150℃以下のプロセス温度で安定な素子が得られ、フレキシブル素子に適用可。	○
3. オープン評価書	共通のものさしとなるオープン評価書を完成させる	オープン評価書を作成した。また、特に屋内での様々な露光条件と駆動対象に対して有用な OPV システム設計指針を作成した。	○
4. 短期寿命予測手法	ガラス基板での短期寿命予測ができる手法を確立する	マルチ (1~10) Sun 照射での加速試験方法を確立した。それによって、数十倍以上の加速評価が可能になった。	◎
5. フレキシブル基板基準素子の寿命評価	フレキシブル基板基準素子の加速寿命評価方法の確立	ガラス基板素子での短期寿命予測法をフレキシブル基板素子に適用して、寿命を見積もる手法を確立した。	○

表(1)-2 事業全体の目標達成状況-2

6. 有機薄膜太陽電池設計技術	必要なバリア性能を付与した有機薄膜太陽電池の設計技術	各種バリア膜を組み合わせた有機太陽電池の耐久性の評価結果から、有機薄膜太陽電池の設計技術が得られた。	○
7. 基礎物性	基礎物性評価によるペロブスカイト太陽電池の劣化メカニズムの解明	電子分光法（UPS 及び IPES 法）を用いたエネルギー準位（HOMO、LUMO 準位）の評価技術を確立した。活性層、バッファ層、電極及びその構成材料のデータを蓄積し、性能やプロセスの解析に利用できるようになった。また、過渡吸収や発光スペクトル、ESR、X 線回折などの基礎物性解析により、構造と特性の相関が明らかになった。	○
8. 実使用環境評価試験	有機薄膜太陽電池の特長が生かせる実使用環境評価試験を実施し、性能評価方法を構築	バルクヘテロ素子の実使用環境として、農業分野、エネルギーハーベスト分野、車載分野への適用可能性を調査し、可視領域で透明な素子や低照度（屋内光）で利用される素子が有望である事が示された。	○
9. 非鉛ペロブスカイト	非鉛ペロブスカイト材料の評価が可能となる基準素子の構築	Sn 系ペロブスカイト材料を用いた基準素子（P4）を確立した。酸素、水分の無い状態では、耐久性が良好なことが分かった。効率は7%程度まで改良した。	○

(2) 成果の普及

得られた成果を基に、学会発表は 39 件行い、7 件の論文を投稿した。シンポジウムを 7 件開催し、プレスリリースを 2 回行った。これらの成果を、Open-Close 戦略に基づき、成果報告書、評価基準書、作成手順書、システム設計指針としてまとめた。また、屋内用途素子の評価法として屋内照明による効率評価法を検討し、その結果を利用して JEITA 規格（ET-9101）が作成され刊行された。

(3) 知的財産権の確保に向けた取組

特許は 10 件出願し、内 1 件を PCT 出願した。出願特許の一部は組合企業へ移管した。成果の普及のため、今後積極的なオープン戦略を取っていく予定。

1. 研究開発項目毎の成果

1.1 研究開発項目 1 「有機薄膜太陽電池材料評価技術の開発」

1.1.1 有機薄膜太陽電池材料の性能・劣化評価技術の開発 (CEREBA)

有機薄膜太陽電池の寿命を決定する劣化要因は材料依存性が大きく、更に素子として組み合わせた場合は封止のための周辺部材によっても異なる。そこで、正しく劣化の状況を把握し、要因毎に切り分け、適切に評価するための基準が必要である。材料評価技術の妥当性・有用性を判断するベンチマークとして“基準セル”および“基準素子”を開発する。有機半導体、バッファ層、電極などの有機薄膜太陽電池材料の評価用として“基準セル”を、バリアフィルム、充填材料（接着、光学制御）、封止材料などの周辺部材の評価用として、基準セルをそれらに組み込んだ“基準素子”を開発した。

平成 27 年度までの中間目標として、性能・劣化評価のツールとなる基準セルの作製手法を確立し、順構成および逆構成等の組み合わせにより、ガラス基板およびフレキシブル基板を用いた変換効率 5%以上の基準セルを 4 種類開発した（フレキシブル基板を用いた素子については 1.1.4.2 を参照のこと）。中間評価以降は、中間評価のコメント等踏まえ、実使用試験に適した基準素子の開発を行った。特に農業フィルムあるいは建築物や移動体の窓用途をフィルムバルクヘテロ接合太陽電池という用途に適した素子を開発することを目的として、近赤外領域まで感度のある素子 B6、また両面の電極を透明電極で形成した透明素子 B7 の開発を行った。

ガラス基板上に作製したバルクヘテロ接合型 OPV 基準素子を表 1.1.1-1 にまとめた。素子のジオメトリーは 42mm 角基板上に 7mm 角のセルが 4 つ形成されるもの（図 1.1.1-1）を基本とし、評価をする上で小面積であることが必要な Multi-SUN 測定用および熱刺激電流測定（TSC）用には 26×28mm 基板上に 2mm 角あるいは 2×3mm のセルが形成されるもの（図 1.1.1-2）を用いた。表 1.1.1-1 中のエネルギー変換効率（PCE）の値は、B4 以外については 7mm 角セルの場合の平均値を示している。

表 1.1.1-1 バルクヘテロ接合型 OPV 基準素子

基準素子 ID	発電材料	順 / 逆	PCE	備考
B1	P3HT:ICBA	順	4.2 %	
B2	PNTz4T:PC ₆₁ BM	順	5.8 %	ガラスキャップ封止は常温硬化処理
B3	PNTz4T:PC ₆₁ BM	逆	7.5 %	ガラスキャップ封止は常温硬化処理
B4	DBP:C70	順	7.0 %	
B5	東レドナー材料 TR-SCP197:PC ₇₁ BM	逆	8.4 %	
FB5	東レドナー材料 TR-SCP197:PC ₇₁ BM	逆	8.0 %	フレキシブル基板
B6	三菱ケミカルドナー材料 M1:PC ₇₁ BM	逆	6.7 %	
B7	三菱ケミカルドナー材料 M1:PC ₇₁ BM	逆	4.6 %	

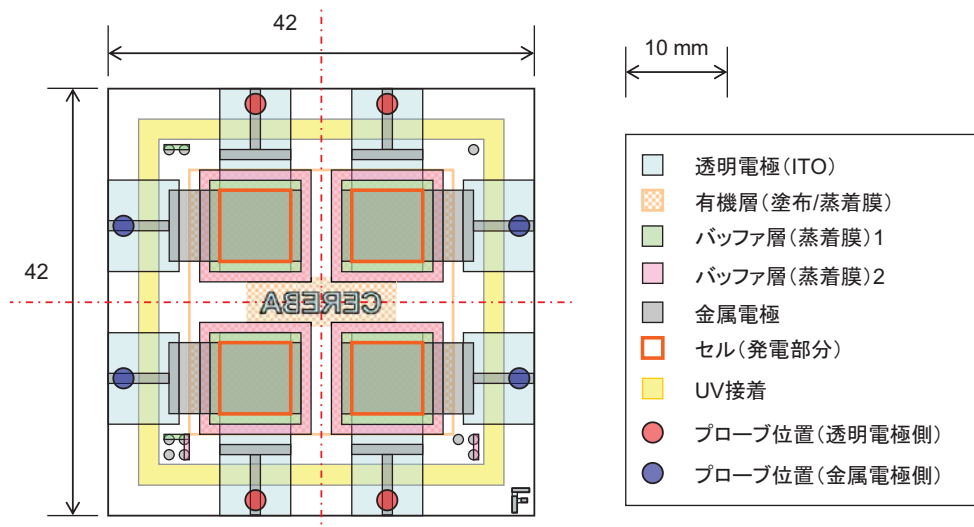


図 1.1.1-1 基準素子の平面ジオメトリー (42mm 角基板)

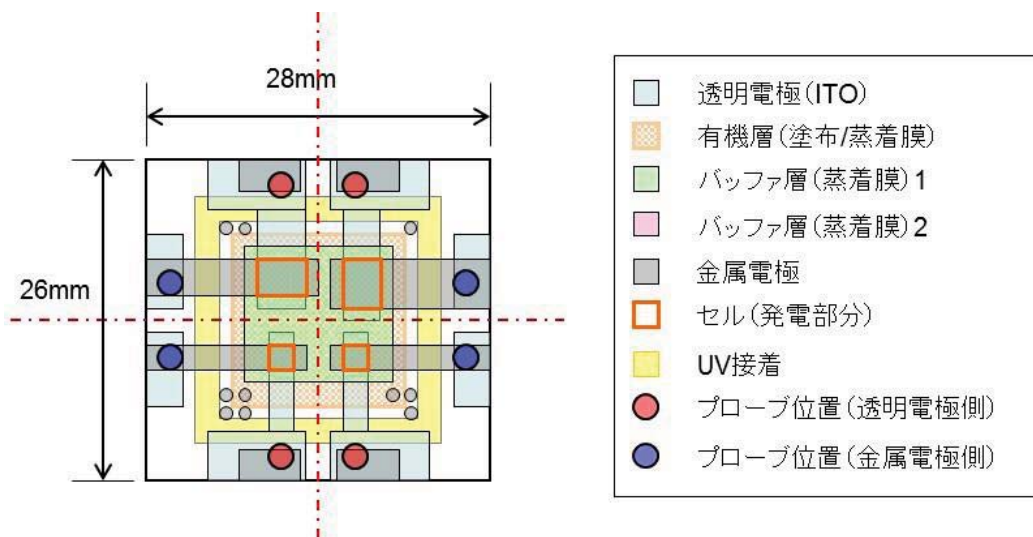


図 1.1.1-2 基準素子の平面ジオメトリー (42mm 角基板)

1.1.1.1 基準素子 B1 の開発

発電層には、ドナー材料として poly(3-hexyl thiophene) (P3HT) を、アクセプター材料として C60-indene bis adduct (ICBA) を用いた。P3HT は OPV 用ドナー材料として広く研究されている材料であり、多くのメーカーから様々なグレード (分子量、立体規則性、不純物含有率) で市販されている。アクセプター材料としてもっとも広く利用されているのは [6,6] phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) であるが、P3HT と PCBM を組み合わせた系において安定的には 3%前後が得られているが、本検討では P3HT:PCBM 系より高い Voc が得られる P3HT:ICBA 系を検討対象とした。

1.1.1.1.1 素子構造および作製手順

素子の構造を図 1.1.1.1-1 に示す。

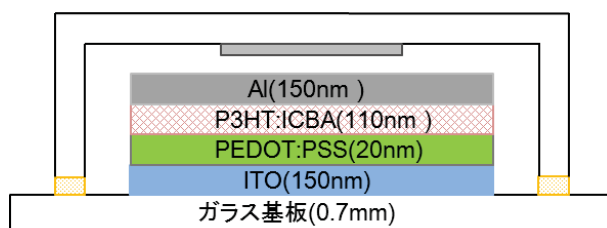


図 1.1.1.1-1 基準素子 B1（順構成 P3HT:ICBA 素子）の断面模式図

素子の作製手順は以下である。まず、酸素プラズマ表面処理を行い ITO ガラス基板表面の清浄化、親水化を行った。次に、PEDOT:PSS 水溶液をフィルター濾過（ミリポア、マイレクス SLHVJ13SL）しながら ITO ガラス基板上に塗布し、スピコート（500rpm, 5 秒→3,000rpm, 60 秒）した。乾燥のため、大気中のホットプレート上で 135℃, 10 分間加熱を行う。乾燥処理後に PEDOT:PSS を塗布した基板をグローブボックス中に移し、さらにホットプレート上で 135℃, 10 分間加熱を行った。発電層溶液は、P3HT と ICBA の粉末を秤量して 1 本のガラスバイアル中に加えた後、グローブボックス中に搬入し、クロロベンゼンを加えることにより調製した。P3HT と ICBA の濃度は、それぞれ 18mg/mL と 9.0mg/mL であり、ドナーとアクセプターの混合比は 1:0.5 である。これを一晩以上攪拌したのち、塗布作業の前にフィルター濾過（ミリポア、マイレクス SLLHH13NL）を行った。発電層の成膜はスピコート（1700rpm, 120sec）により行う。発電層成膜後に、裏面金属電極として Al を蒸着レート 10 Å/sec 以上で積層膜厚 150nm となるように蒸着した。Al 蒸着後に、グローブボックス中で試料をホットプレート上に載せて 110℃で 10 分間加熱したのち、一旦常温に冷まし、もう一度 140℃で 15 分間加熱処理を行った。

次に封止用ガラスの中央部にシート乾燥剤を貼り、封止用ガラスの淵に 1mm 程度の封止樹脂を塗布したものをガラス基板基準素子と貼り付ける。素子部分を遮光し、接着部に紫外線（波長:365nm, 光量:60kJ/m², 照度:100mW/cm²）を照射し、紫外線硬化させた。紫外線硬化後グローブボックス中で試料をホットプレート上に載せて 80℃で 60 分間加熱硬化させた。

1.1.1.1.2 初期特性

ソーラーシミュレーター（分光計器）光源からの疑似太陽光（AM1.5G, 100mW/cm²）照射下における J-V カーブを取得することによりエネルギー変換効率（PCE）を算出した。発電特性の測定結果（サンプル数 240 個）を表 1.1.1.1-1 に示す。変換効率は 4.15%で標準偏差は 0.37 ポイントであった。

表 1.1.1.1-1 順構成 P3HT:ICBA 素子(基準素子 B1)の発電特性のバラツキ

	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF [-]	PCE [%]
平均	8.78	0.843	0.560	4.15
標準偏差	0.29	0.024	0.038	0.37

1.1.1.1.3 耐光性評価（100 時間までの初期劣化）

基準素子 B1（順構成 P3HT:ICBA 素子）について、ソーラーシミュレーターを用いた連続光照射による耐光性試験を行った。照度を 1 sun（AM1.5G、100 mW/cm²）に調整した。基準素子の表面（光を入射する面）にカットオン波長（ λT ）が異なる光学フィルターを設置して、紫外線の影響を調べた。フィルターがない素子の耐光性と比較することによって、紫外線による劣化の影響を確認した。

図 1.1.1.1-2 に、光照射による PCE の経時変化を示す。紫外線の有無にかかわらず、試験開始から 10 時間以内に、PCE が大きく低下した。UV カットフィルターがない素子では、最終的に、PCE が初期の 40%以下まで低下した。

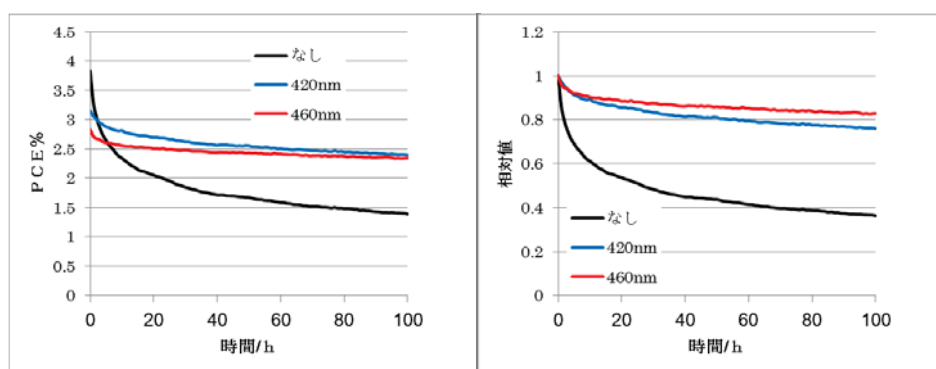


図 1.1.1.1-2 順構成 P3HT:ICBA 素子（基準素子 B1）の連続光照射（1sun）経時変化

光学フィルターを用いた素子（ $\lambda T < 420 \text{ nm}$ と $\lambda T < 460 \text{ nm}$ ）では、Jsc、Voc と FF の低下が抑制された。この結果は、紫外線が発電特性の低下を起こす要因であることを示している。

耐光性試験後、グローブボックス中で素子をホットプレート上に載せ 140℃で 15 分間加熱を行った結果、素子の回復が確認された。光学フィルターがない素子は、耐光性試験後 PCE が初期の 40%以下まで低下したが 140℃で 15 分間の加熱によって、PCE が初期の 85% 程度まで回復した。光学フィルターを用いた素子（ $\lambda T < 420 \text{ nm}$ と $\lambda T < 460 \text{ nm}$ ）では、90%以上まで回復し、大部分の劣化は可逆的であった。

1.1.1.1.4 発電効率の温度依存性

順構成 P3HT:ICBA 素子（基準素子 B1）の温度依存性について、恒温槽付きソーラーシ

ミュレーターを用いて測定した。恒温槽内の温度を調整し、素子の表面温度が一定になった条件で IV カーブ測定を行い、発電パラメーターの算出を行った。図 1.1.1.1-3 に測定結果を示す。変換効率は、60℃で最大値を示し、通常屋外で使用する際に素子が達する温度で良い発電特性を示すことが分かった。

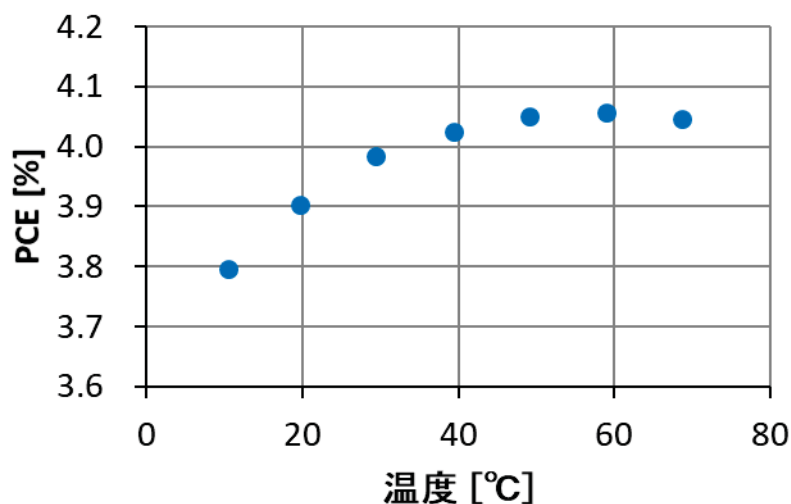


図 1.1.1.1-3 基準素子 B1 の変換効率の温度依存性

1.1.1.1.5 発電効率の照度依存性

順構成 P3HT:ICBA 素子（基準素子 B1）の照度依存は、分光計器製の多機能ソーラーシミュレーターを用いて測定した。装置内の光量を 0.001~1.2sun（照度調整 1）の間で設定した。0.01 よりも低い光量（照度調整 2）は ND10% フィルター（シグマ光機製、FNDU10）を使用した。図 1.1.1.1-4 に照度依存測定結果を示す。Voc の対数値は 0.001~0.2 sun の範囲で良い線形回帰を示した。また、変換効率は、1sun（照度換算で、約 10 万 lx 相当）よりも、0.01sun（照度換算で、約 1000 lx 程度）のほうが高くなった。

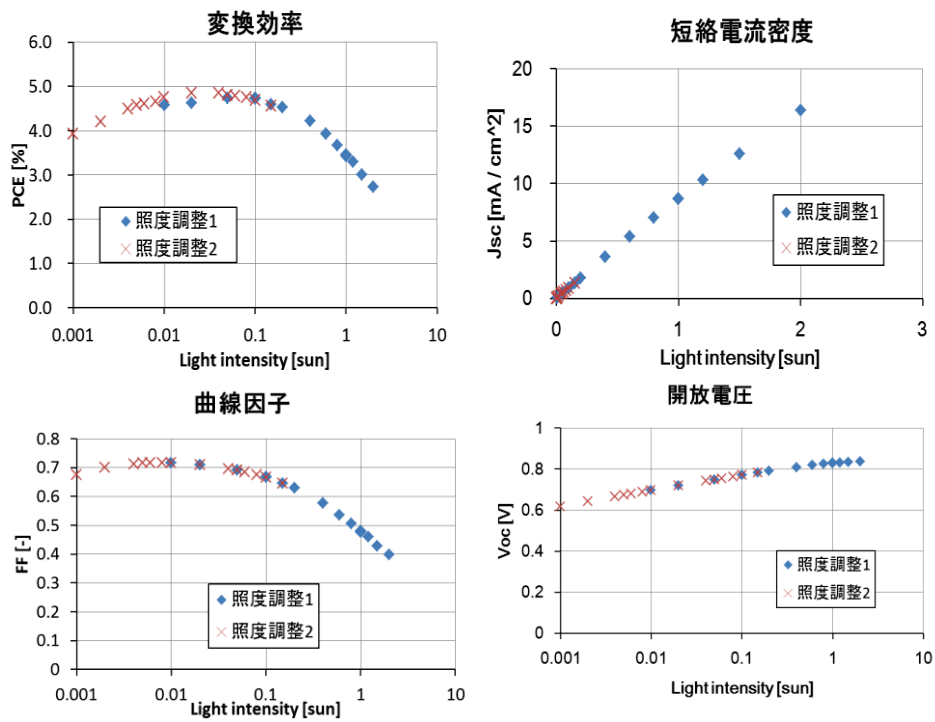


図 1.1.1.1-4 基準素子 B1 の発電特性の照度依存性

1.1.1.1.6 封止していない基準セルによる複合劣化評価

劣化要因の切り分けを行うため、封止しないセルを用いて光に加えて、酸素および水分の影響を評価した内容については、1.1.3.2.1に記載した。

1.1.1.2 基準素子 B2 の開発

基準素子 B2 として、理化学研究所（現 広島大学教授） 尾坂格氏開発の高配向性ドナー材料 PNTz4T を用いた順構成の素子を開発した。

1.1.1.2.1 素子構造と作製手順

図 1.1.1.2-1 に、素子構造の模式図を示す。

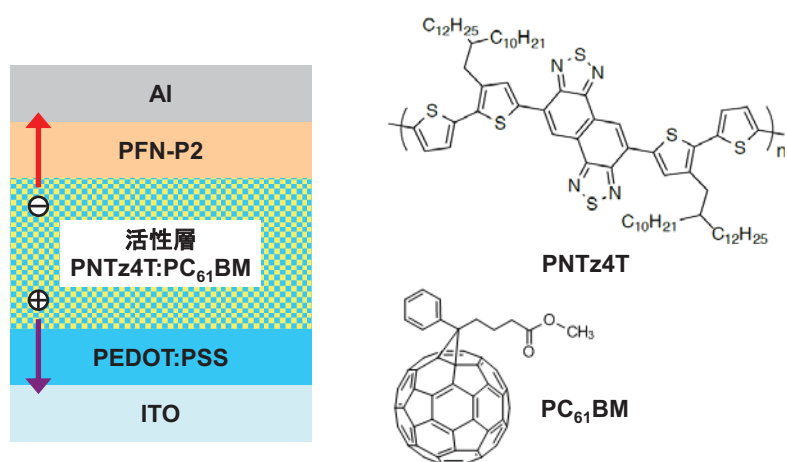


図 1.1.1.2-1 基準セル B2 のセル構成と発電材料の分子構造

作製手順は以下のとおりである。

<インクの調製>

下記の手順で、PNTz4T と PC61BM の混合液（インク）を調製した。

1. スクリュー管に、PNTz4T を入れた。
2. $p/n = 1/2$ となるように、PC61BM を入れた。
3. * p/n は、PNTz4T (p) と PC61BM (n) の重量比を表す。
4. PNTz4T の濃度が、0.4 wt% または 0.6 wt%（厚膜化）となるように、*o*-DCB を加えた。
5. 攪拌子を入れ、ふたを閉めた。
6. N₂ 置換で、スクリュー管をグローブボックスへ搬送した。
7. スクリュー管のふたを開け、内部を N₂ で 1 分間置換し、ふたを閉めた。
8. 140°C で加熱しながら、10 分間攪拌した。

<PFN 溶液の調製>

下記の手順で、PFN 溶液を調製した。

1. スクリュー管に、PFN-P2 を入れた。
2. 溶液の濃度が 0.1 wt% となるように、メタノールを加えた。
3. 攪拌子を入れ、ふたを閉めた。

4. 室温で、12 時間以上攪拌した。

<基板の O₂-plasma 処理>

基板 (glass/ITO) を 2 分間 O₂-plasma 処理した。圧力が 150 Pa になるように、O₂ の流量を調節した。

<PEDOT:PSS の成膜>

下記の手順で、PEDOT:PSS を成膜した。

1. シリンジで PEDOT:PSS を吸い取り、シリンジフィルターを装着した。
1. * Millipore のシリンジフィルター (Hydrophilic PVDF 0.45 μm) を使用。
2. O₂-plasma 処理した基板に、PEDOT:PSS をスピコートした。
3. 回転数を 3000 rpm、時間を 60 秒に設定した。
4. 2-Propanol を染み込ませた綿棒で、不要な部分を拭き取った。
5. 基板をホットプレートの上に置いて、140 °C で 10 分間加熱した。

<活性層の成膜>

下記の手順で、活性層を成膜した。

1. PEDOT:PSS を成膜した基板に、インクをスピコートした。
2. 回転数を 400 rpm、時間を 30 秒に設定した。
3. 活性層の膜厚を見積もるために、O₂-plasma 処理したガラス基板にも、
4. インクをスピコートした。
5. 基板をグローブボックスに移し、乾燥させた。
6. グローブボックスで、12 時間以上保管。

<PFN 溶液の塗布>

活性層の上に、大気中で PFN 溶液をスピコートした。回転数を 2000 rpm、時間を 30 秒に設定した。

<活性層の拭き取り>

クロロホルムを染み込ませた綿棒で、不要な部分を拭き取った。

<電極の形成>

グローブボックスから蒸着装置の蒸着室へ、基板を搬送した。次に、電極形成用のマスクを用いて、PFN 溶液をスピコートした活性層の上に、Al を 150 nm 蒸着した。同時に、配線抵抗を低減させるための補助電極も形成した。Al の蒸着レートは、10 Å/s 以上であった。蒸着中の蒸着室の圧力は、 1×10^{-4} Pa 未満であった。

<封止>

封止基板 (ガラスキャップ) の外周部に、紫外線硬化性エポキシ樹脂を塗布した。この封止基板と素子基板を貼り合わせ、封止材に紫外線を照射した。熱による劣化を防ぐた

め、紫外線照射後、素子基板をアニール処理しなかった。

【 補足 】 通常、封止材の接着性を向上させるために、紫外線照射後、素子基板を 80 °C で 1 時間アニール処理する。

1.1.1.2.2 初期特性

図 1.1.1.2-2 に、基準セル B2 の $J - V$ 特性と分光感度特性を示す。また、表 1.1.1.2-1 に、基準セル B2 の初期性能を示す。活性層を 350 nm よりも厚くすることによって、 J_{sc} が 4 mA/cm^2 増加し、 $\text{PCE} > 5\%$ の基準セルを作製することができた。

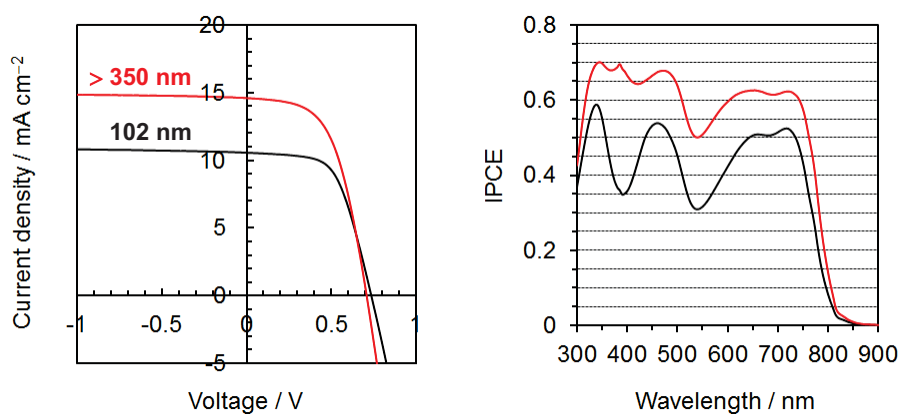


図 1.1.1.2-2 基準素子 B2 の J - V 特性と分光感度スペクトル

表 1.1.1.2-1 基準素子 B2 の初期発電特性

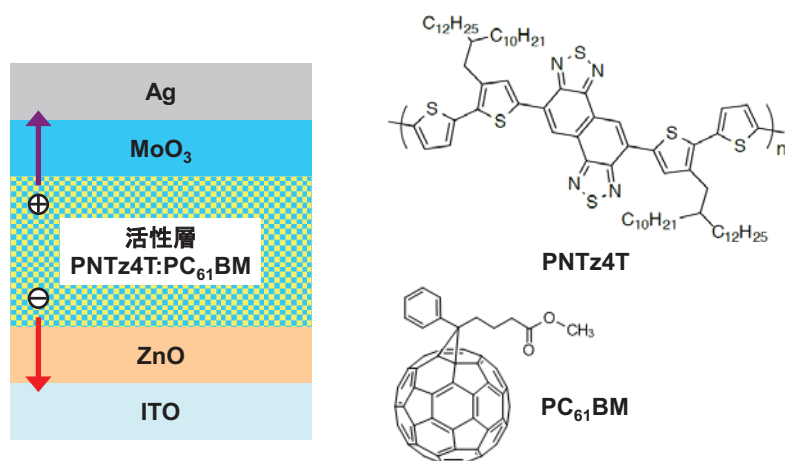
活性層の膜厚	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
102 nm	10.57	0.736	0.598	4.65
> 350 nm	14.60	0.708	0.559	5.78

1.1.1.3 基準素子 B3 の開発

基準素子 B3 として、理化学研究所（現 広島大学教授） 尾坂格氏開発の高配向性ドナー材料 PNTz4T を用いた逆構成の素子を開発した。基準素子 B2 と発電層の材料は同じであるが、電極間のホール輸送層と電子輸送層の順番が逆転している点異なる。

1.1.1.3.1 素子構造と作製手順

図 1.1.1.3-1 に、素子構造の模式図を示す。



作製手順は以下のとおりである。

<インクの調製>

下記の手順で、PNTz4T と PC61BM の混合液（インク）を調製した。

1. スクリュー管に、PNTz4T を入れた。
2. $p/n = 1/2$ となるように、PC61BM を入れた。
* p/n は、PNTz4T (p) と PC61BM (n) の重量比を表す。
3. PNTz4T の濃度が 0.4 wt% となるように、*o*-DCB を加えた。
4. 攪拌子を入れ、ふたを閉めた。
5. N_2 置換で、スクリュー管をグローブボックスへ搬送した。
6. スクリュー管のふたを開け、内部を N_2 で 1 分間置換し、ふたを閉めた。
7. 120 °C で加熱しながら、10 分間攪拌した。

<ZnO の分散液の調製>

下記の手順で、ZnO の分散液を調製した。

1. スクリュー管に、ZnO のエタノール分散液を入れた。
2. 分散液の濃度が 1.5 wt% となるように、エタノールを加えた。
3. 攪拌子を入れ、ふたを閉めた。
4. 室温で攪拌し、分散させた。

<ガラス基板の O₂-plasma 処理>

活性層の膜厚を見積もるために、ガラス基板を 2 分間 O₂-plasma 処理した。圧力が 150 Pa になるように、O₂ の流量を調節した。

<ZnO の成膜>

下記の手順で、ZnO を成膜した。

1. 基板に、ZnO の分散液をスピコートした。
回転数を 5000 rpm、時間を 60 秒に設定した。
2. 2-Propanol を染み込ませた綿棒で、不要な部分を拭き取った。
3. 基板をホットプレートの上に置いて、200 °C で 10 分間加熱した。

<活性層の成膜>

下記の手順で、活性層を成膜した。

1. ZnO を成膜した基板に、インクをスピコートした。
回転数を 400 rpm、時間を 30 秒に設定した。
2. 活性層の膜厚を見積もるために、O₂-plasma 処理したガラス基板にも、インクをスピコートした。
3. 基板をグローブボックスに移し、乾燥させた。
*グローブボックスで、12 時間以上保管。

<活性層の拭き取り>

クロロホルムを染み込ませた綿棒で、不要な部分を拭き取った。

<バッファ層の形成>

グローブボックスから蒸着装置の蒸着室へ、基板を搬送した。

次に、バッファ層形成用のマスクを用いて、活性層の上に MoO₃ を 20 nm 蒸着し、バッファ層を形成した。MoO₃ の蒸着レートは、0.2 Å/s であった。蒸着中の蒸着室の圧力は、1 × 10⁻⁴ Pa 未満であった。

<電極の形成>

電極形成用のマスクを用いて、MoO₃ 層の上に Ag を 100 nm 蒸着した。同時に、配線抵抗を低減させるための補助電極も形成した。蒸着中の蒸着室の圧力は、1 × 10⁻⁴ Pa 未満であった。蒸着中、Ag の蒸着レートを 0.5~1 Å/s の範囲で調節した。

<封止>

封止基板（ガラスキャップ）の外周部に、紫外線硬化性エポキシ樹脂を塗布した。この封止基板と素子基板を貼り合わせ、封止材に紫外線を照射した。熱による劣化を防ぐため、紫外線照射後、素子基板をアニール処理しなかった。

【補足】通常、封止材の接着性を向上させるために、紫外線照射後、素子基板を 80 °C で 1 時間アニール処理する。

1.1.1.3.2 初期特性（発電効率、外部量子効率）

図 1.1.1.3-2 に、基準素子 B3 の J - V 特性と分光感度特性を示す。また、表 1.1.1.3-1 に、基準素子 B3 の初期性能を示す。基準セル B2 と比較して、FF が高いため、PCE > 7 % の基準素子を作製することができた。

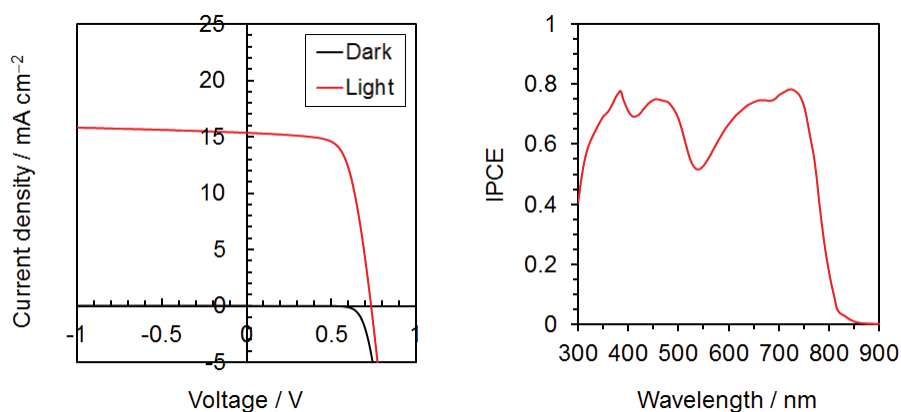


図 1.1.1.3-2 基準素子 B3 の J-V 特性と分光感度スペクトル

表 1.1.1.3-1 基準素子 B3 の初期特性

$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %	活性層の膜厚
15.36	0.735	0.680	7.67 (7.55 ± 0.12)	183 nm

1.1.1.3.3 耐熱性評価

基準セル B3 を暗所で 94 時間保管した。その結果、図 1.1.1.3-3 および表 1.1.1.3-2 に示すように、室温でも J_{sc} が低下し、セルの耐熱性が低いことが分かった。また、封止材の接着性を向上させるため、素子基板をアニール処理（80 °C、1 時間）した。その結果、 J_{sc} だけでなく、FF も低下した。

耐熱性を低くする要因が、 MoO_3 層であると仮定して、 MoO_3 の蒸着前後で、アニール処理（80°C、10 分）の影響を比較した。表 1.1.1.3-3 および図 1.1.1.3-4 に示すように、 MoO_3 の蒸着前後にかかわらず、アニール処理によって J_{sc} が低下した。特に、 MoO_3 の蒸着後のアニール処理によって、 J_{sc} が大幅に低下することが分かった。このように、基準セル B3 では、活性層と MoO_3 層の界面が、セルの耐熱性と密接に関係していた。

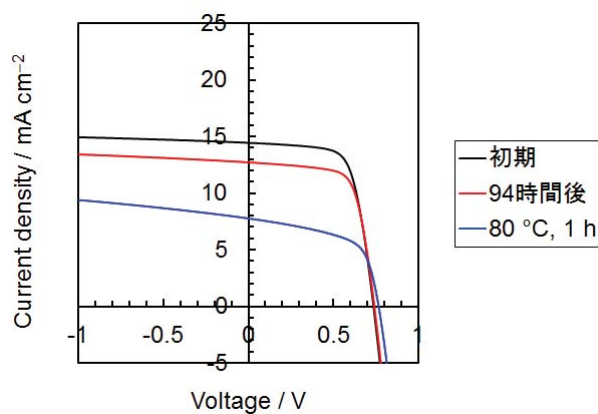


図 1.1.1.3-3 基準セル B3 の耐熱性

表 1.1.1.3-2 室温（94 時間）での劣化と加熱（80 °C）による劣化.

	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
初期	14.44	0.736	0.689	7.32 (1.00)
94時間後	12.72	0.741	0.699	6.58 (0.90)
80 °C, 1 h	7.76	0.766	0.586	3.48 (0.48)

表 1.1.1.3-3 MoO₃ 蒸着前後のアニール処理の影響.

	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
アニールなし	13.09	0.726	0.660	6.27
蒸着前(80 °C, 10 min)	12.09	0.745	0.622	5.61
蒸着後(80 °C, 10 min)	5.63	0.729	0.587	2.41

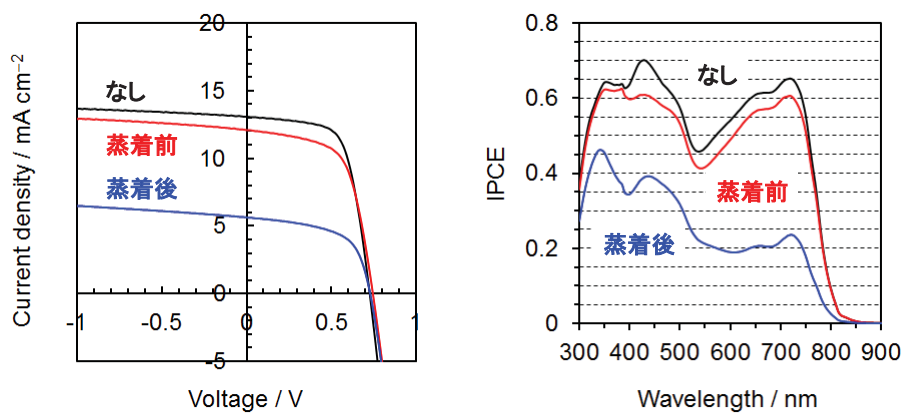


図 1.1.1.3-4 MoO₃ 蒸着前後のアニール処理の影響

1.1.1.3.4 耐熱性の改善

耐熱性の向上を期待して、活性層と MoO₃ 層の間に、PEDOT:PSS を挿入した。その結果、図 1.1.1.3-5 に示すように、室温での劣化を抑制することができた。さらに、80 °Cでの耐熱性も向上し、PCE > 5%の基準素子を作製することができた（表 1.1.1.3-4）。このように、活性層と MoO₃ の接触を避ければ、耐熱性が向上することが分かった。また、バッファ層そのものを MoO₃ から変更すれば、耐熱性が向上する可能性もある。

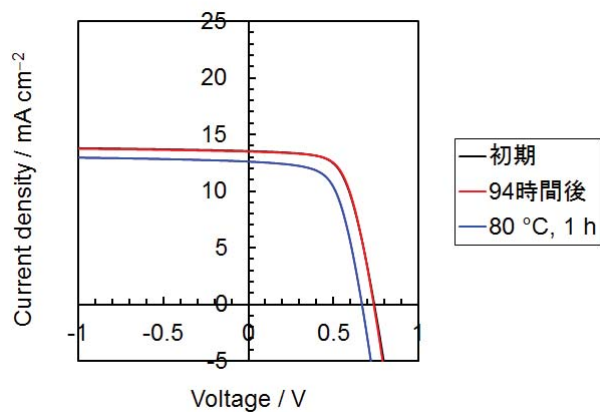


図 1.1.1.3-5 PEDOT:PSS の挿入による耐熱性の改善

表 1.1.1.3-4 PEDOT:PSS の挿入による耐熱性の向上

	$J_{sc} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{oc} / V	FF	PCE / %
初期	13.53	0.740	0.632	6.33 (1.00)
80 °C, 1 h	12.60	0.668	0.619	5.21 (0.82)

1.1.1.4 基準素子 B4 の開発（研究開発項目 1-(2) 山形大学）

1.1.1.4.1 研究背景：低分子系材料を用いた有機薄膜太陽電池実験研究の利点

有機薄膜太陽電池に用いられる材料は、低分子系と高分子系の 2 種類に大別される。低分子系材料は高分子系材料とは異なり、分子構造と分子量が一つに規定されるため、ロット間の個体差を最小限にでき、また材料の精製方法が複数存在し手法が確立されているため、高純度な材料を容易に得ることができる等の利点を有している。そのため材料の低コスト化にも有利である。

低分子系材料では、ホール輸送材料や電子輸送材料等、多数のシリーズ化された材料が知られており、真空蒸着の方法を利用すれば多層積層構造を容易に形成することも特長である。最適と考えられる素子構造に対して、実験上、各種の条件を振って検討が可能であり、基礎的な観点からも必要な情報獲得が容易である。既に商品化されている有機 EL でも、低分子系材料を利用した多層積層構造作製技術が、高効率化・長寿命化の点で先行したため、現行製品で広く使用されていることも参考になる。

低分子系材料を用いた有機薄膜太陽電池の実験研究を行う利点は以下の通りである。

- (1) 多種多様な有機半導体材料の利用。過去の知見を活かし評価できる。
- (2) 材料合成や精製が比較的容易。材料の低コスト化にも有利。
- (3) 多層積層構造が形成可能。高効率素子を設計する上での自由度が上がる。

近年、高分子系材料を用いた有機薄膜太陽電池で高い変換効率が報告されているが、基礎的な検討や改良部分の発見を行うためにも、モデルケースとなるような低分子系材料を用いた有機薄膜太陽電池の研究は有効だと思われる。

1.1.1.4.2 本研究で選択した低分子材料および素子構造

有機薄膜太陽電池用の低分子系ドナー材料としては各種報告がある。例えば①本分野の研究の端緒となった銅フタロシアニン(CuPc) [1]、②ジベンゾペリフランテン(DBP) [2]、③オリゴチオフェン誘導体[3]、④チオフェン-ベンゾチアダイアゾール誘導体[4]、⑤スクアリリウム誘導体(SQ) [5] 等の材料である。一方、アクセプター材料としては C60、C70、PC60BM、PC70BM 等のフラーレン系材料が標準的に用いられている。

我々は各種低分子材料を用いた有機薄膜太陽電池の作製・評価を進めた結果、比較的高い変換効率を安定的に実現できる材料として、安定な分子骨格を有する低分子系材料；ジベンゾペリフランテン tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP)を選び、より詳細な検討を行った。

素子構造としては、ガラス基板上で、(a) p/n 単純積層構造での検証、(b) p:n 混合による活性層を設けた BHJ 構造、(c) キャリア輸送層で BHJ 活性層を挟んだ p-i-n 構造、(d) 導電性バッファ層を用いて作製した m-i-n 構造等を作製し、詳細な評価を行った。

1.1.1.4.3 実験目的及び実験概要

真空蒸着等の方法により、多層積層構造など膜厚構成がよく制御され、再現性の高いセル作製方法が構築可能な低分子材料で、変換効率 5%以上を安定的に得ることができる材料、セル構造、素子作製手法を確立することを目標に実験を行った。

以下、実験内容及び実験結果の詳細について記す。

1.1.1.4.4 実験方法

以下の方法で有機薄膜太陽電池素子を作製した。3 mm 幅ストライプのインジウム錫酸化物 (ITO) による透明電極パターンが形成された ITO/ガラス基板 (シート抵抗 $15 \Omega/\square$ 、Lumtec 製) を、洗剤、純水、有機溶剤でそれぞれ超音波洗浄し乾燥した後、UV-オゾン洗浄装置により表面を処理した。洗浄した ITO/ガラス基板を真空蒸着装置にセットし、 10^{-4} Pa 台の高真空まで引いた後、抵抗加熱方式での真空蒸着を行った。

p/n 積層型素子のセル構造例は、[ITO / MoO_3 (5 nm) / DBP (15 nm) / C70 (40 nm) / BCP (8 nm) / Al (100 nm)] である。これは ITO 電極側が陽極となる、いわゆる順構成のセル構造である。他の構造 (BHJ、p-i-n、m-i-n) については各実験結果の部分に詳細なセル構造を記載する。

また MoO_3 、DBP、C70、BCP は有機膜用メタルマスク、Al は 3 mm 幅ストライプの電極用メタルマスクを通して蒸着した。材料のうち、DBP、C70、BCP は昇華精製品もしくは購入材料を自家昇華精製して用いた。

得られたセルは、掘り込み部分のあるガラスキャップと UV 硬化樹脂を用い、窒素パージ型グローブボックス中で封止し、素子化した。その後、外部に取り出し、CEP-2000 分光感度測定装置 (分光計器) を用いて太陽電池特性 (電流密度-電圧特性 (J-V 特性) 及び分光感度特性) の測定を行った。

1.1.1.4.5 ジベンゾペリフランテン(DBP)を用いた p/n 積層型素子

上記の作製方法を用いて素子 (図 1.1.1.4-1) を作製し評価した結果、短絡電流(J_{sc}): 5.81 mA/cm^2 、開放電圧(V_{oc}): 0.90 V、フィルファクター(FF): 0.72、変換効率(PCE): 3.76%の特性が得られた (表 1.1.1.4-1)。既に報告のある例 (DBP を用いた p/n 積層型素子で PCE: 3.6%) [2]とは若干の素子構成の違いはあるものの、変換効率の点では再現した。単純積層型の素子は、共蒸着のプロセスを含まないため、セル構造を正確に再現することができる。なお、DBP は比較的深い HOMO 準位(- 5.5 eV)を有するため V_{oc} が 0.9 V 程度と高く、FF は 0.7 以上、有機薄膜太陽電池として優れた J-V カーブを示した。DBP 膜厚は 15 nm と非常に薄いところに最適値があり、励起子拡散距離の短さが特性向上を図る上での制限となっていることが考察された。

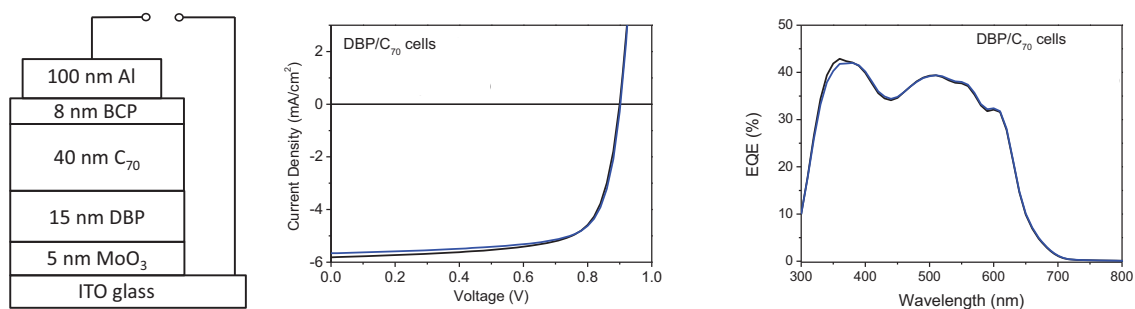


図 1.1.1.4-1 DBP を用いた p/n 積層型素子のセル構造、J-V 特性及び分光感度特性

表 1.1.1.4-1 DBP を用いた p/n 積層型素子の素子特性

Device	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)
p/n type	5.81	0.90	0.72	3.76	10.1	3871

1.1.1.4.6 DBP を用いた p-i-n, BHJ, m-i-n 型素子

p/n 単純積層型での課題を踏まえ、素子特性を向上させる目的で、共蒸着法を用いた p:n 混合による p-i-n, BHJ 及び m-i-n 型素子を作製し評価を行った。

【セル構造】

p-i-n: [ITO/DBP (10 nm)/DBP:C70 (1:x, 30 nm)/C70 (30 nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm)]

BHJ: [ITO/MoO3 (5 nm)/DBP:C70 (1:9, 60 nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm)]

m-i-n: [ITO/PEDOT:PSS(30 nm)/DBP:C70(1:9, 60 nm)/C70 (10 nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm)]

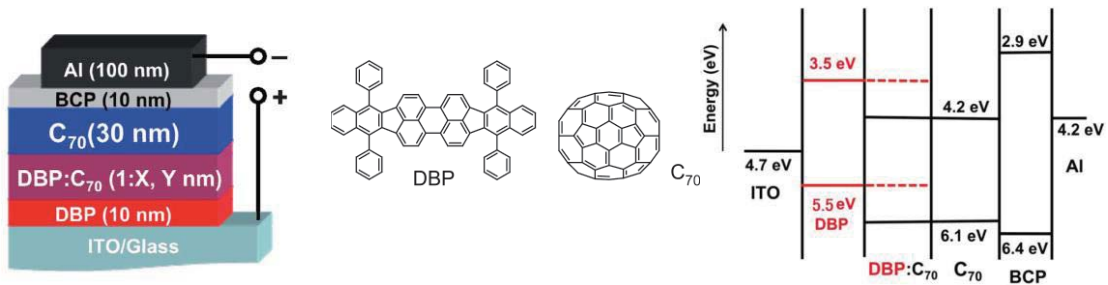


図 1.1.1.4-2 DBP を用いた p-i-n 型素子のセル構造、材料及びエネルギーダイアグラム

まず p-i-n 構造 (図 1.1.1.4-2) において、DBP と C70 の混合比 (重量比) について検討したところ、図 1.1.1.4-3 及び表 1.1.1.4-2 に示した通り、DBP:C70 が 1:2~1:8 のフラーレンリッチの範囲で、細かな混合比の差によらず、4.7%以上の変換効率が得られることが分かった[6]。

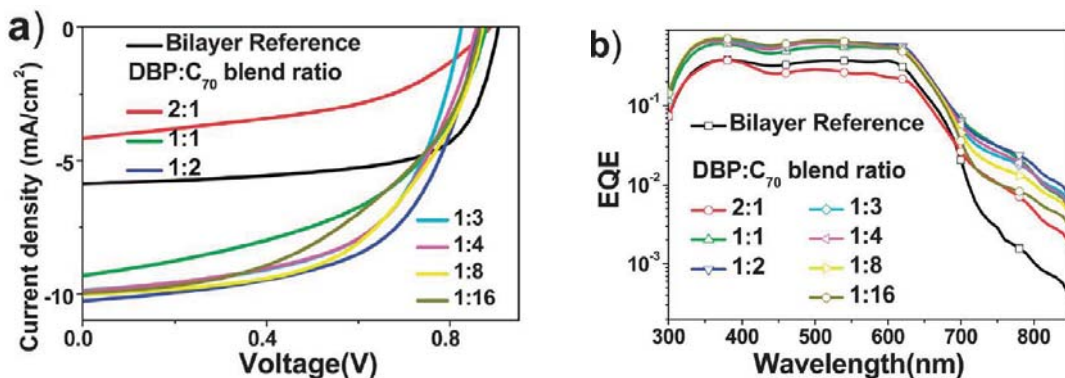


図 1.1.1.4-3 DBP:C70 の混合比 (重量比) を変えた p-i-n 素子の J-V 特性及び分光感度特性

表 1.1.1.4-2 DBP:C₇₀ の混合比 (weight ratio) を変えた p-i-n 素子の素子特性

Ratios	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE%
2:1	4.17	0.89	0.47	1.73
1:1	9.31	0.88	0.50	4.08
1:2	10.26	0.86	0.59	5.19
1:3	9.87	0.83	0.59	4.78
1:4	9.89	0.86	0.56	4.78
1:8	10.02	0.87	0.56	4.85
1:16	9.97	0.87	0.49	4.20

さらなる特性改善を求めて、陽極バッファ層に PEDOT:PSS を用いた m-i-n 型素子について検討した。低分子系では通常 MoO₃ を陽極バッファ層に用いるが[7]、今回の比較実験において PEDOT:PSS 層を用いることで変換効率の向上が図れることが分かった (図 1.1.1.4-4)。

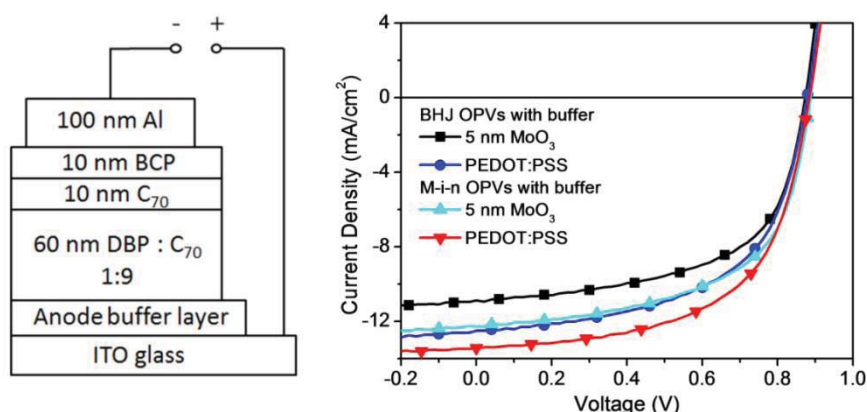


図 1.1.1.4-4 DBP を用いた m-i-n 型素子のセル構造及び、BHJ と m-i-n 型素子の J-V 特性

表 1.1.1.4-3 DBP を用いた BHJ 及び m-i-n 型素子の素子特性

Structure	Anode buffer layer	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
BHJ	5 nm MoO ₃	10.88	0.87	0.59	5.65
	PEDOT:PSS	12.50	0.88	0.57	6.26
M-i-n	5 nm MoO ₃	12.28	0.89	0.58	6.38
	PEDOT:PSS	13.43	0.88	0.59	7.04

DBP 界面に付与する層の違いによる蛍光スペクトルの分析を行ったところ、MoO₃ を用いた界面では励起子失活が起こっており、一方 PEDOT:PSS 層を用いた界面では励起子の失活が少なく、これが要因の一つと考えられた[8]。即ち、界面に用いる層によって引き出

せる電流値が向上し素子特性を改善できる可能性があることが示された。

本実験により、低分子材料 DBP をドナー、フラーレン C70 をアクセプターとして用いた有機薄膜太陽電池において、バッファー層及び積層構造の検討、活性層の作製方法（共蒸着）等の最適化を進めた結果、7%を超える変換効率を実現した（表 1.1.1.4-3）。

[セル構造] ITO/PEDOT:PSS (30 nm)/DBP:C70 (1:9, 60 nm)/C70 (10 nm)/BCP (10 nm)/Al (100 nm)、真空蒸着プロセスで作製（DBP:C70 層は共蒸着）

[素子特性] $J_{sc} = 13.43 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.88 \text{ V}$, $FF = 0.59$, $PCE = 7.04\%$

また、陽極界面に用いる材料の選択により励起子失活が抑えられ、高い変換効率を実現可能であることを明らかにした。

参考文献

- [1] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 48 (1986) 183.
- [2] D. Fujishima et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93 (2009) 1029.
- [3] Y. S. Liu et al., Adv. Energy Mater., 1 (2011) 771.
- [4] T. S. Poll et al., Adv. Mater., 24 (2012) 3646.
- [5] S. Y. Wang et al., Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 233304.
- [6] Z. Q. Wang et al., Energy Environ. Sci., 6 (2013) 249.
- [7] Y.-Q. Zheng, et al. Appl. Phys. Lett., 102 (2013) 143304.
- [8] T. Zhuang, T. Sano, J. Kido, Org. Electron., 26 (2015) 415.

1.1.1.5 基準素子 B5 の開発

基準素子 B5 として、東レ株式会社製ドナー材料 TR-SCP197 を用いた逆構成素子を開発した。開発したバルクヘテロ接合型基準素子の中では、最も変換効率が高く、耐久性も高い素子である。この素子をベースに、フレキシブル基板上の基準素子 FB5 を作製した（1.1.4.2 参照）。また、寿命予測に関する評価技術開発の検討も基準素子 B5 を用いて行った（1.2.1 参照）。

1.1.1.5.1 素子構造と作製手順

素子構造を図 1.1.1.5-1 に示す。

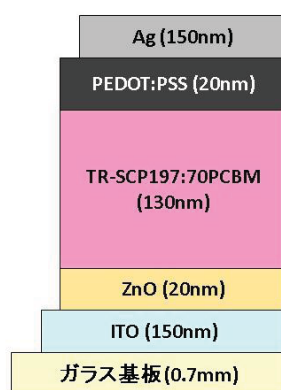


図 1.1.1.5-1 基準素子 B5 の断面模式図

作製手順は以下のとおりである。

まず、ITO ガラス基板に酸素プラズマ表面処理を行い基板表面の清浄化、親水化を行った。次に酸化亜鉛層を形成した。酢酸亜鉛二水和物をエタノールと水 1vol%、エタノールアミン 1vol%混合液に溶解し、その溶液を ITO ガラス基板上に塗布し、スピコート（2,000rpm, 60 秒）した。乾燥、焼成のため、大気中のホットプレート上で 100°C, 30 分間加熱を行った。乾燥処理後に基板をグローブボックス中に移した。

発電層溶液は、順構造素子と同様に調整した。発電層の成膜はスピコート（800rpm, 30sec）により行い、真空下で乾燥し、その後必要に応じてホットプレートで 80°C 10 分間加熱した。

その後、正孔輸送層として発電層成膜後に PEDOT:PSS 水溶液の 10vol% IPA 希釈溶液を発電層上に塗布しスピコート（1,000rpm, 30 秒）した。乾燥のため、ホットプレートで 80°C 10 分間加熱した後、裏面金属電極として Ag を蒸着レート 1 Å/sec で積層膜厚 150nm となるように蒸着した。

Ag 蒸着後に、グローブボックス中でアニール処理を行った。試料をホットプレート上に載せて 100°C で 30 分間加熱した。

その後、必要に応じて封止作業を行った。封止用ガラスの中央部にシート乾燥剤を貼り、封止用ガラスの淵に 1mm 程度の封止樹脂を塗布したものをガラス基板基準素子と貼り付けた。素子部分を遮光し、接着部に UV 光（波長:365nm, 光量:60kJ/m², 照度:100mW/cm²）を

照射し、UV 硬化させた。UV 硬化後グローブボックス中で試料をホットプレート上に載せて 80℃で 60 分間加熱硬化させた。

1.1.1.5.2 初期特性

基準素子 B5 の初期発電効率とそのバラツキについて検討した。165 サンプル・12 バッチの発電特性測定結果と変換効率のヒストグラムをそれぞれ表 1.1.1.5-1、図 1.1.1-13 に示す。これまで検討してきた順構成素子、逆構成素子(WO3)と比較し、JSC と VOC が向上しており、FF は低下しているものの、結果的に PCE が向上している。比較的各パラメーターともにバラツキが小さく、安定的な素子作製が可能であった。また、リークして測定できなかったサンプル数は 7/172 で、不良率 4.1%であった。

表 1.1.1.5-1 基準素子 B5 の発電特性

	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF [-]	PCE [%]
平均	16.97	0.79	0.625	8.41
標準偏差	0.287	0.007	0.010	0.15

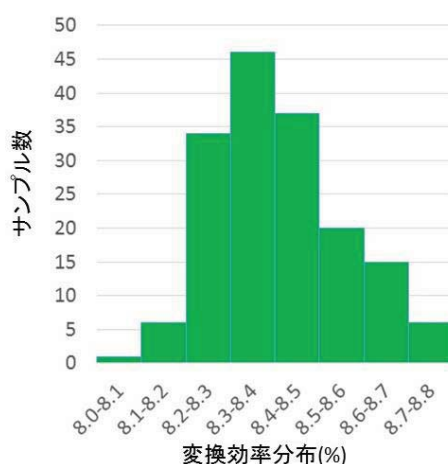


図 1.1.1.5-1 基準素子 B5 の初期変換効率分布のヒストグラム

1.1.1.5.3 耐光性評価

UV 波長をキング製作所製 UV カットフィルム A. 380nm 以下カットと B. 400nm 以下カットの 2 種類を用いて遮光し、基準素子 B5 の耐光性評価を行った。ソーラーシミュレーター光源からの疑似太陽光 (AM1.5G, 100mW/cm²) を連続照射し、I-V カーブ取得は一定時間ごとに連続照射を中断し、常温に戻した上で行った。連続光照射時は送風による空冷を行い、素子温度が約 40℃程度となるようにした。その結果を図 1.1.1.5-2 に示す。

380nm 以下をカットした素子(以下 B5_380)は初期 100 時間で 10%程度変換効率が落ちた後、ゆっくりと連続的に低下、4200 時間超で変換効率保持率 78%となった。一方で、400nm 以下をカットした素子(以下 B5_400)では初期 100 時間で 20%程度変換効率が落ちるものの、

その後数百時間徐々に回復、その後は緩やかに低下し、1000 時間で B5_380 を逆転、3800 時間で 84%であったが、4000 時間を超えると急に特性低下した。その要因は UV カットフィルムが黄変したことによる透過光量の低下であり、フィルムを貼り直すことで従来の傾向に乗る特性を示すことを確認した。

これらの結果から、UV カットした太陽光に対する B5 素子の耐光性は比較的高く、特に B5_400 は初期変動を除くと 4000 時間を超過しても 90%以上を保持している。現行の UV フィルムでは素子劣化より早く劣化してしまうため、素子と UV フィルムを一体で使用する場合は UV カットフィルム自体の選定が必要であることが分かった。

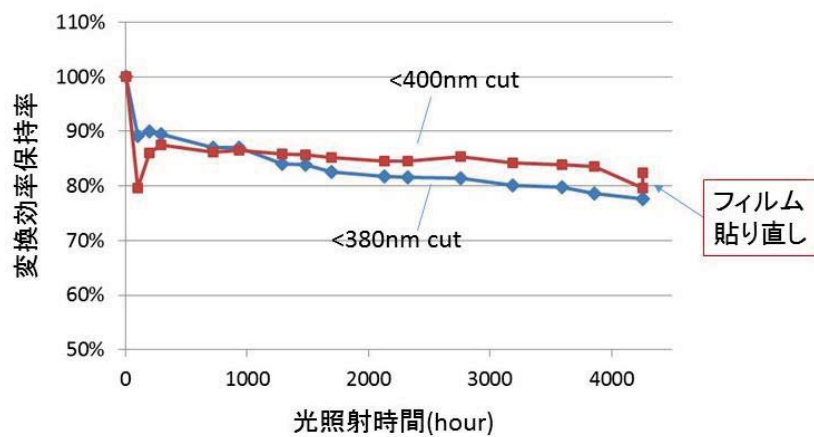


図 1.1.1.5-2 基準素子 B5 の耐光性評価

1.1.1.5.4 発電効率の温度依存性

基準素子 B5 の温度依存性について、恒温槽付きソーラーシミュレーターを用いて測定した。恒温槽内の温度を調整し、素子の表面温度が一定になった条件で IV カーブ測定を行い、発電パラメーターの算出を行った。図 1.1.1.5-3 に測定結果を示す。変換効率は、基準素子 B1 とは異なり、室温付近の 20°C で最大値を示した。

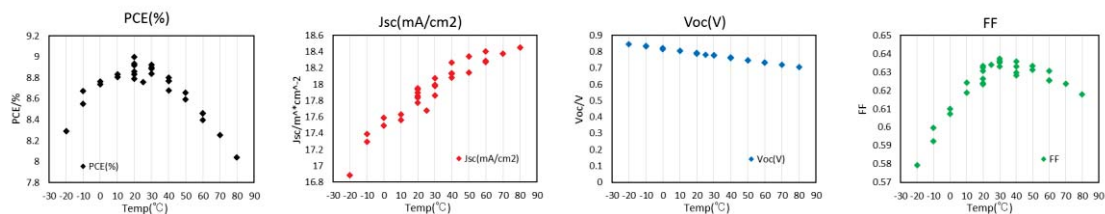


図 1.1.1.5-3 基準素子 B5 の発電特性の温度依存性

1.1.1.5.5 発電効率の照度依存性

基準素子 B5 の照度依存性を、分光計器製の多機能ソーラーシミュレーターを用いて測定した。装置内の光量を 0.001~1.2sun（照度調整 1）の間で設定した。0.01 よりも低い光量（照度調整 2）は ND10% フィルター（シグマ光機製、FNDU10）を使用した。図 1.1.1.5-4 に照度依存測定結果を示す。Voc の対数値は 0.001~0.3 sun の範囲で良い線形回帰を示した。また、変換効率は 1sun（照度換算で、約 10 万 lx 相当）から 0.1sun（照度換算で、約 10000 lx 程度）の範囲で高い効率を示した。

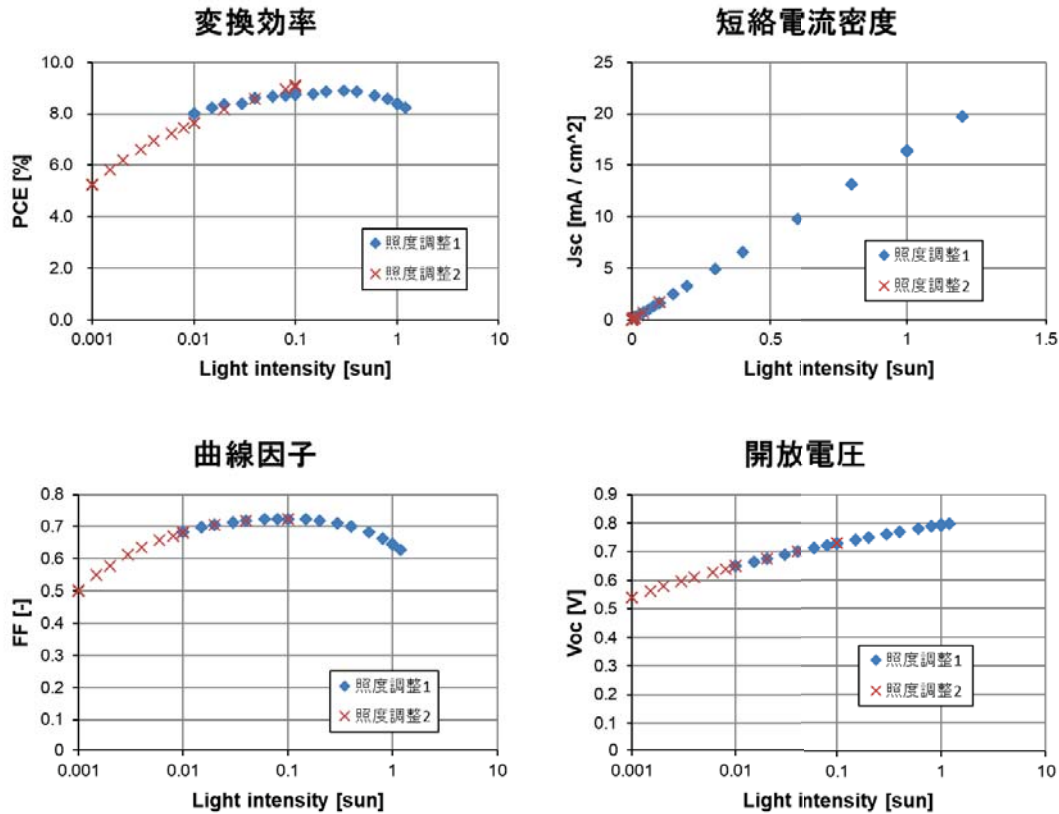


図 1.1.1.5-4 基準素子 B5 の発電特性の温度依存性

1.1.1.5.6 封止していない基準セルによる複合劣化評価

劣化要因の切り分けを行うため、封止しないセルを用いて光に加えて、酸素および水分の影響を評価した内容については、1.1.3.2.1 に記載した。

1.1.1.6 基準素子 B6 の開発

基準素子 B6 として、三菱ケミカル製ドナー材料 M1 を用いた逆構成素子を開発した。M1 は近赤外領域まで感度を持ち、かつアクセプター材料 PCBM と合わせて高い Voc を示すドナー材料である。

1.1.1.6.1 素子構造と作製手順

素子構造を図 1.1.1.6-1 に示す。

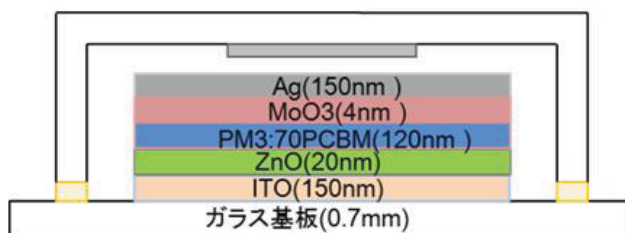


図 1.1.1.6-1 素子素子 B6 の断面模式図

作製手順は以下の通りである。

- ① パターニングされた ITO 基板をプラズマ洗浄装置にて O_2 プラズマ洗浄 (O_2 :150kPa) を 5 分間行う。
- ② 酢酸亜鉛 2 水和物 20g/l 溶液 (溶媒…エタノール:水:エタノールアミン=100:1:1) を調整し、ITO 基板に 3000rpm、30sec でスピコートする。
- ③ 不要な引き出し電極部について酢酸亜鉛をエタノール、または、アセトンを染み込ませたウエスで拭き取った後、 $100^\circ C$ 、30min ホットプレートで加熱し、ZnO 層を形成する (大気中)。
- ④ 基板をグローブボックスの中に入れて、M1+70PCBM (重量比 1:2) のクロロベンゼン+DIO 混合溶液 (体積比 98:2 全溶質濃度 21g/l) を 800rpm、40sec (slope 1sec) で ZnO 層上にスピコートし、発電層を形成する。
- ⑤ 不要な引き出し電極部について発電層をエタノールが染み込こんだ綿棒で拭き取った後、真空チャンバー中で真空乾燥する。
- ⑥ グローブボックスに戻し、 $80^\circ C$ 、10min ホットプレートで加熱する。
- ⑦ 真空蒸着チャンバーに入れ、 $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ で MoO_3 を 4nm 蒸着する。
- ⑧ $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ で Ag 電極を 150nm 蒸着する。
- ⑨ サンプルをグローブボックスに戻し、 $100^\circ C$ 、30 分ホットプレートで加熱する。
- ⑩ 封止用ガラスの中央部にシート乾燥剤を貼り、封止用ガラスの淵に 1mm 程度の封止樹脂を塗布したものをガラス基板基準素子と貼り付ける。
- ⑪ 素子部分を遮光し、接着部に紫外線 (波長:365nm, 光量:60kJ/m², 照度:100mW/cm²) を照射し、紫外線硬化させる。
- ⑫ 紫外線硬化後グローブボックス中で試料をホットプレート上に載せて $80^\circ C$ で 60

分間加熱硬化させた。

1.1.1.6.2 初期特性

ソーラーシミュレーター（キセノンランプ 1 灯式）光源からの疑似太陽光（AM1.5G, 100 mW/cm²）照射下における J-V カーブ取得により発電特性を評価した。発電特性の測定結果（15 素子・4 バッチ）を表 1.1.1.6-1 に、に示す。PCE は 6.7% で、Jsc、PCE の特性パラメーターで若干バラツキが見られるが、安定的に素子を作製できた。分光感度スペクトルをを図 1.1.1.6-2 に示す。波長 800nm まで高い感度を持っていることが分かった。

表 1.1.1.6-1 基準素子 B6 の発電特性

	Jsc[mA/cm ²]	Voc[V]	FF	PCE[%]
平均	13.95	0.79	0.61	6.73
標準偏差	0.77	0.008	0.015	0.37

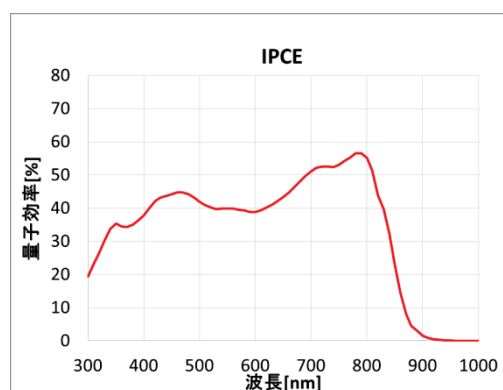


図 1.1.1.6-2 基準素子 B6 の分光感度 IPCE

1.1.1.6.3 耐光性評価

作製した基準素子 B6 について UV カットフィルム（380 nm 以下カット）を用いて UV 領域の光をカットしたものとカットしないものの 2 条件で耐光性試験を行った。ソーラーシミュレーター（セリック社製）光源からの疑似太陽光（AM1.5G, 100 mW/cm²）を 500 時間連続照射し、一定時間毎に J-V 特性の測定を行った。J-V 測定時以外は開放回路とした。連続光照射時は恒温槽で試験素子表面の温度が 50℃ となるようにした。

耐光性試験の結果を図 1.1.1.6-3 に示す。基準素子 B5 と同様に UV 領域光のカットにより耐光性が向上することが確認された。但し、UV 領域光をカットしても 500 時間で PCE が約 57% 低下した。

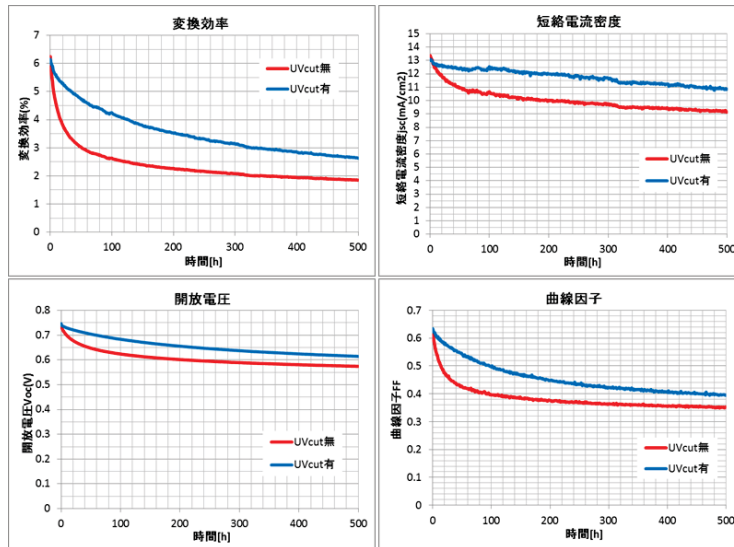


図 1.1.1.6-3 基準素子 B6 の耐光性評価

1.1.1.7 基準素子 B7 の開発

基準素子 B7 として、三菱ケミカル製ドナー材料 M1 を用いた半透明の逆構成素子を開発した。M1 は近赤外領域まで感度を持ち、かつアクセプター材料 PCBM と組合わせて高い Voc を示すドナー材料である。建築物や移動体の窓や太陽光型植物工場などの用途を想定し、通常は裏面電極に厚い金属 (Ag や Al など) を用いるために素子は光透過性を持たないが、裏面電極に 20nm 以下の極薄膜金属を用いることで可視領域に透過性を持たせた基準素子である。

1.1.1.7.1 素子構造と作製手順

素子構造を図 1.1.1.7-1 に示す。

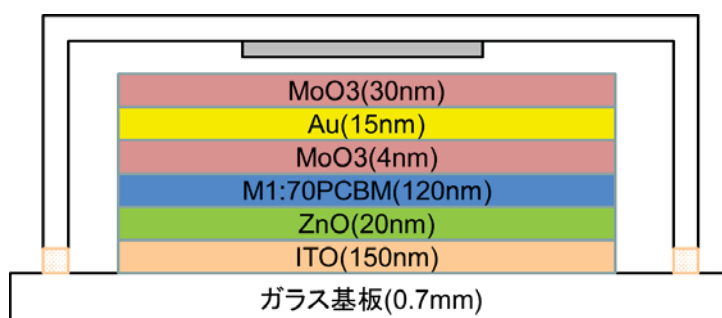


図 1.1.1.7-1 基準素子 B7 の断面模式図

作製手順は以下の通りである。

- ① パターニングされた ITO 基板をプラズマ洗浄装置にて O_2 プラズマ洗浄 (O_2 :150kPa) を 5 分間行う。
- ② 酢酸亜鉛 2 水和物 20g/l 溶液 (溶媒…エタノール:水:エタノールアミン=100:1:1) を調整し、ITO 基板に 3000rpm、30sec でスピコートする。
- ③ 不要な引き出し電極部について酢酸亜鉛をエタノール、または、アセトンを染み込ませたウエスで拭き取った後、 $100^{\circ}C$ 、30min ホットプレートで加熱し、ZnO 層を形成する (大気中)。
- ④ 基板をグローブボックスの中に入れて、M1+70PCBM (重量比 1:2) のクロロベンゼン+DIO 混合溶液 (体積比 98:2 全溶質濃度 21g/l) を 800rpm、40sec (slope 1sec) で ZnO 層上にスピコートし、発電層を形成する。
- ⑤ 不要な引き出し電極部について発電層をエタノールが染み込こんだ綿棒で拭き取った後、真空チャンバー中で真空乾燥する。
- ⑥ グローブボックスに戻し、 $80^{\circ}C$ 、10min ホットプレートで加熱する。
- ⑦ 真空蒸着チャンバーに入れ、 $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ で MoO_3 を 4nm 蒸着する。
- ⑧ $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$ で Au 電極を 15nm 蒸着する。
- ⑨ さらに $0.2 \text{ \AA}/\text{sec}$ で MoO_3 を 30nm 蒸着する。
- ⑩ サンプルをグローブボックスに戻し、 $100^{\circ}C$ 、30 分ホットプレートで加熱する。
- ⑪ 封止用ガラスの中央部にシート乾燥剤を貼り、封止用ガラスの淵に 1mm 程度の封

止樹脂を塗布したものをガラス基板基準素子と貼り付ける。

- ⑫ 素子部分を遮光し、接着部に紫外線（波長:365nm,光量:60kJ/m²,照度:100mW/cm²）を照射し、紫外線硬化させる。
- ⑬ 紫外線硬化後グローブボックス中で試料をホットプレート上に載せて 80℃で 60 分間加熱硬化させた。

1.1.1.7.2 初期特性

ソーラーシミュレーター光源からの疑似太陽光（AM1.5G, 100 mW/cm²）照射下における J-V カーブ取得により発電特性を評価した（図 1.1.1.7-2）。PCE は 4.6%の変換効率が得られた。発電特性パラメーターを表 1.1.1.7-1 に示す。基準素子と比べると Jsc が低いことが分かる。分光感度スペクトルを図 1.1.1.7-3 に示す。基準素子 B6 と同様に、波長 800nm まで高い感度を持っているが、全体的に約 7 割程度の値を示し、このことは Jsc が低いことと整合する。主な要因は、裏面電極を透過性にしたために、発電層で吸収される光の量が減ったためと考えられる。

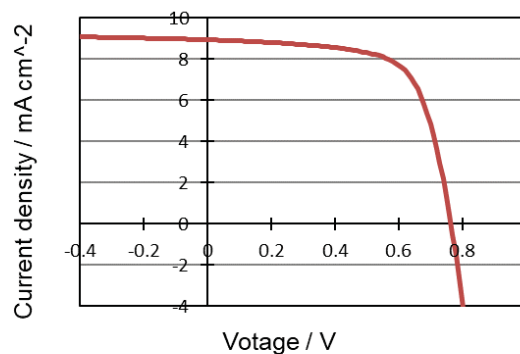


図 1.1.1.7-2 基準素子 B7 の J-V カーブ

表 1.1.1.7-1 基準素子 B7 の初期発電特性

Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	PCE [%]
8.94	0.765	0.679	4.64

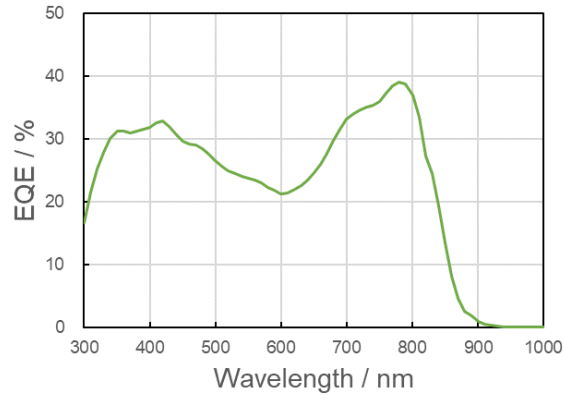


図 1.1.1.7-3 基準素子 B7 の分光感度特性

1.1.1.7.3 素子の光学的特性

素子の透過率および反射率を測定した結果を図 1.1.1.7-4 に示す。グラフの青点線は反射率を反転した (1-R) を示しており、青点線より上の部分が反射する成分を意味し、透過率 T の赤線より下の部分が素子を透過する成分を意味する。可視領域 400~700nm の平均透過率は 24% であり、ピーク透過率は 600nm で 30% である。

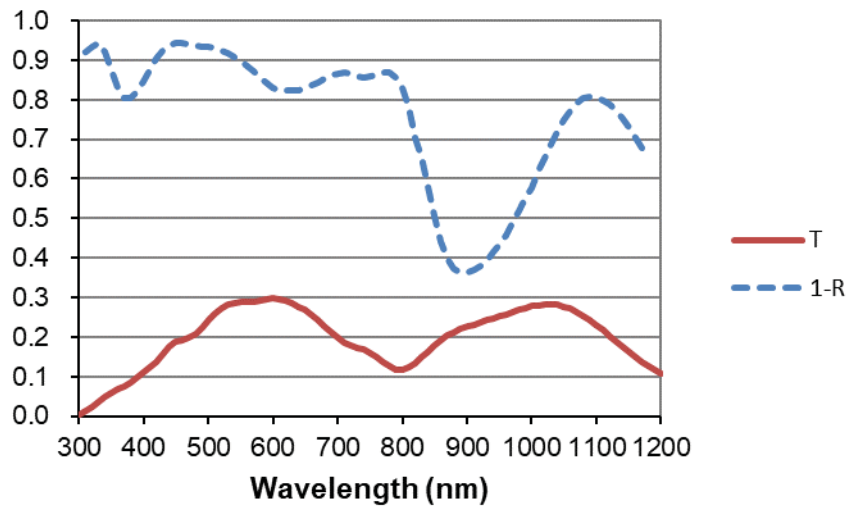


図 1.1.1.7-4 基準素子 B7 の光学特性

1.1.1.7.4 耐光性評価

作製した基準素子 B7 について UV カットフィルム (380 nm 以下カット) を用いて UV 領域の光をカットしたものとカットしないものの 2 条件で耐光性試験を行った。ソーラーシミュレーター (セリック社製) 光源からの疑似太陽光 (AM1.5G, 100 mW/cm²) を 500 時間連続照射し、一定時間毎に J-V 特性の測定を行った。J-V 測定時以外は開放回路とした。連続光照射時は恒温槽で試験素子表面の温度が 50°C となるようにした。

耐光性試験の結果を図 1.1.1.7-5 に示す。基準素子 B6 と同様な傾向が見られた。素子構成として異なる点は上部の電極部分のみのため納得できる結果であり、耐久性の改善には工夫の必要がある。

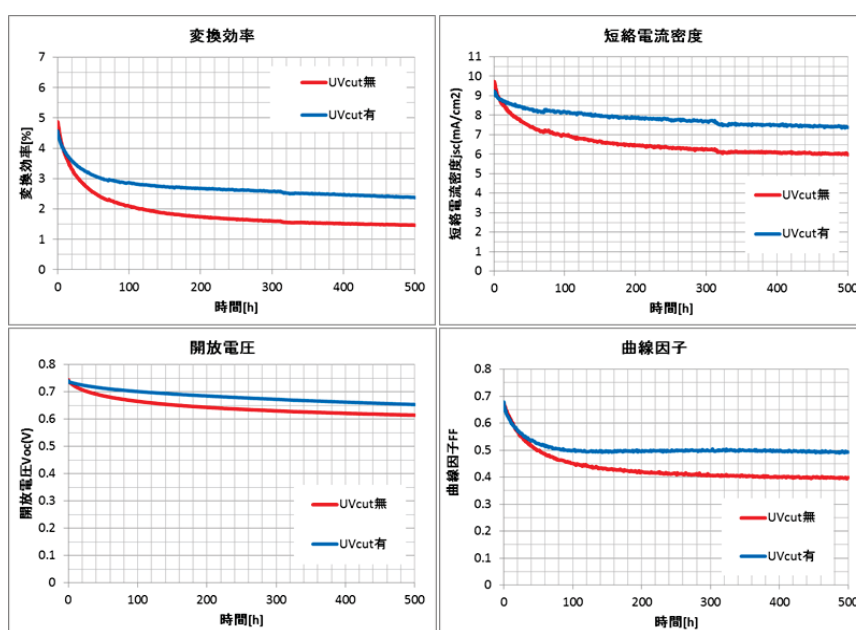


図 1.1.1.7-5 基準素子 B7 の耐光性評価

1.1.2 低分子材料、ハイブリッドタイプ材料基準セル作製技術、性能・劣化評価技術の開発(CEREBA、山形大学、九州大学、ISIT)

1.1.2.1 P1 基準素子の開発

CEREBA ではペロブスカイト太陽電池のはじめての検討として、最も一般的に検討が行われている FTO 透明導電膜上に高温プロセスを用いて TiO₂ 膜を成膜し、その上にペロブスカイト膜、HTM 層である Spiro-OMeTAD、Au 電極を積層する素子を P1 基準素子と決定して検討を開始した。P1 基準素子の構造図を図 1.1.2.1-1 に、エネルギーダイアグラムを図 1.1.2.1-2 に、素子作製フロー図を図 1.1.2.1-3 に、検討に用いた基板のジオメトリーを図 1.1.2.1-4 に示す。P1 基準素子では 500℃の高温プロセスが必要であるため、フレキシブル基板への展開は困難であるが、ペロブスカイト太陽電池としては、世界的に最も検討実績のある構造であり、はじめてのペロブスカイト太陽電池の検討には最適であると思われる。迅速な検討の立ち上げのため、素子作製方法は兵庫県立大学の伊藤研究室及び京都大学の若宮研究室の作製方法を導入した。P1 基準素子の作製は当初は大気中で作製を行っていたが、グローブボックス中で素子を作製した方が素子特性のバラツキが少なくなる結果が得られたため TiO₂ 膜作製行程以降はすべてグローブボックス中で作製することとした。

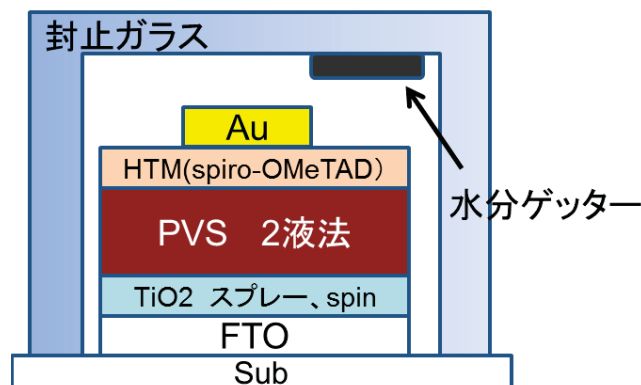


図 1.1.2.1-1 P1 基準素子

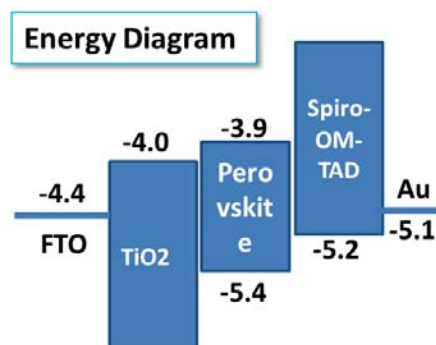


図 1.1.2.1-2 P1 基準素子のバンドダイアグラム

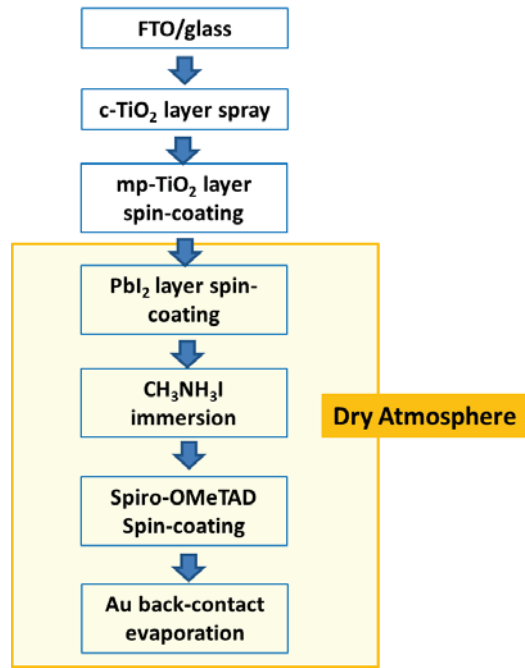


図 1.1.2.1-3 P1 基準素子の作製フロー

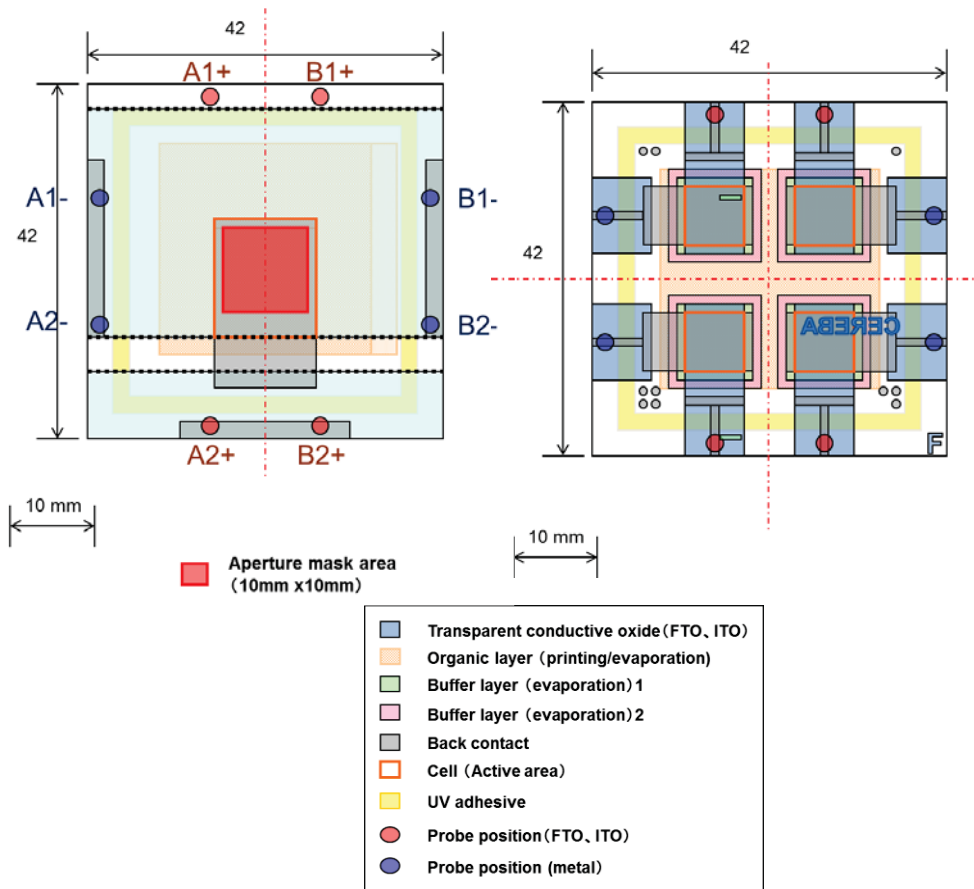


図 1.1.2.1-4 P1 基準素子のジオメトリー

1.1.2.1.1 P1 基準素子の検討(大気中作製)

P1 基準素子の策定に先立ち、下記のペロブスカイト太陽電池セルを試作した。ペロブスカイト膜は 2Step 法により成膜し、セルの作製はすべて大気中で行った。また、セルの封止せず、Au 電極に直接プローブを当てて J-V 測定を行っている。試作したセルの写真を図 1.1.2.1-5 にまた、図 1.1.2.1-6 に試作したセルの J-V 特性を示す。

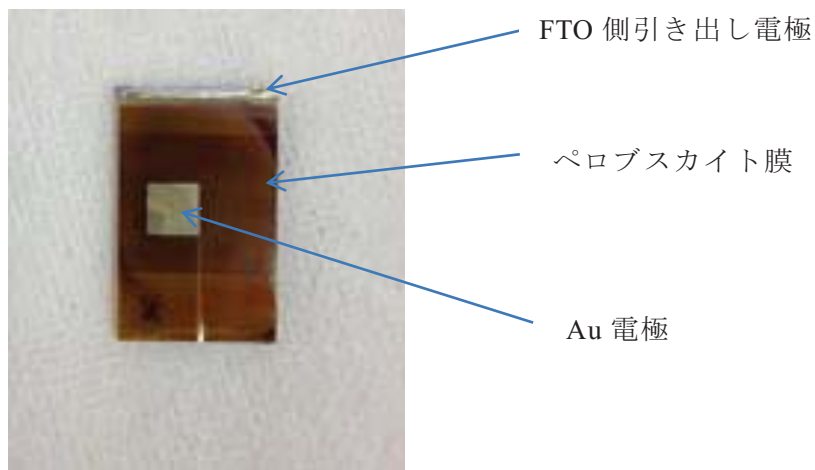


図 1.1.2.1-5 試作セルの写真

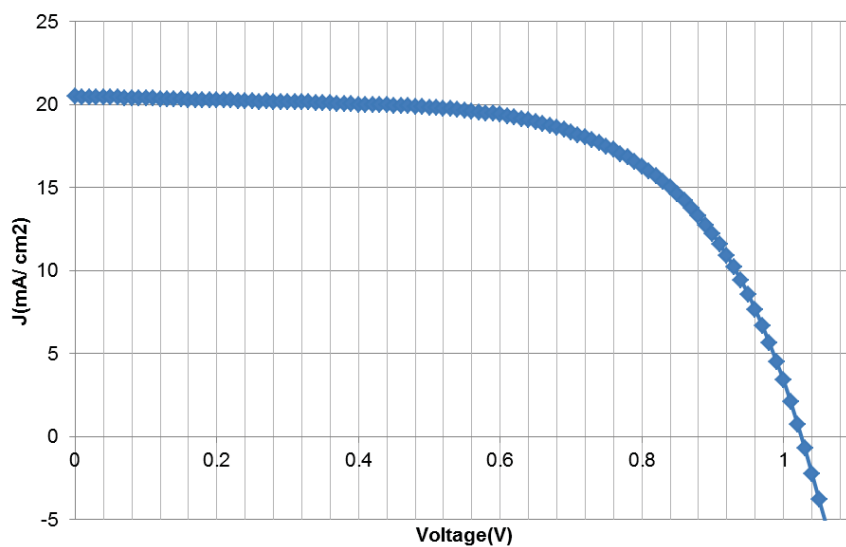


図 1.1.2.1-6 試作セルの J-V 特性

大気中でセル作製を行うと、同一の作製方法でセル作製を行っても、セル特性に大きなバラツキが生じる事がわかった。同一手法で作製しても効率が4%から11%まで変動する事から、この原因を探るため、効率の異なるセルのSEM観察及びXRD分析を行った。表1.1.2.1-1に分析を行ったセルの特性を示す。XRD測定結果を図1.1.2.1-7と1.1.2.1-8に断面SEM写真を図1.1.2.1-9、分光感度特性を図1.1.2.1-10に示す。

表 1.1.2.1-1 セル特性

	4%セル	6.7%セル	8%セル	11%セル
Jsc(mA/cm ²)	12.11	14.77	16.54	17.52
Voc(V)	0.98	1.01	1.01	1.05
PCE(%)	4	6.7	8	11
FF	0.34	0.45	0.48	0.60

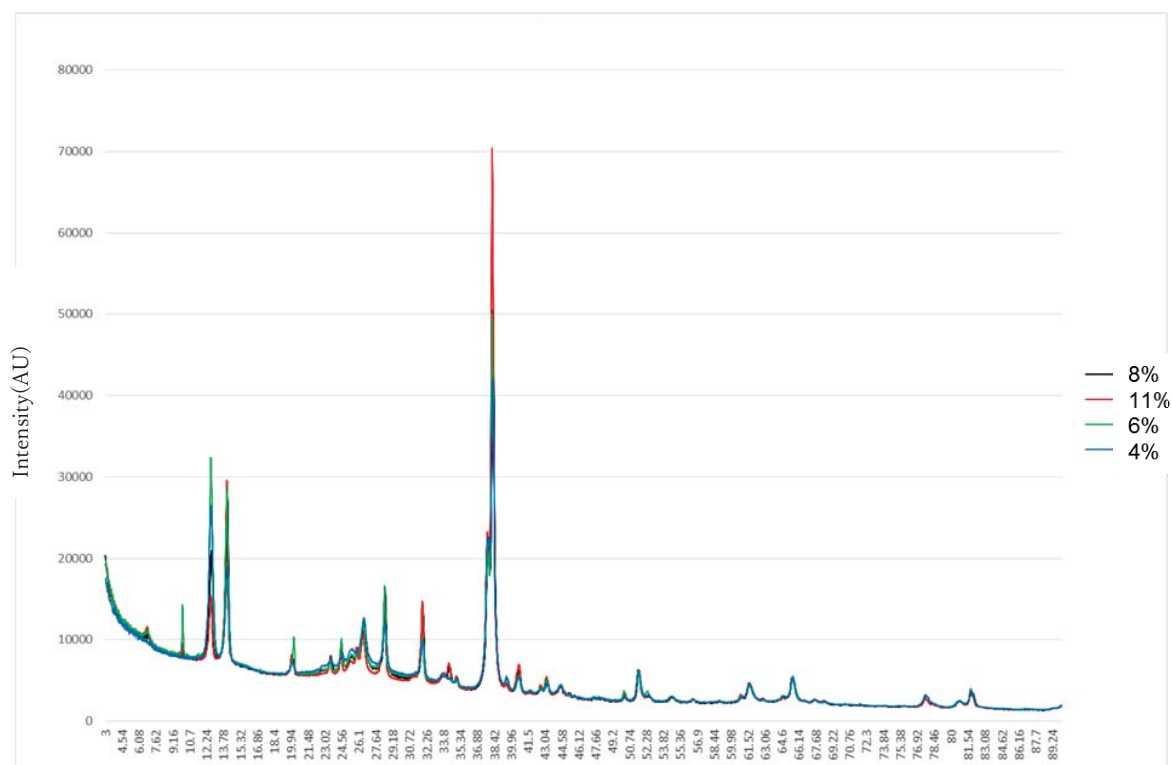


図 1.1.2.1-7 効率の違うセルのXRD測定結果

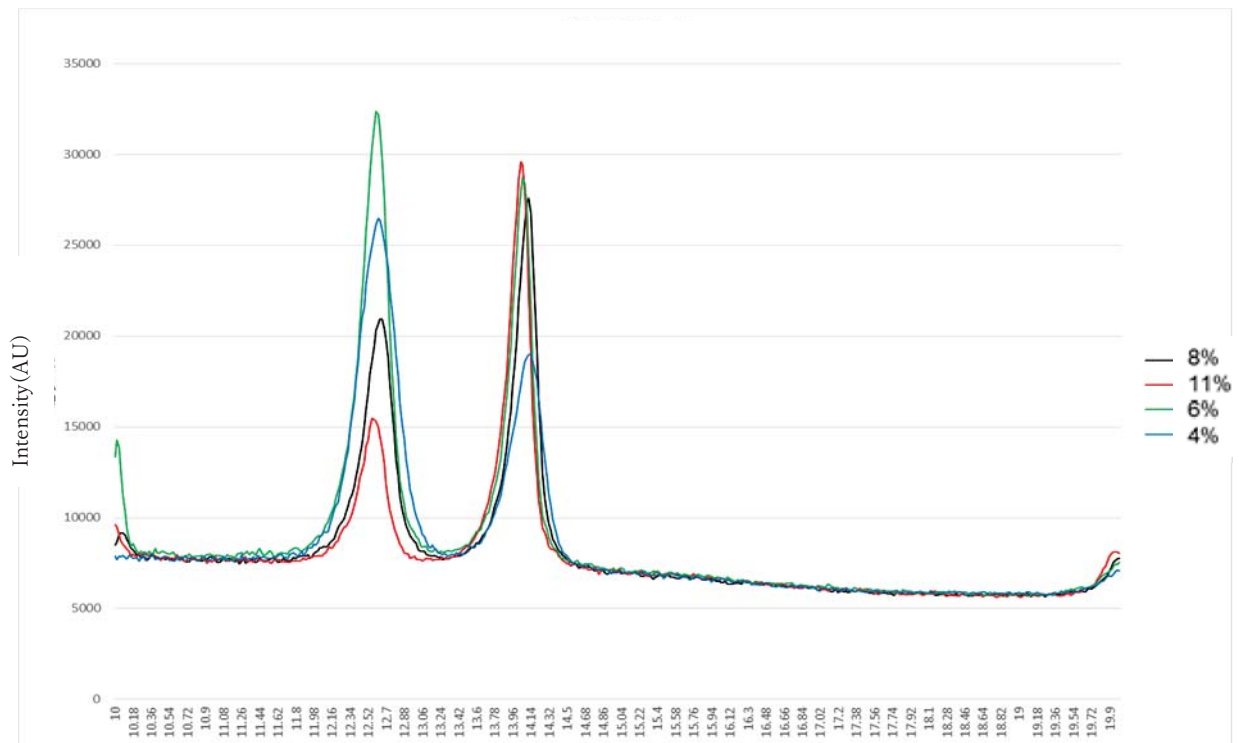


図 1.1.2.1-8 効率の違うセルの XRD 測定結果(拡大)

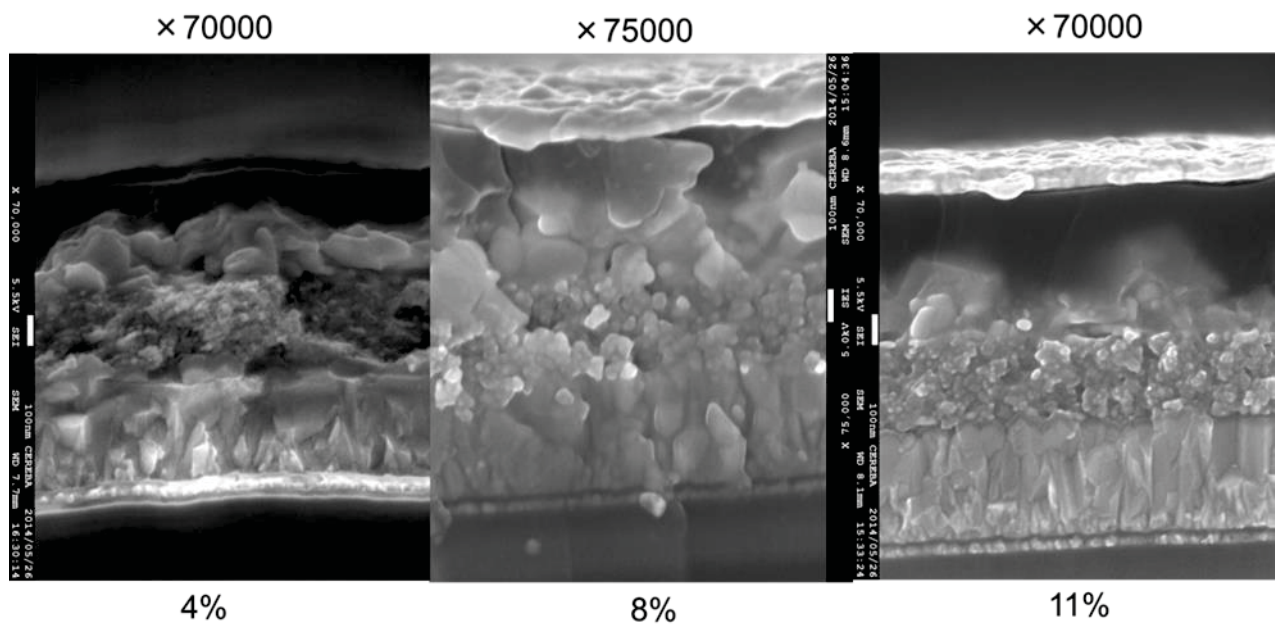


図 1.1.2.1-9 効率の違うセルの断面 SEM 像

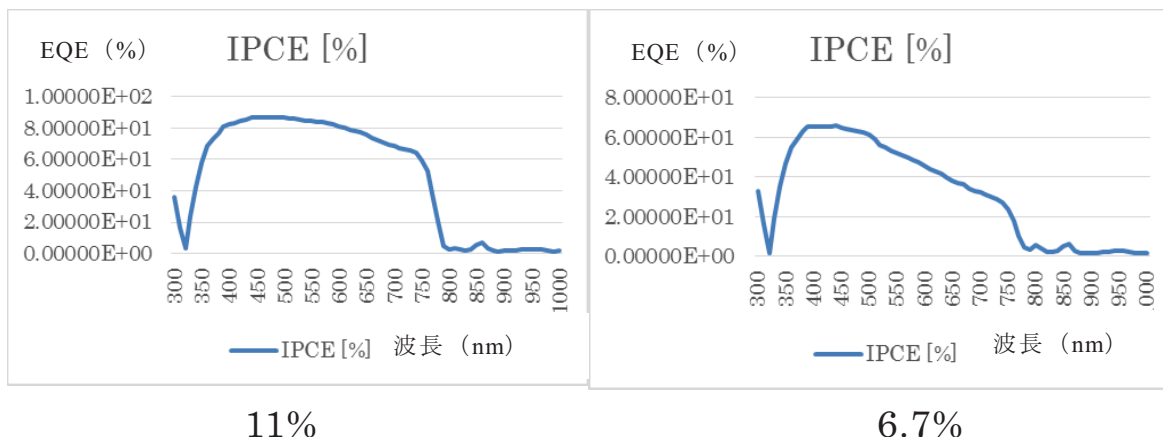


図 1.1.2.1-10 効率の違うセルの分光感度特性

XRD 分析の結果から、効率が高くなるとともに 12.7° 付近の PbI_2 のピーク強度が低くなり、逆に 14.2° 付近の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ のピーク強度が強くなる結果が得られている。この事から、膜中の PbI_2 の量と効率には相関が有ることがわかる。また、断面 SEM 分析では、サンプルが上手く割れずに明確な比較はできないが、効率が高いサンプルの方が $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶が大きい傾向がある可能性が高い。分光感度特性の比較では効率 11% のサンプルと比較して 6.7% のサンプルは長波長側の吸収が少ない傾向が見られる結果が得られた。

1.1.2.1.2 P1 基準素子の検討(窒素雰囲気中作製)

XRD 測定で PbI_2 のピークが増加する原因として、セル作製を大気中で行っていることから大気中の水分の影響によることが考えられる。そこで、グローブボックスの内外でのセル作製を行い、両者の特性バラツキの比較を行った。比較を行ったセル作製環境は①大気中で調液、作製したセルと②露点が -70°C 以下で、酸素濃度も 1ppm 以下に保たれた N_2 雰囲気グローブボックス中で調液、作製したセルである。セル作製のフローを図 1.1.2.1-11 に示す。図 1.1.2.1-12 と 1.1.2.1-13 に大気中及びグローブボックスで作製したセル特性のバラツキ度合いをそれぞれ示す。

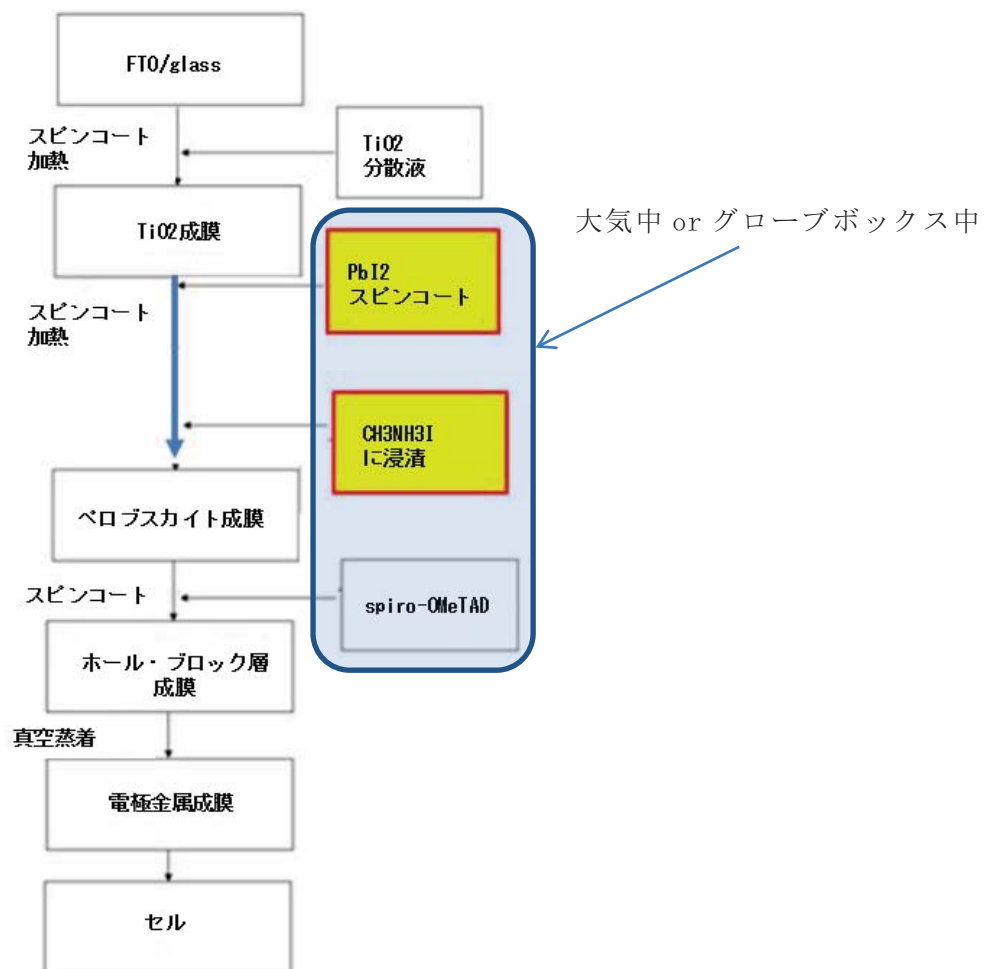


図 1.1.2.1-11 セル作製フロー図

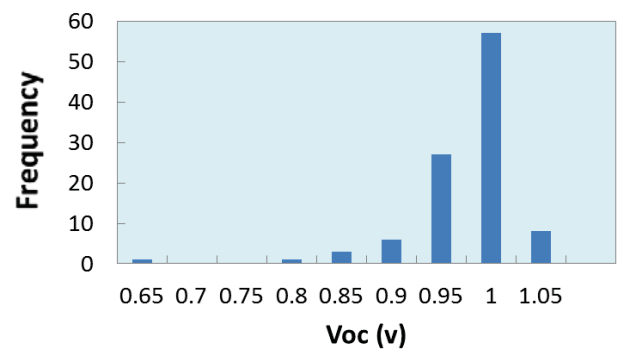
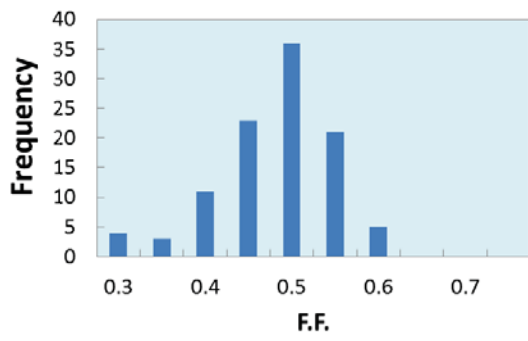
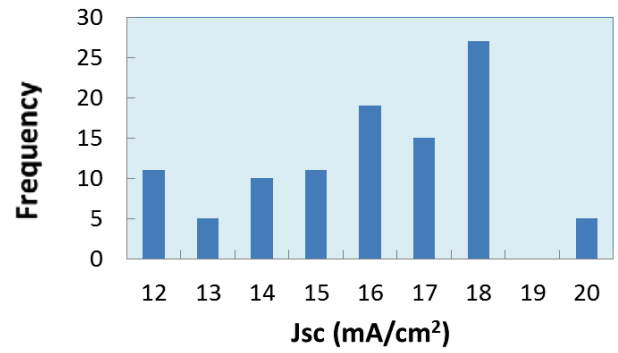
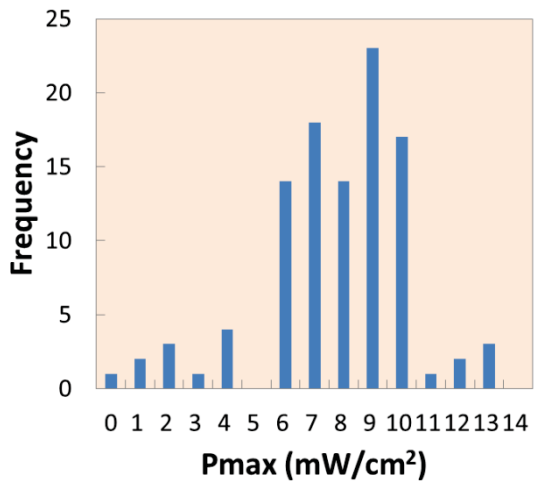


図 1.1.2.1-12 大気中作製セルの特性のバラツキ度合い

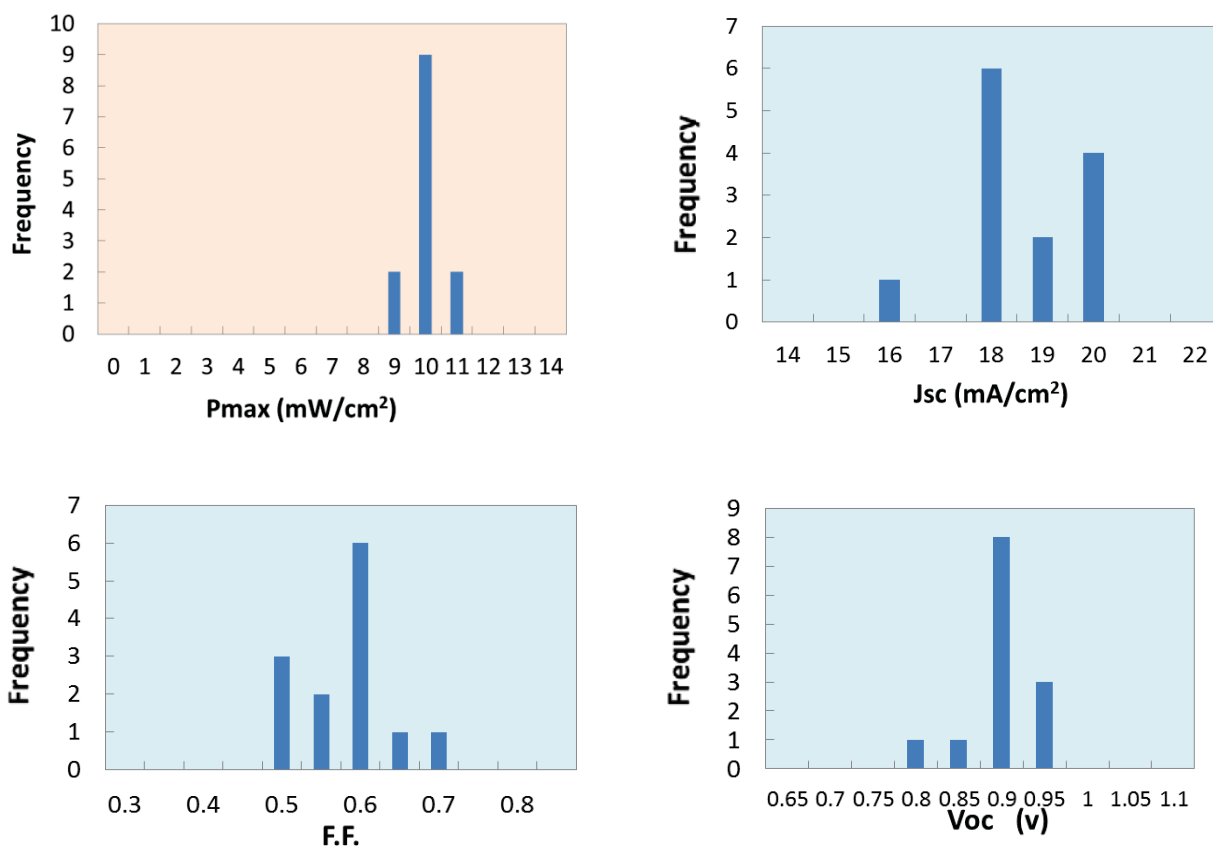


図 1.1.2.1-13 グローブボックス中作製セルの特性のバラツキ度合い

大気中で作製した素子とグローブボックス中で作製したセルの特性を比較すると、グローブボックス中で作製したセルの方が、素子特性のバラツキが少ないことがわかる。このことから、大気中でセル作製を行った場合は、天候による湿度の変動が大きいことから、セル特性のバラツキが大きくなったと考えられる。一方、グローブボックス中でセルを作製した場合は、湿度がコントロールされているため、バラツキが少なくなったと考えられる。以上の結果から、安定してセルを作製するには、湿度コントロールされた雰囲気中でセル作製を行う必要があることがわかった。

1.1.2.1.3 J-V 特性測定方法の検討

ペロブスカイト太陽電池の J-V 測定時のステップ電圧及び待ち時間の明確な規定は現時点ではない。そこで我々は、京都大学若宮研究室で用いられている手法を当面の基準測定方法として取り入れた。基準測定方法は、ステップ電圧が 0.05V、待ち時間が 1sec である。また、現状でのペロブスカイト太陽電池はヒステリシスを持つことから、J-V 特性の電圧掃引は順方向と逆方向の両方の掃引を行うこととした。

1.1.2.1.4 J-V 特性測定時の遮光マスク有無の効率比較

2step 法を用い、グローブボックス中で作製を行った 5mm 角セルと 2mm 角遮光マスク写真を図 1.1.2.1-14 に示す。2mm 角の遮光マスクを付けて測った J-V 特性と外して測った J-V 特性の比較のグラフを図 1.1.2.1-15 に、まとめを表 1.1.2.1-2 に示す。

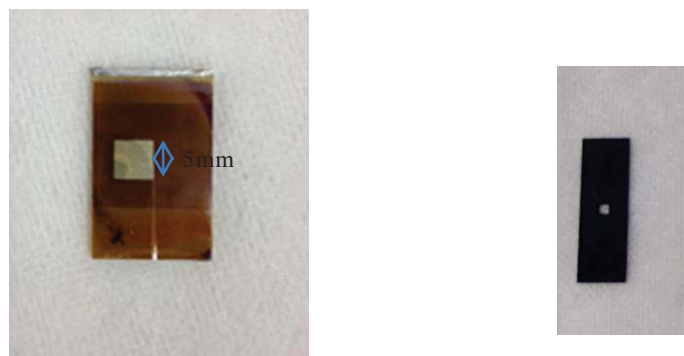


図 1.1.2.1-14 5mm 角 PVS 素子と 2mm 角遮光マスク

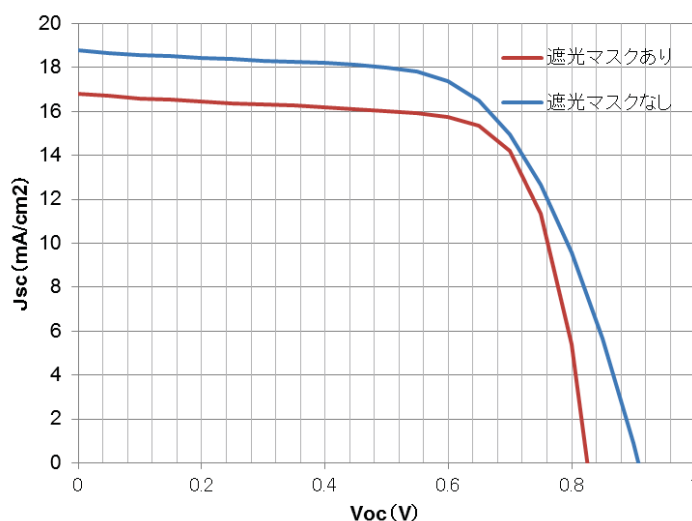


図 1.1.2.1-15 遮光マスク有無の J-V 特性

表 1.1.2.1-2 遮光マスク有無の素子特性

	遮光マスクなし	遮光マスクあり
Jsc(mA/cm ²)	18.80	16.82
Voc(V)	0.91	0.82
FF	0.63	0.72
PCE(%)	10.7	10.0
Rs(Ωcm ²)	6.85	1.19
Rsh(Ωcm ²)	847.9	733.1

遮光マスクを入れることにより、Jsc 及び Voc が低下した。一方 FF は向上して、結果として効率は僅かに遮光マスクを入れない方が高い結果となった。遮光マスクを入れることにより FF が向上する原因としては、遮光した部分の暗電流が増えるためだと思われる。

1.1.2.1.5 FTO 透明導電膜のメーカー違い比較

FTO 透明導電膜として A 社製と B 社製を入手して、各基板で 2 セルの作製を行い両者の比較を行った。セルの作製方法は 2step 法を用い、グローブボックス中で作製を行った。表 1.1.2.1-3 に A 社と B 社の仕様を、表 1.1.2.1-4 に得られた素子特性を示す。

表 1.1.2.1-3 FTO の特性

	A 社	B 社
シート抵抗	8Ω/□	13Ω/□
FTO 膜厚	約 800nm	約 350nm

表 1.1.2.1-4 FTO 違いの素子特性

	素子1(A社)	素子2(A社)	素子3(B社)	素子4(B社)
Jsc (mA/cm ²)	20.78	19.44	18.8	18.29
Voc(v)	0.94	0.94	0.91	0.86
FF	0.6	0.6	0.63	0.65
PCE(%)	11.7	10.9	10.7	10.5

A 社、B 社共に 10%を超える効率が得られた。各特性を比較すると、A 社の方が Jsc 及び Voc が高く、B 社の方が、FF が高い結果が得られた。しかし効率は両者の間で大差がない結果であった。以上の結果から P1 基準素子用 FTO 膜としては A 社と B 社の両方を用いることとした。

1.1.2.1.6 P1 基準素子のジオメトリー(10mm 角)

FTO 膜のエッチングは亜鉛粉と塩酸を用いるため、図 1.1.2.1-4 の右側の様な複雑なパターニングを行うことは困難である。そこで単純なエッチングで済む 10mm 角素子の作製を行った。図 1.1.2.1-16 に素子パターンを、得られた J-V 特性を図 1.1.2.1-17 に示す。

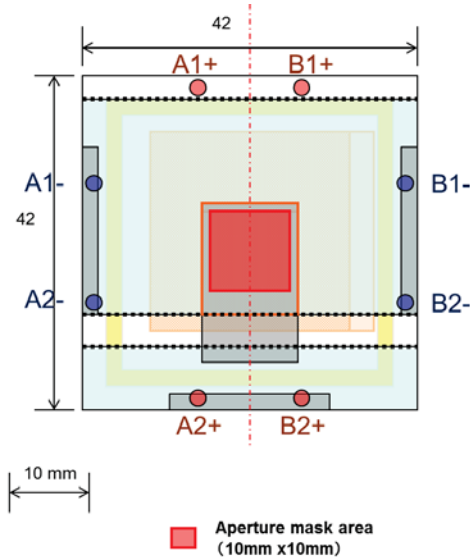


図 1.1.2.1-16 10mm 角素子ジオメトリー

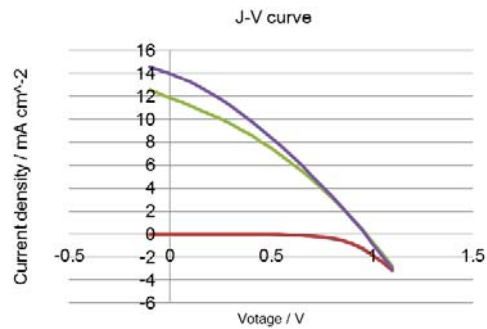


図 1.1.2.1-17 10mm 角セルの J-V 特性

図 1.1.2.1-16 に示すパターンでセル作製を行ったところ、得られた効率は 3.2% であり、これまで検討を行ってきた 5mm 角素子で得られていた 10% 程度の効率には、遠く及ばない結果であった。この原因を探るため、5mm 角セルで行っている測定方法の Au 電極に直接プローブを当てて測定を行う方法を用いて、上記セルの再測定を行った。図 1.1.2.1-17 に測定方法を、図 1.1.2.1-18 に得られた J-V 特性を示す。

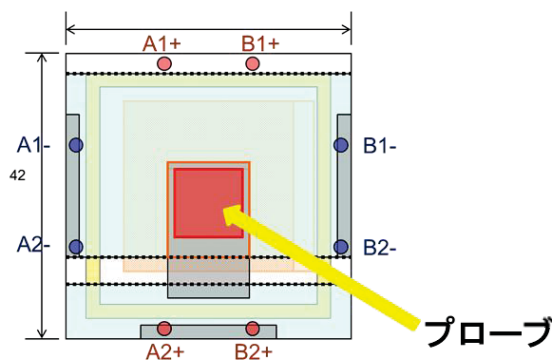


図 1.1.2.1-17 プローブピンによる測定

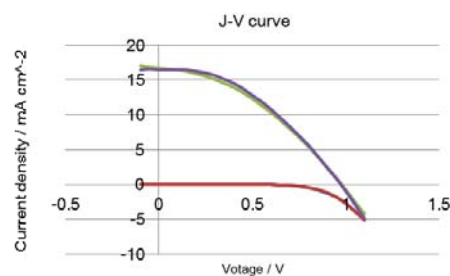


図 1.1.2.1-18 プローブピンによる J-V 特性

Au電極に直接プローブピンを当てて測定を行うことにより効率が6.2%に上昇した。しかしシリーズ抵抗値が $31\ \Omega$ 程度と、まだ高いため、素子の周りに超音波ハンダを用いてハンダ付けを行いFTO膜の抵抗低減を試みた。この結果、7.6%まで効率を上昇させる事ができた。図1.1.2.1-19にセルの構造を、図1.1.2.1-20に得られたJ-V特性を示す。また、表1.1.2.1-5に検討を行った素子特性のまとめを示す。

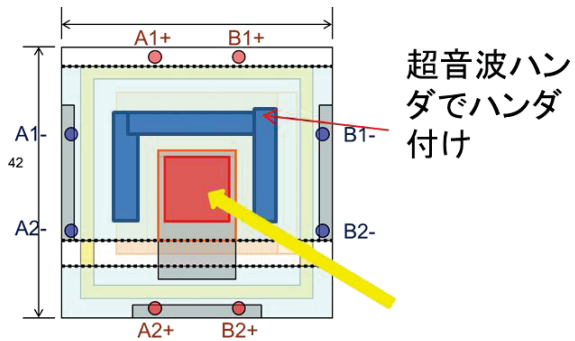


図 1.1.2.1-19 ハンダの追加

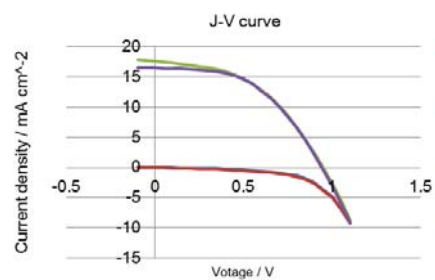


図 1.1.2.1-20 J-V 特性

表 1.1.2.1-5 素子特性

	①測定治具	②プローブピン	③コの字型はんだづけ
Jsc(mA/cm ²)	11.84	16.7	17.56
Voc(v)	0.97	0.97	0.94
FF	0.32	0.38	0.46
PCE(%)	3.7	6.2	7.6
Rs(Ω)	50.7	30.8	19
Rsh(Ω)	144	363	296

上記検討結果を踏まえて、10mm 角 P1 基準素子の構造を図 1.1.2.1-21 に示す構造とした。封止接着剤の部分に Au 電極を成膜してしまうと、Au 膜と基板との密着力が低い事から封止部の剥離が生じ、封止不良を起こす可能性が有ることから、封止部に相当する部分には基板と密着力が高い Al を蒸着して、引き出し部分の抵抗の低減を図った。また、コの字型に素子部分を囲んで超音波ハンダを行う事に加えて、測定治具のプローブがコンタクトする部分にも超音波ハンダ付けを行うこととした。図 1.1.2.1-22 にこの構造で得られた J-V 特性を表 1.1.2.1-6 に素子特性を示す。

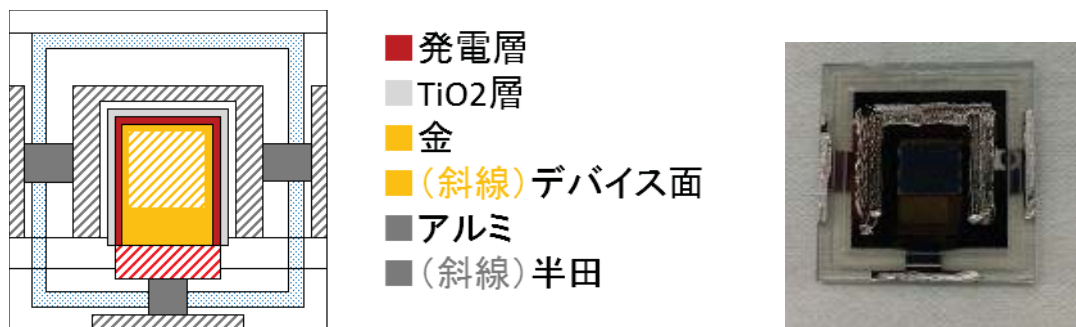


図 1.1.2.1-21 10mm 角基準素子

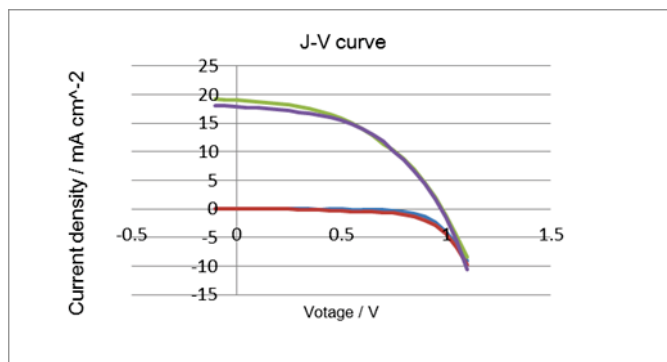


図 1.1.2.1-22 10mm 角 P1 基準素子の J-V 特性

表 1.1.2.1-6 ハンダ有無の素子特性

	半田無	半田有
Jsc(mA/cm2)	13.0889	19.0035
Voc(V)	0.9217	0.9813
FF	0.3593	0.4523
PCE(%)	4.3340	8.4343
Rs(Ω)	32.4988	17.2265
Rsh(Ω)	105.2425	455.2926

1.1.2.1.7 P1 基準素子の耐久性(1Sun・72 時間光照射試験)

ペロブスカイト型標準素子である P1 基準素子について 1Sun 照射試験を実施した。初期特性を表 1.1.2.1-7、耐久性結果を図 1.1.2.1-23 と図 1.1.2.1-24 に示す。

表 1.1.2.1-7 P1 基準素子の I-V 特性

	Jsc [mA/cm ²]	Voc [V]	FF	PCE [%]
Forward	16.06	0.95	0.47	7.23
Reverse	16.32	0.96	0.52	8.22

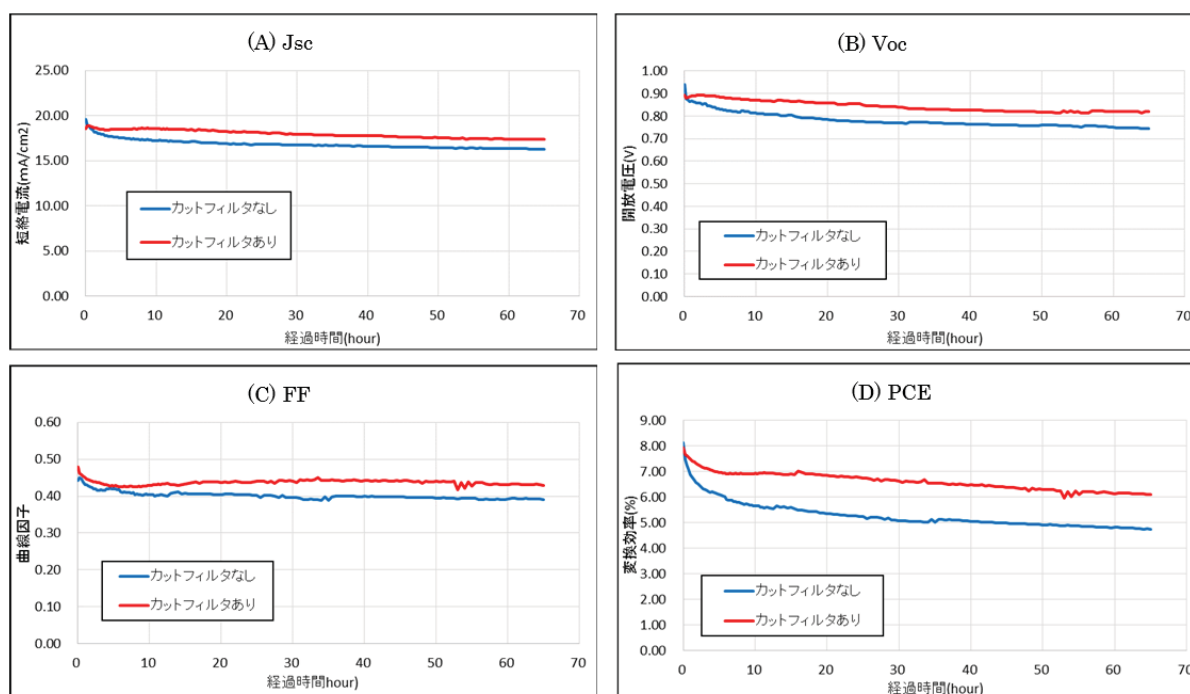


図 1.1.2.1-23 P1 素子における各種特性の経時変化（絶対値）
(A)Jsc、(B)Voc、(C)FF、(D)PCE

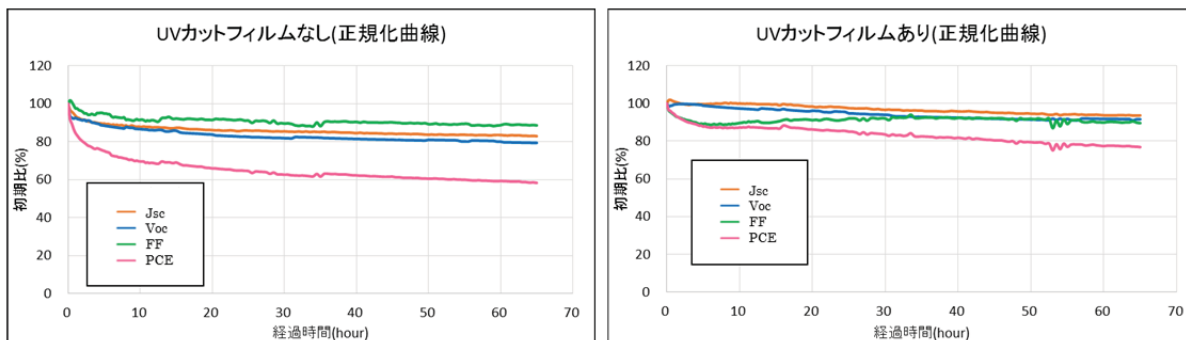


図 1.1.2.1-24 P1 基準素子の連続光照射における正規化曲線推移

(左)UV カットフィルム無し

(右) UV カットフィルム付き

UV カットフィルムを付けない場合、短絡電流密度、開放電圧、曲線因子いずれもほぼ同じような曲線で低下しており、各要素が変換効率の低下に影響していることが窺える。UV カットフィルムを付けることで、変換効率の低下が抑制される傾向が得られ、特に曲線因子は途中で特性が増加する傾向も見られた。

1.1.2.1.8 P1 基準素子の耐久性(Long Time 光照射試験)

P1 基準素子の長期的な光照射試験を行った。各種パラメータの経時変化は図 1.1.2.1-25 の通りとなった。

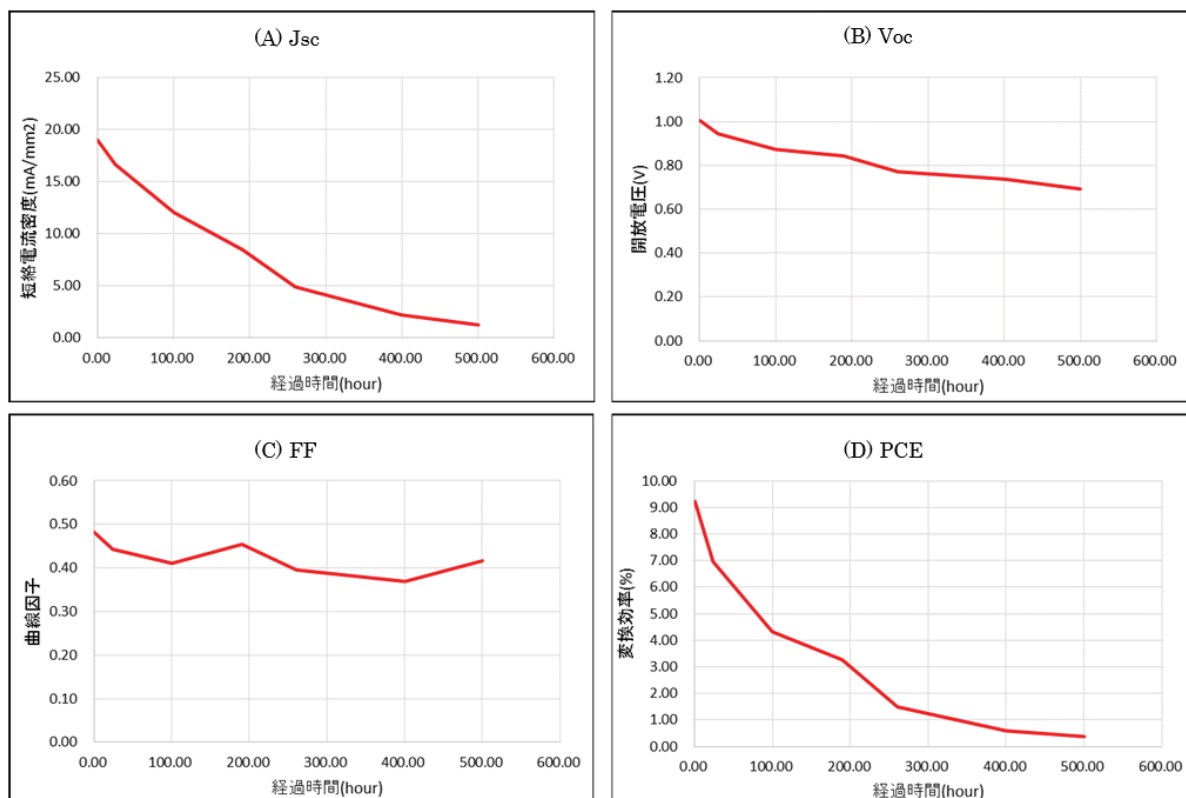


図 1.1.2.1-25 P1 素子 Long Time 光照射試験における各種特性の経時変化(絶対値)

(A)Jsc、(B)Voc、(C)FF、(D)PCE

1.1.2.2 P2 基準素子の開発

CEREBA では、はじめに 500°C の高温プロセスを用いる P1 基準素子の作製方法の開発を行い、セルで変換効率 13% が得られた。しかし、この作製手法は 500°C の高温プロセスが必要であるため、耐熱性の低いフレキシブル基板に適用することはできない。そこで 150°C 以下のプロセス温度で作製可能な P2 基準素子の設計・作製を行った。また P2 基準素子ではロール to ロールでの成膜を意識して、一種類の溶液を塗布、乾燥する 1 液法(1Step 法)によるペロブスカイト膜の成膜法を取り入れる事とした。図 1.1.2.2-1 に P2 基準素子の構造図を示す。図 1.1.2.2-2 に P2 基準素子のエネルギーダイアグラムを示す。低温化プロセスの開発を目的として、基板はガラス基板を用いて検討を進めた。

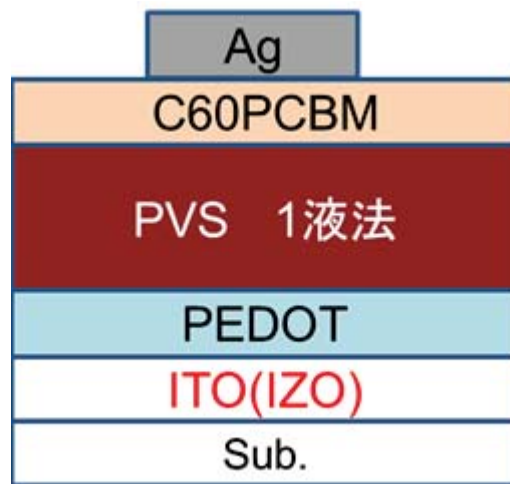


図 1.1.2.2-1 P2 基準素子

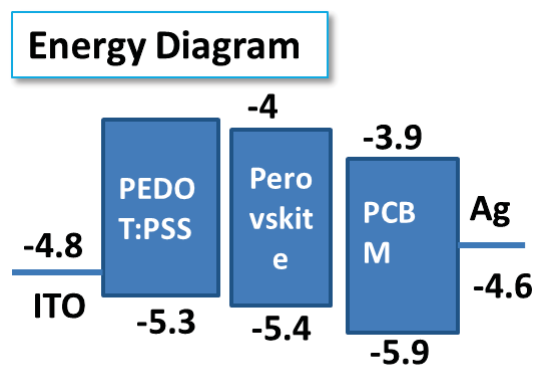


図 1.1.2.2-2 P2 基準素子のエネルギーダイアグラム

1.1.2.2.1 PbI₂+CH₃NH₃I(MAI)の DMF 溶液を用いたセル作製検討

P1 基準素子の作製で使用している PbI₂ と CH₃NH₃I(MAI) の DMF 溶液を用いて 1 液法でセルを作製して、その特性を評価した。検討に用いた溶液は PbI₂ : CH₃NH₃I(MAI) = 1:3 の DMF 溶液を用い濃度を 9wt% と 20wt% として 2 種類の構造のセル作製を行った。2 種類のセルの構造を図 1.1.2.2-3 に、セル特性を図 1.1.2.2-4 に示す。PEDOT 上に作製した 20wt% の PVS 膜の断面と表面写真を図 1.1.2.2-5 に示す。※FTO を用いたセルは 500°C プロセスが入るため、参考データを取得する目的で作製を行った。

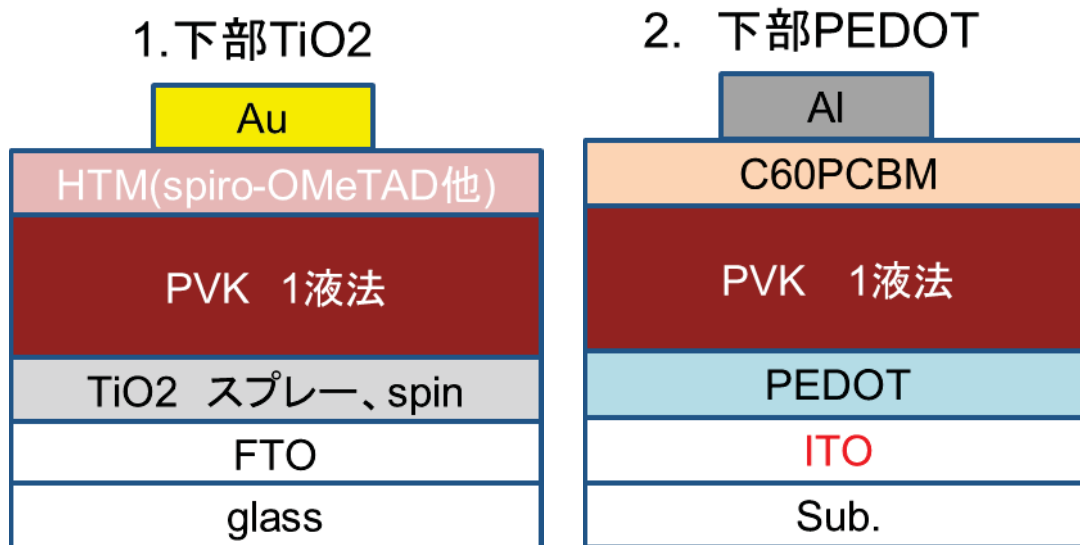


図 1.1.2.2-3 検討を行ったセル構造

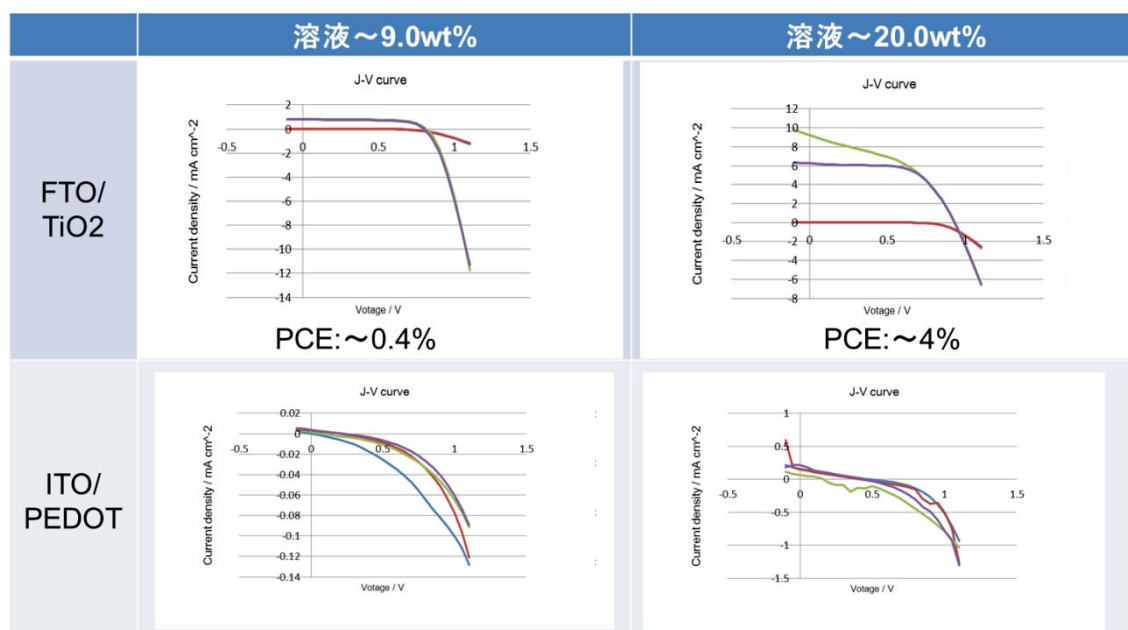


図 1.1.2.2-4 セル特性

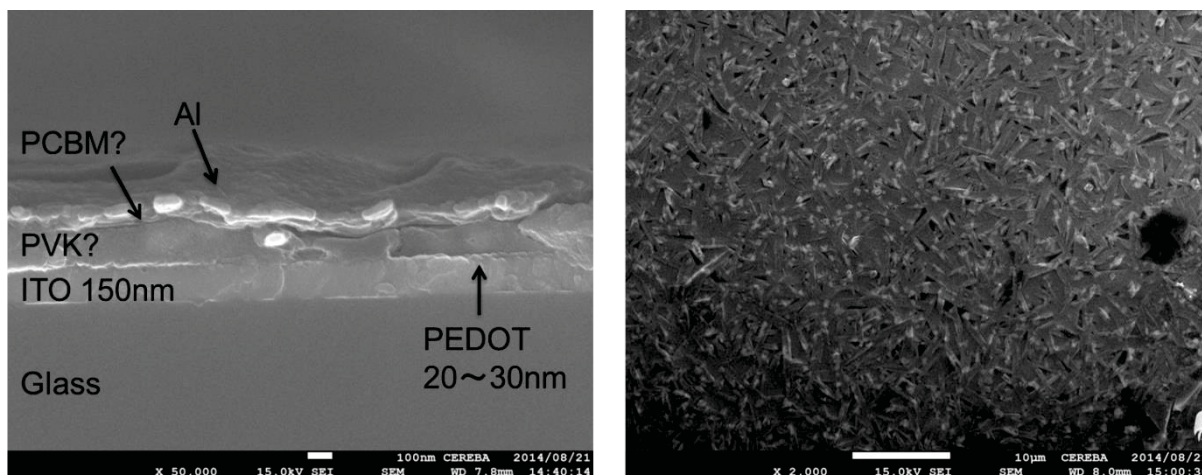


図 1.1.2.2-5 SEM 写真（左 断面、右 表面）

結果は、FTO 上に作製した溶液濃度 20wt%のセルで 4%程度の効率が得られたが、ITO/PEDOT 上に作製した素子では効率が得られなかった。表面 SEM 写真から PVS 膜が針状の様な形状を示しており、ピンホールも多数見られることから、今回の塗布に用いた PbI_2+MAI では大きな PVS 結晶を得ることは難しいと判断して、多数の論文に書かれているように Cl の入った材料を用いて検討することとした[1]。

1.1.2.2.2 $\text{PbI}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}(\text{MAI}) + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{MACI})$ DMF 溶液を用いたセル作製検討

論文では一般的に MAI と PbCl_2 を用いてセル作製を行っているが[1]、 PbCl_2 を使用する環境の準備が出来ていなかったために、 PbCl_2 の代わりに MACI を用いた $\text{PbI}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}(\text{MAI}) + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}(\text{MACI})$ の 3 元系材料でセル作製を行った。溶液の調液条件は DMF 1ml に対し、mol 比で $\text{PbI}_2:\text{MAI}:\text{MACI}=1:1:1$ とした。セル構造を図 1.1.2.2-6 に、塗布条件を表 1.1.2.2-1 に得られた PVS 膜の写真を図 1.1.2.2-7 に、J-V 特性を図 1.1.2.2-8 に、表面及び断面 SEM 写真を図 1.1.2.2-9 に、XRD 測定結果を図 1.1.2.2-10 に示す。

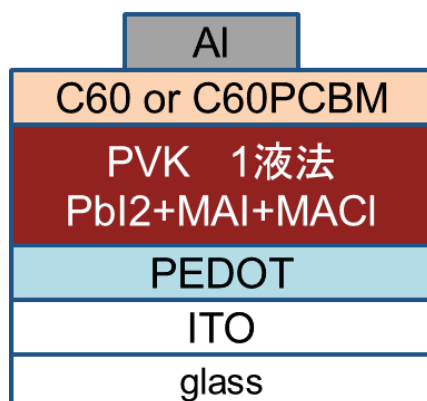


図 1.1.2.2-6 素子構造

表 1.1.2.2-1 素子作製条件

下部電極	下部パツファ①	塗布	アニール	発電層①	塗布	アニール	上部パツファ	アニール	電極
ITO	Al4083	3000rpm30s 回転塗布	200°C20m	PbI ₂ +MAI+MACI	2000rpm30s	100°C1h	C60 30nm	-	Al
↓	↓	↓	↓	↓	1000rpm30s	↓	↓	-	↓
↓	↓	↓	↓	↓	500rpm30s	↓	↓	-	↓
↓	↓	↓	↓	↓	2000rpm30s	↓	C60PCBM 1000rpm30s	-	↓

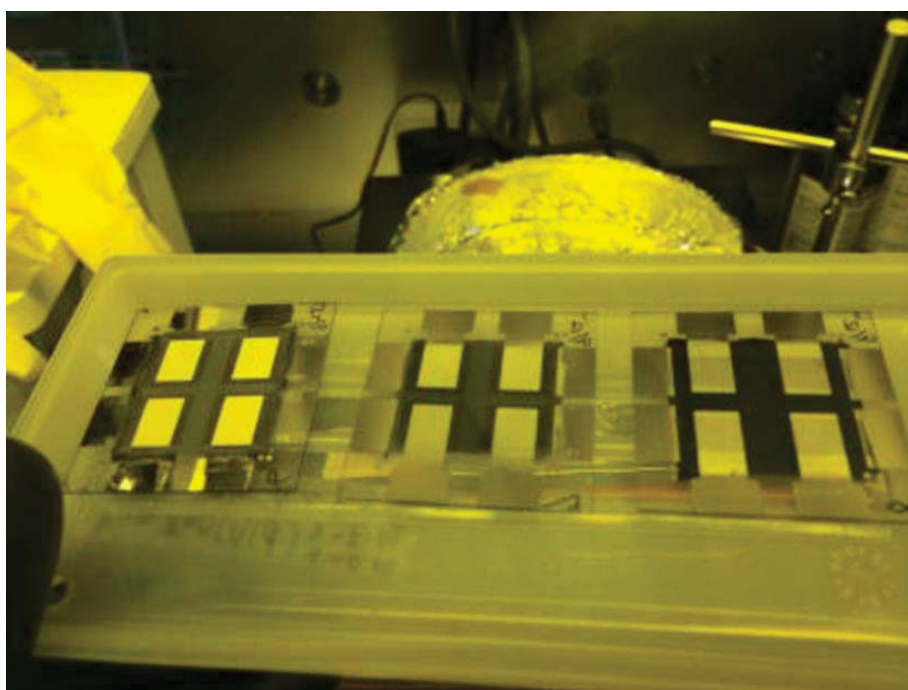


図 1.1.2.2-7 素子写真

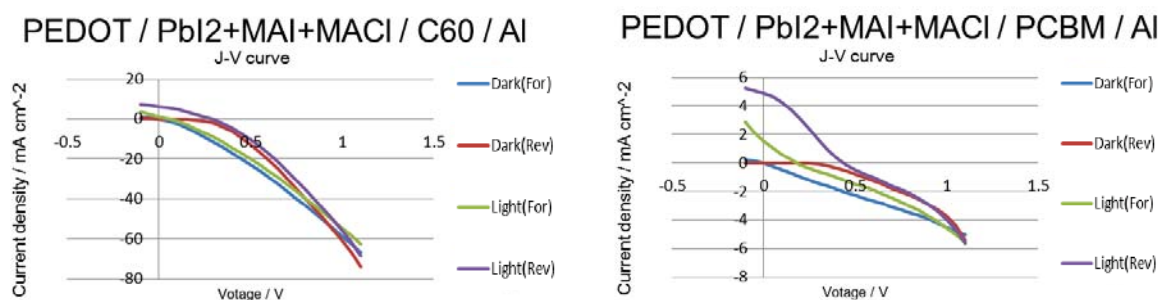


図 1.1.2.2-8 素子特性

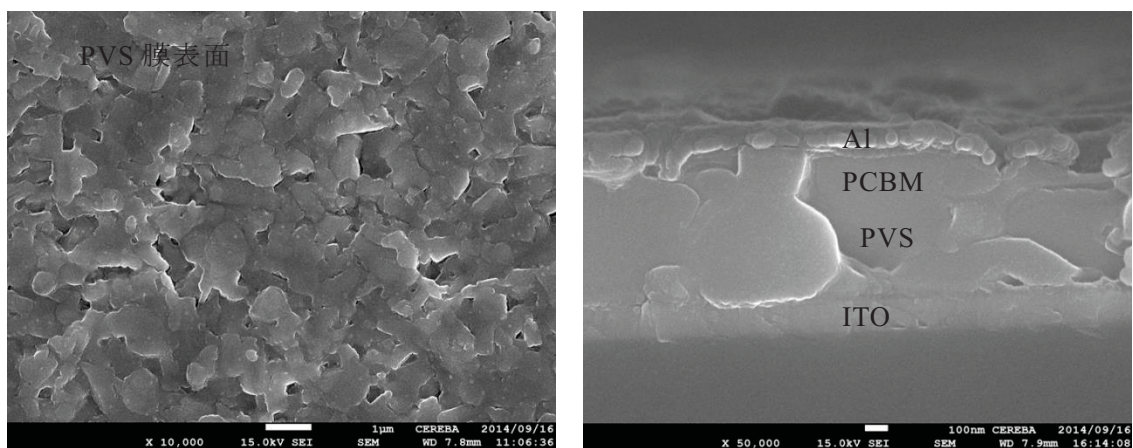


图 1.1.2.2-9 SEM 像 (左:表面 右:断面)

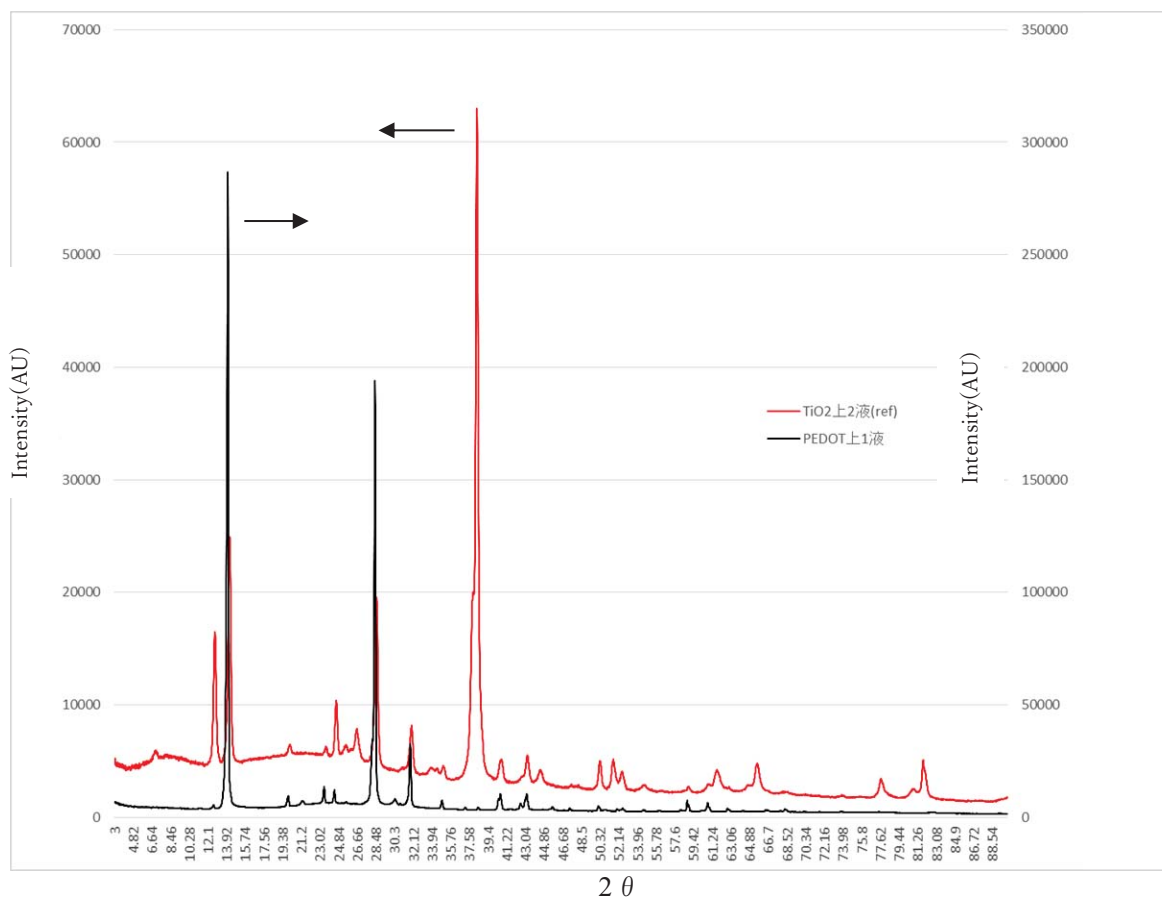


图 1.1.2.2-10 XRD 测定

3元系で作製した素子は図 1.1.2.2-7 に示したように、表面が白濁している。この理由は PVS 膜表面が SEM 写真にあるように、表面凹凸が激しいため PVS の上層に付ける C60 及び PCBM では平坦化が出来ず、Al 表面まで凹凸が残ることにより乱反射が生じて白濁して見えていると思われる。XRD の結果から 2 液法(2step 法)で作製した時のような PbI_2 に由来するピークは見られず、PVS のみのピークしか見られないことから PVS 膜は得られているものと思われる。ただし素子の PCE はすべて 0.5%以下であったことから、PVS 膜表面の凹凸により C60 及び PCBM が均一に成膜出来ず、部分的に PVS 膜と電極の Al がコンタクトしているために効率が出ないものと思われる。このため、PVS 膜の成膜条件を変えて素子作製を行った。変更を行ったのは PVS 膜の塗布溶液の濃度を 20wt%から 30wt%と濃くした点である。得られたセル特性を図 1.1.2.2-8 に示す。塗布液を最適化することにより 5%の効率が得られた。この条件でセル作製の再現検討を行った。再現を行った結果は 3%の効率しか得られず、再現が難しい事がわかった。再現結果の J-V 特性と各種特性を図 1.1.2.2-9 に示す。

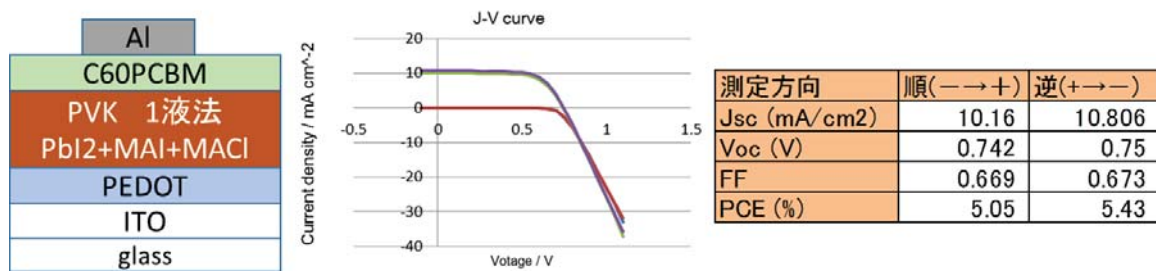


図 1.1.2.2-8 濃度 30%で作製した素子の特性

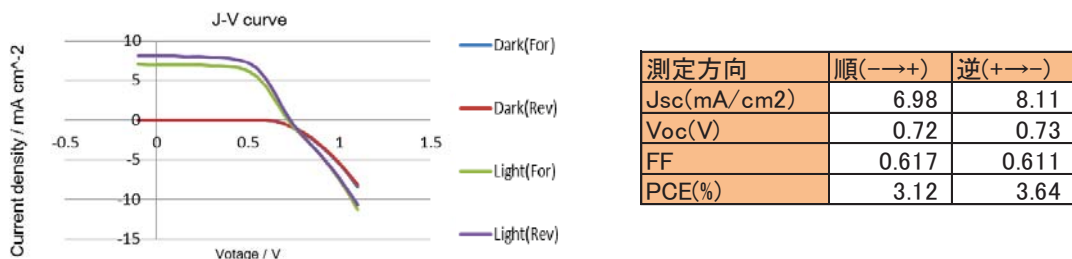


図 1.1.2.2-9 濃度 30%で作製した素子の特性(再現実験)

1.1.2.2.3 PbCl₂+CH₃NH₃I(MAI)の DMF 溶液を用いた素子作製検討

PbCl₂を使用できる環境が整ったことから、1step 法で一般的に用いられている PbCl₂+CH₃NH₃I(MAI)の DMF 溶液を用いたセル作製検討を行った。PbCl₂+CH₃NH₃I(MAI)は 40wt%DMF 溶液を用い、PCBM は 4.3wt%クロロベンゼン溶液を用いた。検討を行ったセル構成を図 1.1.2.2-10 に、作製条件を表 1.1.2.2-2 に、素子の特性を図 1.1.2.2-11 に示す。

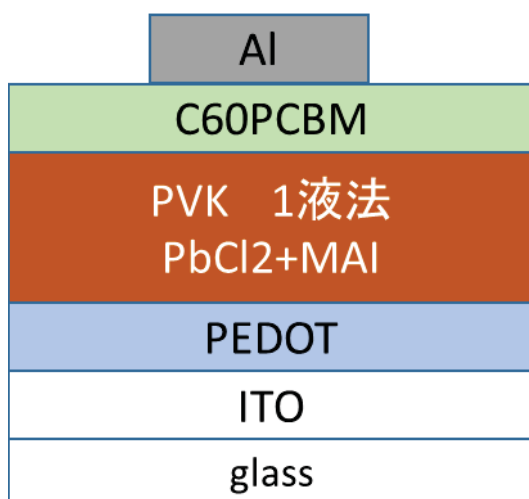
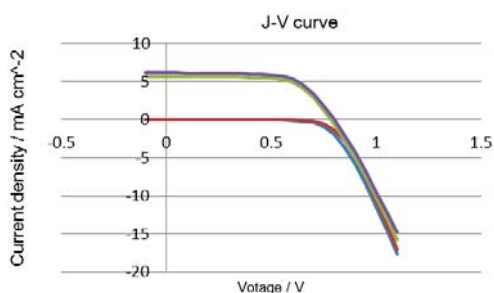


図 1.1.2.2-10 素子構造

表 1.1.2.2-2 素子作製条件

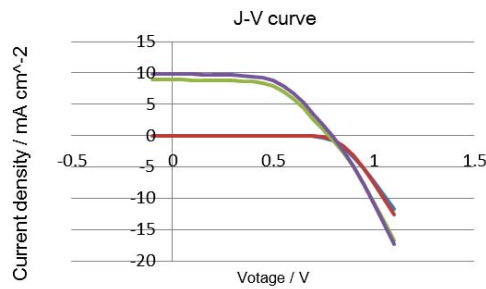
	下部電極	下部パツファ	アニール	発電層	塗布	上部パツファ	塗布	電極
m58	ITO	Al4083	150°C20m	PbCl ₂ +MAI ~40wt%	4000rpm45s slope0s	C60PCBM 4.3wt%	1000rpm30s	Al



サンプル	m58	
測定方向	往路(-->+)	復路(+>--)
Jsc (mA/cm ²)	5.555	6.131
Voc (V)	0.78	0.80
FF	0.687	0.658
PCE (%)	2.99	3.23
Rs (Ω)	4.0E+01	4.0E+01
Rsh (Ω)	2.3E+04	6.1E+03

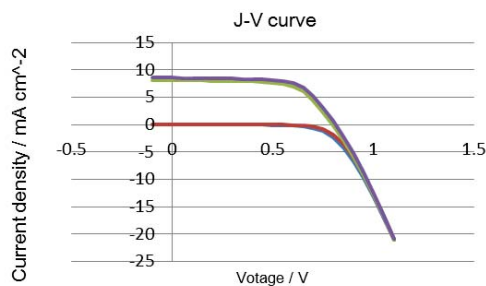
図 1.1.2.2-11 素子特性

結果は、3%程度の効率が得られた。素子効率の基板間のバラツキは PCE 値で 0.4%程度と比較的安定して素子作製が出来ることがわかった。次に PbCl_2 の純度の違いによる素子特性への影響を見た。使用した PbCl_2 の純度は 99%と 99.999%を用い、作製条件は前述の条件とした。純度 99%の結果を図 1.1.2.2-12 に純度 99.999%の結果を図 1.1.2.2-13 に示す。



サンプル	m70-a	
測定方向	順(→+)	逆(+→-)
Jsc (mA/cm ²)	8.904	9.820
Voc (V)	0.78	0.79
FF	0.567	0.561
PCE (%)	3.93	4.38
Rs (Ω)	3.7E+01	3.5E+01
Rsh (Ω)	4.9E+03	4.7E+03

図 1.1.2.2-12 PbCl_2 の純度の違う素子特性 (純度 99%)



サンプル	m63-c	
測定方向	順(→+)	逆(+→-)
Jsc (mA/cm ²)	8.091	8.521
Voc (V)	0.80	0.81
FF	0.648	0.654
PCE (%)	4.18	4.53
Rs (Ω)	2.9E+01	2.8E+01
Rsh (Ω)	3.0E+03	5.2E+03

図 1.1.2.2-13 PbCl_2 の純度の違う素子特性 (純度 99.999%)

純度の違う PbCl_2 を用いて素子作製を行ったが、両者の効率に有意差は認められなかった。このことから、初期効率に関しては純度 99%を用いても問題ないことがわかった。

1.1.2.2.4 P2 基準素子の封止検討

PbCl₂+CH₃NH₃I(MAI)を用いた 1step 法による素子作製で比較的安定して PCE が 4% 程度のセルが得られるようになってきたことから、封止素子の検討を行った。封止素子の構造を図 1.1.2.2-14 に素子構成を表 1.1.2.2-3 に、封止前の同一バッチ素子の測定結果を図 1.1.2.2-15 に、封止後の測定結果を図 1.1.2.2-16 に示す。

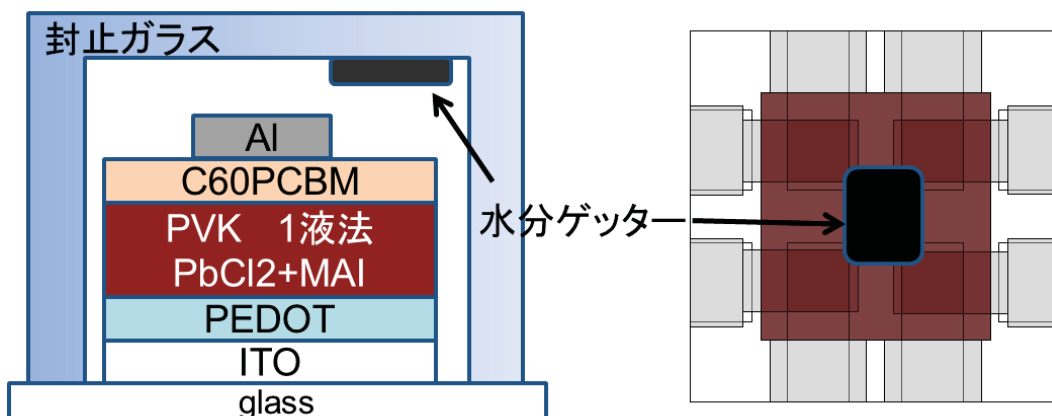
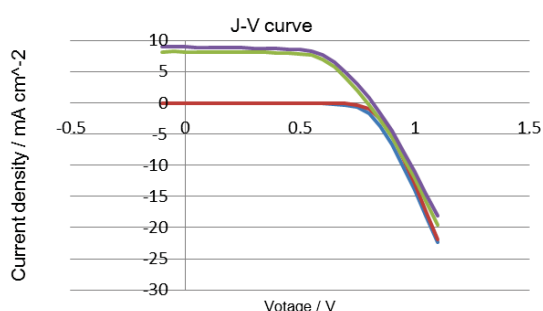


図 1.1.2.2-14 封止素子の構造

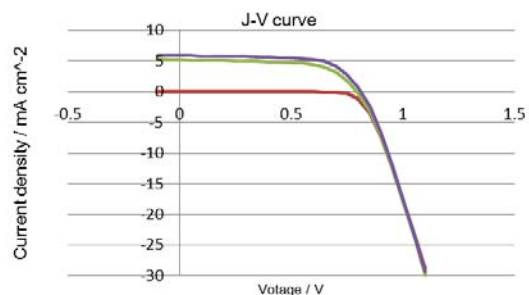
表 1.1.2.2-3 素子構成

基板	下部電極	下部バッファ	発電層	上部バッファ	電極
glass	ITO	AI4083	PbCl ₂ +MAI	C60PCBM 4.3wt%	Al



サンプル	m74	
測定	順(-->+)	逆(+>--)
Jsc (mA/cm ²)	8.219	8.980
Voc (V)	0.79	0.82
FF	0.657	0.635
PCE (%)	4.29	4.66
Rs (Ω)	3.1E+01	3.1E+01
Rsh (Ω)	1.3E+04	4.3E+03

図 1.1.2.2-15 封止前の素子特性



サンプル	m78	
Jsc (mA/cm ²)	5.243	5.948
Voc (V)	0.79	0.81
FF	0.645	0.671
PCE (%)	2.69	3.24
Rs (Ω)	2.0E+01	1.9E+01
Rsh (Ω)	1.5E+03	3.7E+03

(順→+) (逆+→-)

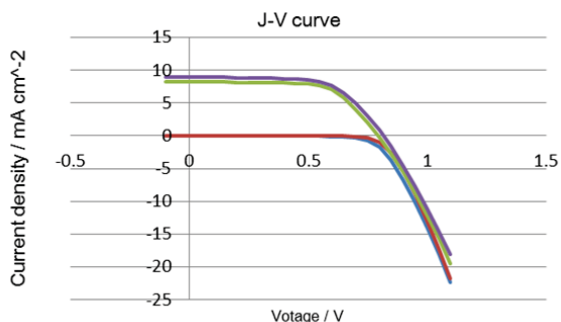
図 1.1.2.2-16 封止後の素子特性

ここで同一素子の封止前後の特性を比較していない理由は、封止前素子を図 1.1.2.2-17 に示す N₂ 雰囲気 BOX 中に入れて J-V 測定を行っても、測定している間に劣化してしまうためである。これまでの検討で、同一バッチで作製した素子の特性バラツキは僅かであることがわかっていることから、封止を行うことにより約 4% 有った効率が 2% 台まで低下したものと思われる。

次に、前述の N₂ 雰囲気 BOX 中で 30 分保存前後の同一素子の特性を図 1.1.2.2-18 と図 1.1.2.2-19 に示す。N₂ 雰囲気 BOX 中に保管したにもかかわらず、明らかに発電特性が変化していることがわかる。

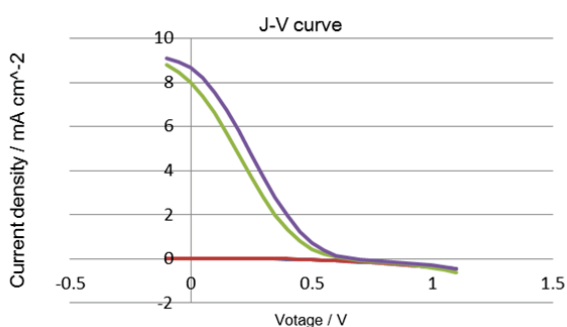


図 1.1.2.2-17 N₂ 雰囲気 BOX の写真



サンプル	m74	
測定	順(-->+)	逆(+>--)
Jsc (mA/cm ²)	8.219	8.980
Voc (V)	0.79	0.82
FF	0.657	0.635
PCE (%)	4.29	4.66
Rs (Ω)	3.1E+01	3.1E+01
Rsh (Ω)	1.3E+04	4.3E+03

図 1.1.2.2-18 N₂ 雰囲気 BOX 中測定 (初期)



サンプル	m74	
測定	順(-->+)	逆(+>--)
Jsc (mA/cm ²)	7.999	8.653
Voc (V)	0.64	0.68
FF	0.183	0.205
PCE (%)	0.95	1.20
Rs (Ω)	1.4E+03	1.9E+03
Rsh (Ω)	2.5E+02	4.7E+02

図 1.1.2.2-19 N₂ 雰囲気 BOX 中測定 (30min 後)

1.1.2.2.5 P2 基準素子の電極材料検討

前述の素子の劣化が激しい原因として、Al電極の劣化が考えられるため、電極を Al、Ag、Au の 3 種類でセル作製を行った。図 1.1.2.2-20 の左側にグローブボックス中のセルの写真を示す。図 1.1.2.2-20 右側にセルを大気に出して数秒後の写真を示す。Al を電極として用いたセルは PVS とコンタクトしている部分が白濁する結果となった。一方、Ag と Au に関しては目視レベルでの変化は見られなかった。このため、PEDOT を用いたセルには、電極として Ag を用いることとした。

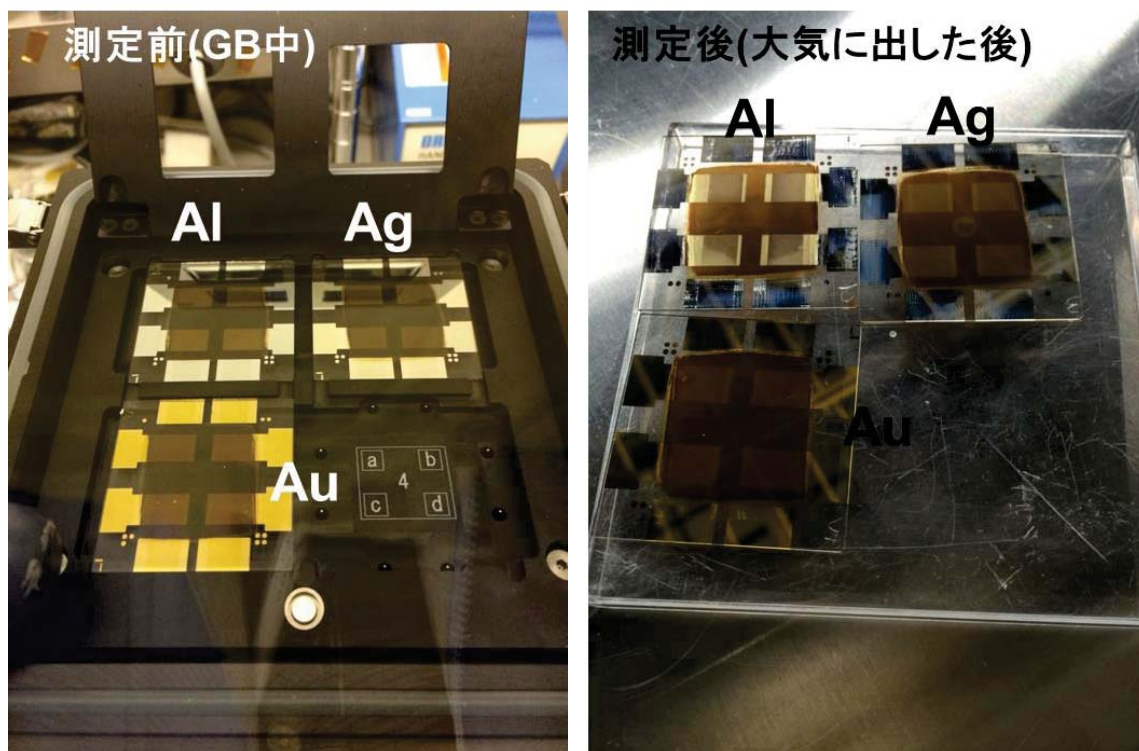


図 1.1.2.2-20 電極違い素子の写真

1.1.2.2.6 塗布手順の検討

グローブボックスの吸着剤の劣化を防止する目的で、グローブボックスの循環を止めた状態で PVS 膜のスピンコートを行っている。このため複数の基板に $\text{PbCl}_2 + \text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}(\text{MAI})$ の DMF 溶液をスピンコートすると、その塗布の順番により、膜に変化が見られることがわかった。その写真を図 1.1.2.2-21 に示す。写真に示した番号は塗布した順番である。写真から明らかに⑤、⑥では膜の色が薄くなっている。この原因は、おそらくグローブボックス内に残る DMF の影響だと思われる。このため現在は 1 回スピンコートを行う度に、グローブボックス内のパージを行うこととした。このパージを行うことにより膜の色の変化は無くなった。図 1.1.2.2-22 にパージ行程の有無による PVS 膜表面の SEM 像を示す。パージを行うことにより、明らかに PVS 膜の穴が小さくなっているのがわかる。

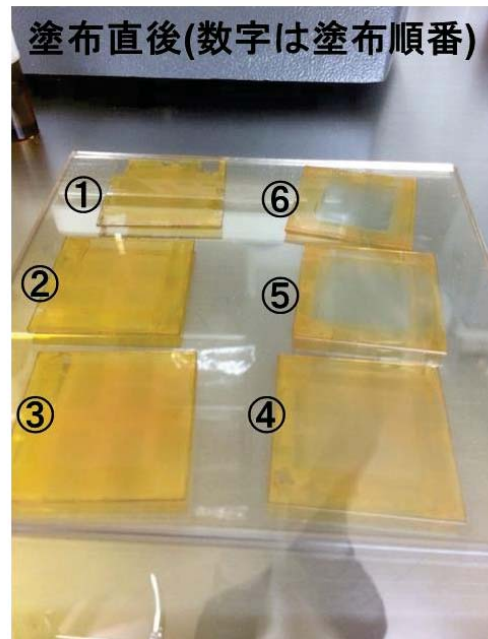


図 1.1.2.2-21 塗布順の素子写真

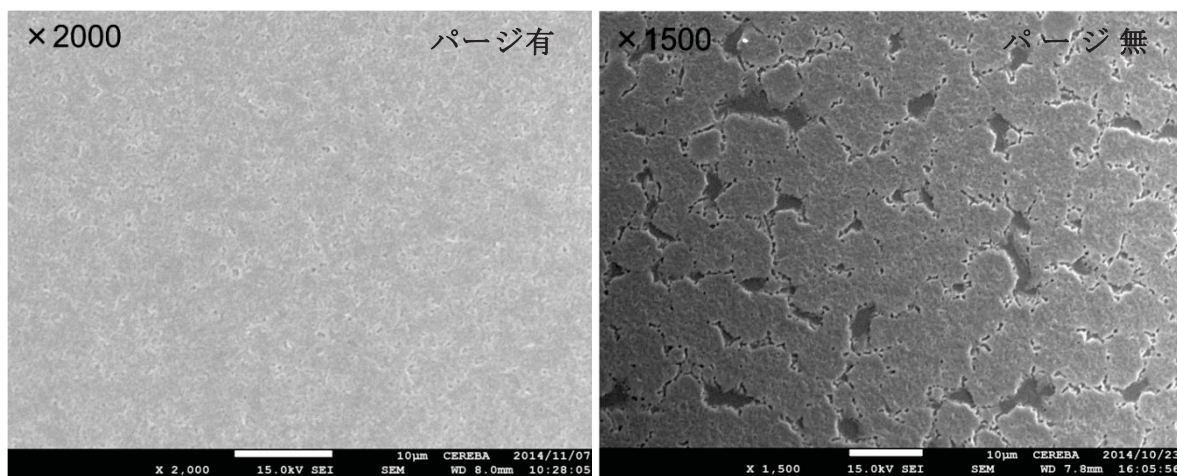


図 1.1.2.2-22 ページ有無素子の SEM 像

電極を Al から Ag に変え、PVS 膜塗布時のグローブボックス内パージを基板ごとに行う工程を取り入れて作製した素子の評価を行った。表 1.1.2.2-4 に素子特性を、図 1.1.2.2-23 に J-V 特性を示す。

表 1.1.2.2-4 パージ行程を取り入れた素子の特性

サンプル	m114-a		m114-b		m114-c		m114-d	
測定	順(-->+)	逆(+>--)	順(-->+)	逆(+>--)	順(-->+)	逆(+>--)	順(-->+)	逆(+>--)
Jsc (mA/cm ²)	9.983	10.873	9.951	10.690	11.508	11.959	11.206	11.606
Voc (V)	0.78	0.80	0.79	0.81	0.82	0.84	0.82	0.84
FF	0.593	0.595	0.602	0.595	0.588	0.587	0.590	0.589
PCE (%)	4.61	5.15	4.74	5.15	5.56	5.90	5.43	5.73
Rs (Ω)	7.4E+01	7.6E+01	6.9E+01	7.0E+01	7.6E+01	7.4E+01	6.7E+01	6.5E+01
Rsh (Ω)	2.5E+04	4.0E+03	9.9E+04	3.8E+03	4.6E+03	4.1E+03	8.3E+03	3.8E+03

サンプル	m117-a		m117-b		m117-c		m117-d	
Jsc (mA/cm ²)	12.042	12.320	11.558	11.716	8.947	9.671	9.664	10.204
Voc (V)	0.83	0.84	0.83	0.85	0.82	0.84	0.83	0.84
FF	0.574	0.578	0.579	0.580	0.606	0.601	0.599	0.599
PCE (%)	5.71	6.00	5.58	5.77	4.44	4.87	4.78	5.14
Rs (Ω)	6.7E+01	6.6E+01	6.4E+01	6.3E+01	8.2E+01	7.8E+01	7.1E+01	6.9E+01
Rsh (Ω)	3.6E+03	4.1E+03	5.7E+03	4.4E+03	6.1E+03	4.0E+03	1.1E+04	3.9E+03

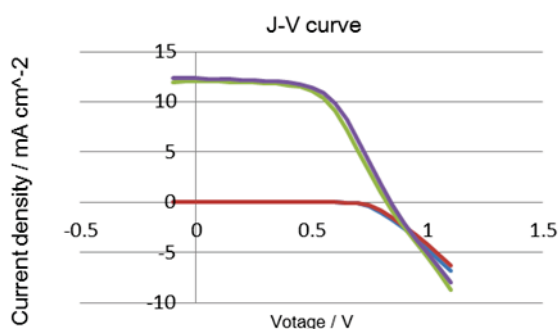


図 1.1.2.2-23 素子特性 (m117-a)

8 素子作製して、効率が 4.5%~6%とパージを行わない場合に比べバラツキが減少する結果となった。Ag 電極と Al 電極との比較では Ag 電極の方が FF は低下するものの Jsc が増加し、効率は高くなる結果が得られた。

1.1.2.2.7 大気中アニール処理の検討

次に、大気中アニール処理の検討を行った。これまでの作製方法との違いは、ペロブスカイト膜のスパインコートまでは変わらないが、コート後に基板をグローブボックスの外に出してアニールを行う点にある。アニール後はまた、グローブボックス内に基板を戻し、これまでと同様の後工程を行う。図 1.1.2.2-24 に湿度の管理を行いながらアニール処理を行う簡易グローブボックスの写真を、表 1.1.2.12-5 と図 1.1.2.2-25 にグローブボックス中と湿度 40%雰囲気下でアニール処理を行った素子の特性を示す。

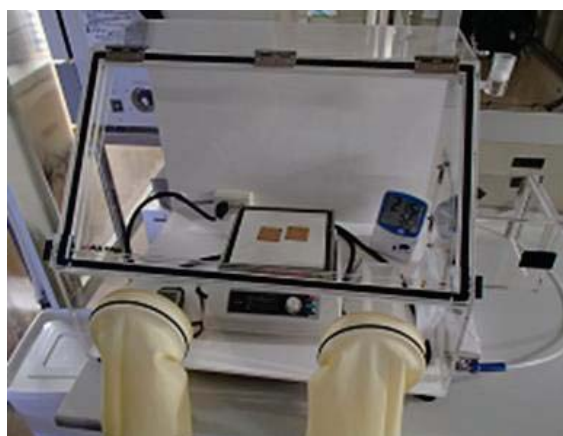


図 1.1.2.2-24 湿度コントロールグローブボックス

表 1.1.2.2-5 窒素中及び大気中アニール処理素子の特性

サンプル	m144		m147	
詳細	ref	YM01	大気中アニール	YM04
測定	順(-->+)	逆(+>--)	順(-->+)	逆(+>--)
Jsc (mA/cm ²)	10.670	11.445	15.266	15.912
Voc (V)	0.81	0.82	0.90	0.91
FF	0.592	0.584	0.609	0.600
PCE (%)	5.09	5.51	8.37	8.65
Rs (Ω)	1.2E+02	1.1E+02	6.2E+01	6.0E+01
Rsh (Ω)	4.2E+03	4.8E+03	3.9E+02	4.0E+03

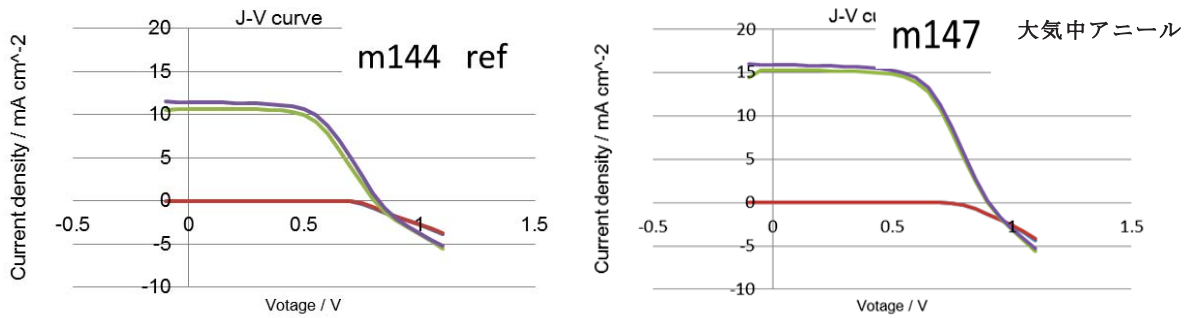


図 1.1.2.2-25 窒素中及び大気中アニール処理素子の特性

大気中アニール処理を行った結果、 J_{sc} 、 V_{oc} 、 FF 全てが上昇し、効率が 5%から 8%に向上する結果が得られ、大気中アニール処理が効率向上に有効であることがわかった。次にグローブボックス中でアニール処理を行った素子と、湿度 60%でアニール処理を行った素子特性を表 1.1.2.2-6 と図 1.1.2.2-26 に示す。また、図 1.1.2.2-27、28、29 に湿度が 40%と 60%雰囲気下でアニール処理を行った膜の SEM 像と XRD 測定結果、アニール開始直後の写真をそれぞれ示す。

表 1.1.2.2-6 湿度の違う雰囲気中でアニール処理した素子の特性

サンプル	YM01		YM02	
詳細	ref(グローブボックス中)		湿度60%でアニール	
測定	順(-→+)	逆(+→-)	順(-→+)	逆(+→-)
J_{sc} (mA/cm ²)	11.206	11.402	8.248	10.421
V_{oc} (V)	0.80	0.80	0.65	0.69
FF	0.490	0.515	0.521	0.512
PCE (%)	4.38	4.72	2.81	3.68
R_s (Ω)	1.6E+02	1.8E+02	1.3E+02	1.4E+02
R_{sh} (Ω)	1.0E+03	2.9E+03	4.8E+03	1.5E+03

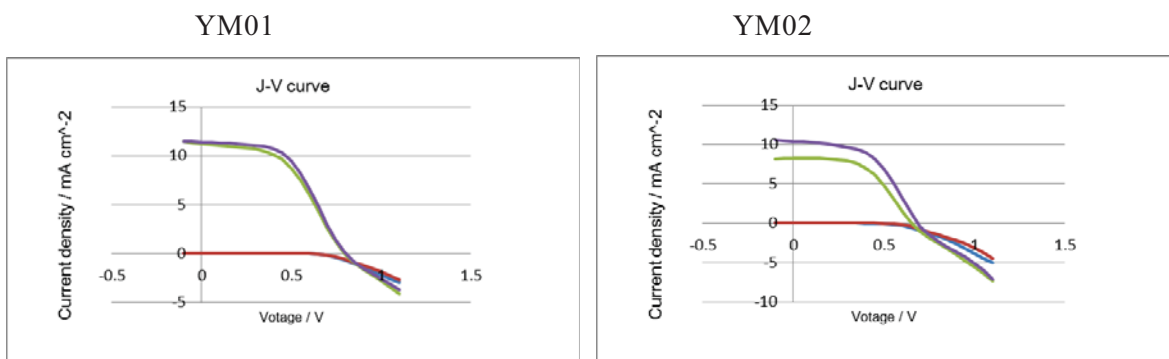


図 1.1.2.2-26 湿度の違う雰囲気中でアニール処理した素子の特性

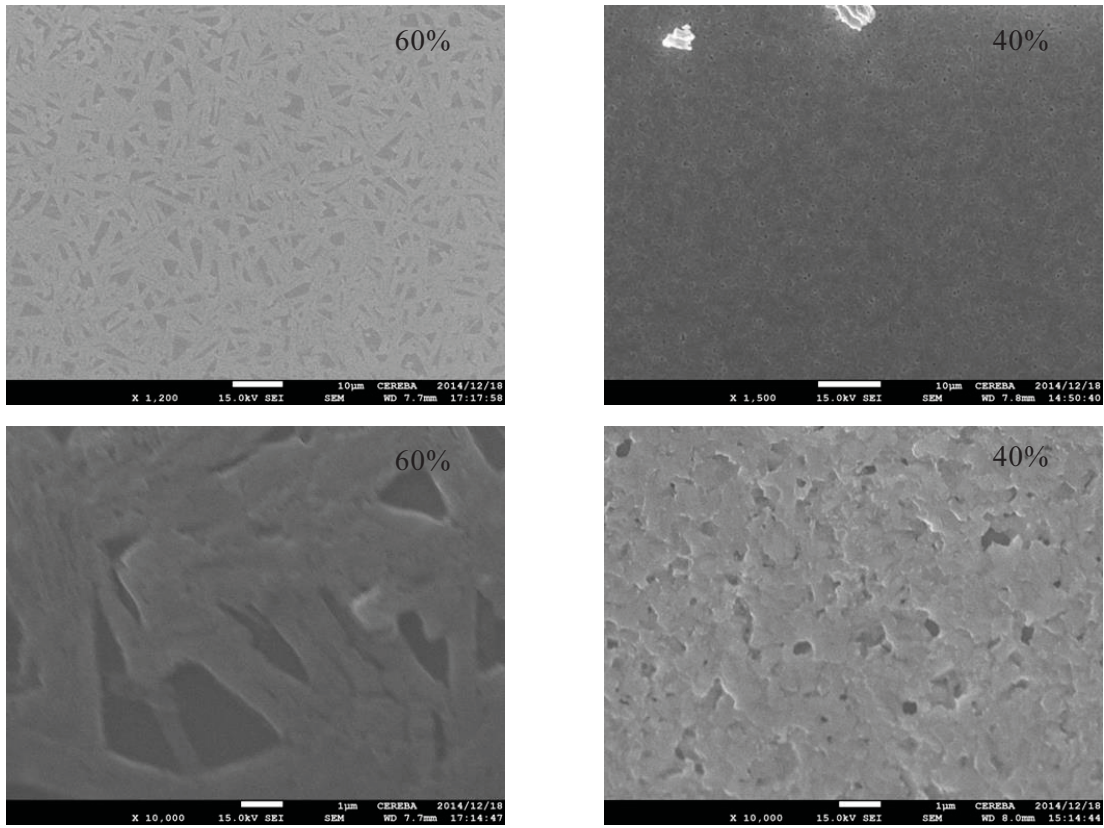


図 1.1.2.2-27 湿度の違う雰囲気中でアニール処理した素子の表面 SEM 像

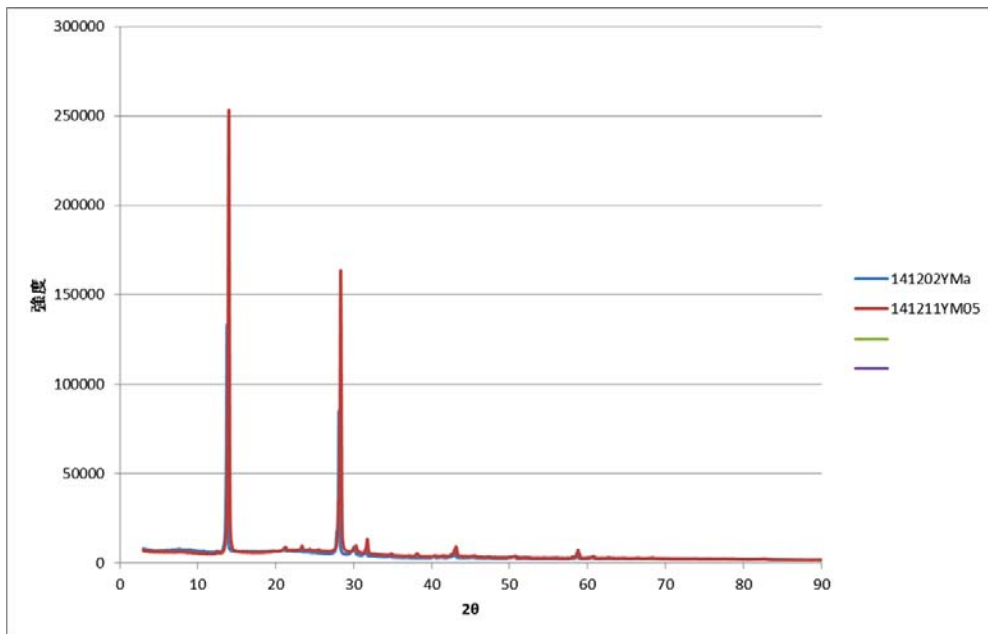
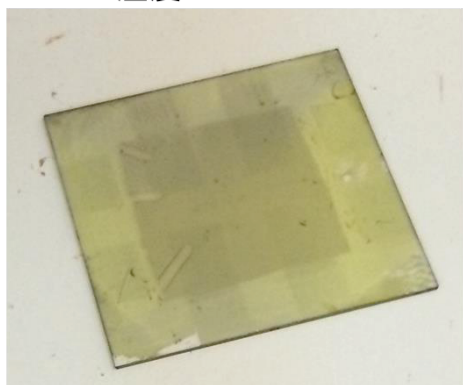


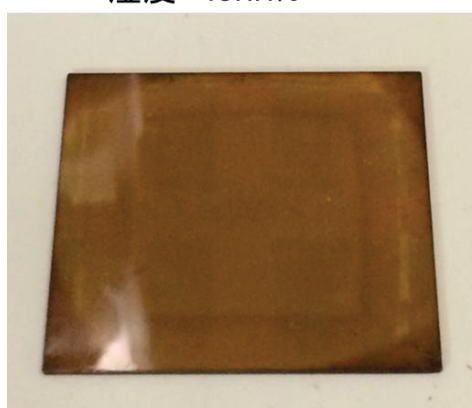
図 1.1.2.2-28 湿度の違う雰囲気中でアニール処理した素子の XRD

湿度 60RH%



90°Cアニールを始めるとすぐに色が抜ける(この後黒くなる)

湿度 40RH%



色が抜けることはなかった

図 1.1.2.2-29 湿度の違う雰囲気中でアニール処理した PVS 膜

湿度 60% 雰囲気中でアニール処理を行うと、グローブボックス中でアニール処理を行った素子よりも特性が悪くなる結果であった。湿度が 40% と 60% 雰囲気下でアニール処理した膜の表面の SEM 観察を行った結果は、湿度が 60% 雰囲気下でアニール処理した膜の表面は細長い針状の結晶が見られ、湿度 40% でアニール処理を行った膜よりも、表面の穴が大きい傾向にあることがわかる。次に、XRD の測定結果からは、湿度 40% と 60% でのアニール処理で違いは見られていない。また、湿度 60% 雰囲気下でアニール処理を行うと、アニール開始の初期段階で膜の色が透明になる現象が確認された。この膜の色は、その後のアニール時間の経過とともに着色され、通常アニール時間の 2 時間後には、湿度 40% でアニール処理した色と変わらない結果となった。

1.1.2.2.8 P2 基準素子の耐久性検討

PEDOT を用いた P2 基準素子の 1Sun 照射試験を行った。試験前の特性を表 1.1.2.2-7 に、耐久性試験結果を図 1.1.2.2-30 に示す。ここで PEDOT の耐久性への影響を見るために PEDOT を入れない素子も同時に作製して耐久性を見た。結果は P2 基準素子(赤ライン)では数時間で大幅に効率が低下する結果となった。一方、PEDOT を入れない素子(緑ライン)は、初期効率は低いが 1Sun 照射開始から効率が上昇した後、ほぼ初期値を維持する結果となった。この結果から、PEDOT が P2 基準素子の耐久性を悪くしている原因の可能性が考えられる。

表 1.1.2.2-7 1Sun 耐久性試験に用いた素子特性

	Forward	Reverse
Jsc(mA/cm ²)	18.25	18.30
Voc (V)	0.89	0.90
FF	0.643	0.652
PCE(%)	10.50	10.73

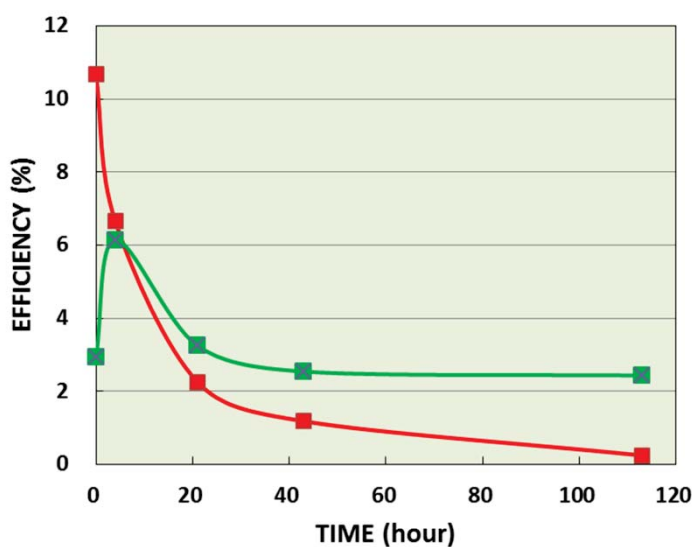


図 1.1.2.2-30 P2 基準素子の 1Sun 照射試験

参考文献

[1] Adam Pockett, Giles E. Eperon, Timo Peltola, Henry J. Snaith, Alison Walker, Laurence M. Peter, and Petra J. Cameron, The Journal of Physical Chemistry C 2015 119 (7), 3456-3465.

1.1.2.3 P3、P3B 基準素子の開発

基準素子 P2 では透明導電膜として ITO を用い、その上に 150°C 焼成を行った PEDOT を HTM とした順型構造のペロブスカイト素子の検討を行った。ここで順型構造として光入射側から P 型材料、N 型材料を積層した構造を順型構造と定義し、光入射側から N 型材料、P 型材料の順で積層した構造を逆型構造と定義している。一方、P3、P3B 基準素子構造では同じく透明導電膜として ITO を用い、その上に 120°C 以下で成膜した TiO₂ を積層した逆型構造のペロブスカイト素子の検討を行った。図 1.1.2.3-1 に P3、P3B 基準素子の構造を示す。ここで P3 基準素子と P3B 基準素子の違いの詳細に関しては後述するが、P3 基準素子ではペロブスカイト膜の成膜方法として P2 基準素子と同様に、湿度を 30%~40% にコントロールした大気雰囲気酸化で長時間アニール処理を行う方法を用いている。この手法の欠点はアニールに長時間かかる事と、外気温の変動により素子特性のバラツキが大きい事である。2014 年に韓国の Seok らのグループから CH₃NH₃I と PbI₂ の DMSO 混合溶液のスピンコート中にトルエンを滴下する事により平坦で均一な膜が得られるとの報告があった [1]。我々はグローブボックス中で作製できるこの手法をとり取り入れ、検討を行ったところ安定して高効率を得られる結果が得られた。このため、この手法で作製した素子を P3B 基準素子とした。

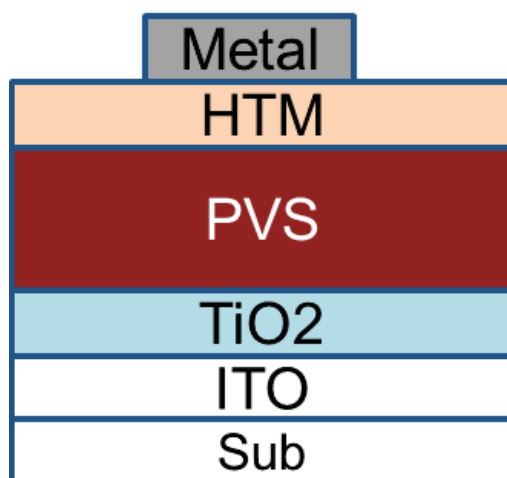


図 1.1.2.3-1 P3、P3B 基準素子

1.1.2.3.1 P3、P3B 基準素子のジオメトリー

P3、P3B 基準素子のジオメトリーとして、基板サイズが 42mm×42mm の 1sun 照射用ジオメトリーと基板サイズが 26mm×28mm の Multi-sun 照射用のジオメトリーの 2 種類が有る。図 1.1.2.3-2 と 1.1.2.3-3 に 1sun 照射用と Multi-sun 照射用のジオメトリーを示す。42mm×42mm 基板では、7mm 角セルが 4 個配置されているジオメトリーである。また 26mm×28mm 基板では 2mm 角セルが 2 個、3mm×4mm セルが 2 個配置されるジオメトリーとなっている。

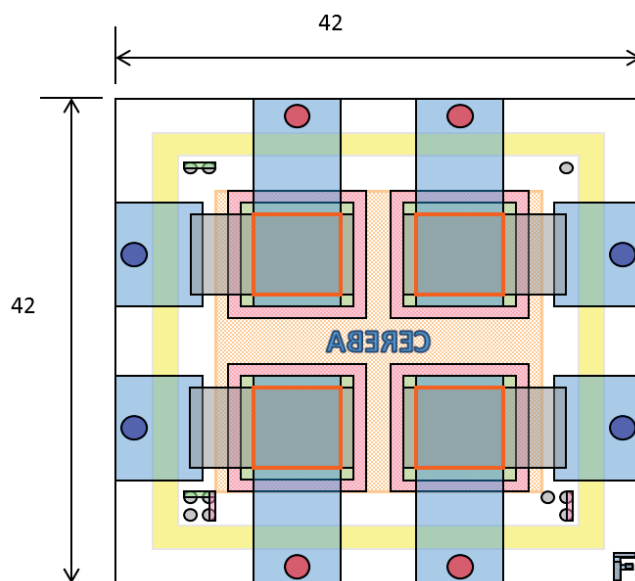


図 1.1.2.3-2 P3、P3B 基準素子の 1sun 照射用ジオメトリー

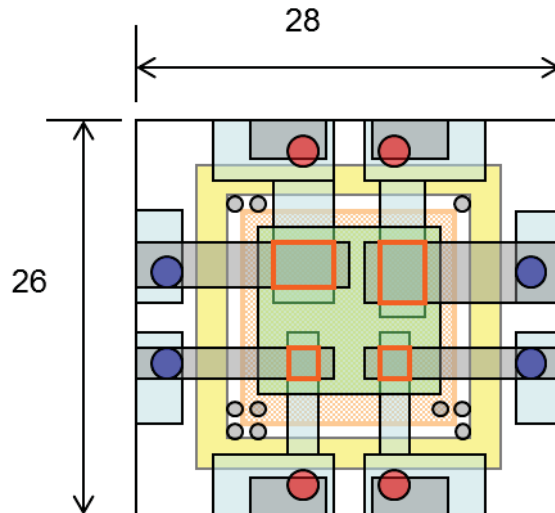


図 1.1.2.3-3 P3、P3B 基準素子の Multi-sun 照射用ジオメトリー

1.1.2.3.2 P3 基準素子の詳細素子構造

基準素子素子構造を図 1.1.2.3-4 に示す。0.7mm 厚のガラス基板上に ITO があらかじめパターニングされた基板を用いて、その上にプラズマ ALD 装置で TiO₂ 膜を 20nm 成膜する。その後、1step 法と呼ばれる PbCl₂ と CH₃NH₃I (MAI) の混合 DMF 溶液のスピンドットを行いペロブスカイト膜の成膜を行う。そして、その上に HTM として Spiro-OMeTAD をコートし、最後に電極として Au の真空蒸着を行っている。ペロブスカイト太陽電池は水分及び酸素の影響を受けやすいと考えられるため、有機 EL に用いられる封止技術の窒素雰囲気中で UV 硬化エポキシ樹脂を用い素子基板と封止缶を貼り合わせ、さらに封止雰囲気内部に接着剤から僅かに侵入してくる水分を吸収するゲッター材料を入れる封止を行っている。

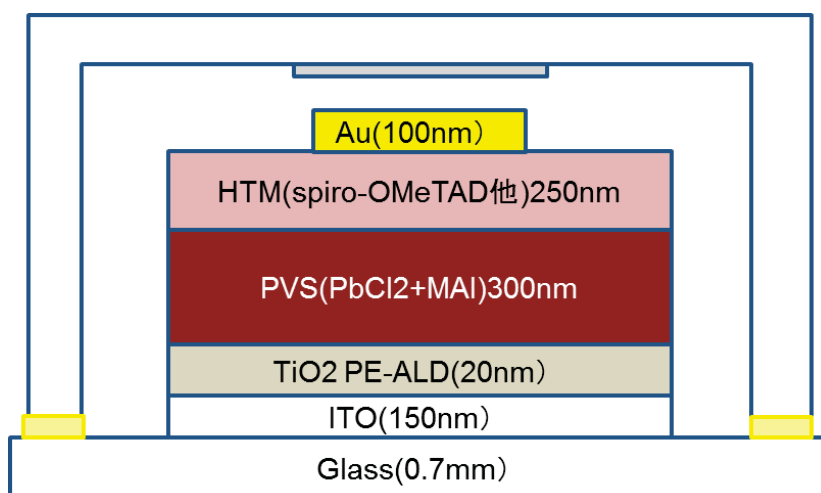


図 1.1.2.3-4 基準素子 P3 の素子構造

1.1.2.3.3 P3 基準素子作製手法の確立

1.1.2.2 では PEDOT を用いた P2 基準素子の検討結果に関して示したが、耐久性に関しては不十分な結果であった。そこで P3 基準素子ではバッファーとして吸湿や水分などによる劣化が無いと思われる無機材料の TiO_2 を用いる素子を検討することとした。ここで n 型材用である TiO_2 を用いることから、ペロブスカイト素子の構成は P1 基準素子と同様の逆型構造(透明導電膜/n 型材料/ペロブスカイト/p 型材料/金属電極)となる。ここで TiO_2 の成膜方法として EB 蒸着やスパッタ法など様々な成膜方法が考えられるが、P3 基準素子では R2R によるフレキシブル素子をターゲットとしているため低温成膜が可能で 10m/s 以上のライン速度が得られ、被覆性能が非常に高いことから膜にピンホールが無いと言われる PE-ALD を採用する事とした。参考に P3 基準素子の構造と 1sun 照射 72 時間までの特性を図 1.1.2.3-5 に示す。初期の効率低下は有るものの 6%以上の効率を保持しており P2 基準素子の様な劣化は見られていないことがわかる。

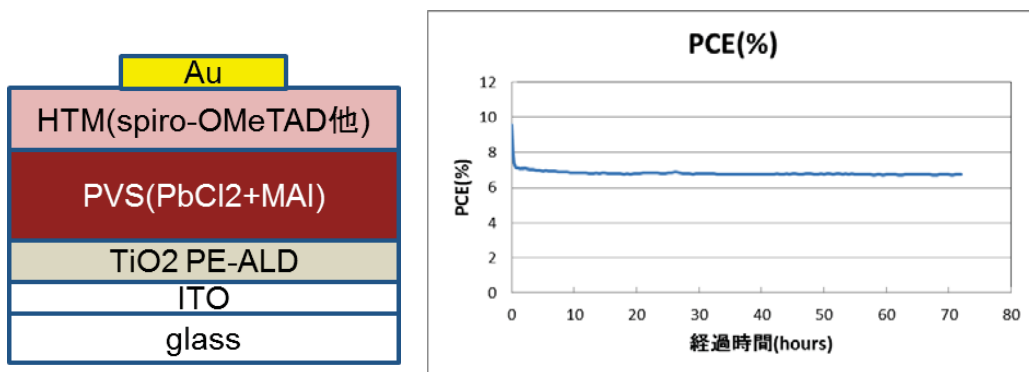


図 1.1.2.3-5 P3 基準素子の構造と 1sun 照射 72 時間までの特性

参考データ

1. HTM (Spiro) 材料膜厚の影響評価

P3 基準素子では HTM として Spiro-OMeTAD を用いている。この Spiro-OMeTAD の膜厚を変えた場合の素子特性への影響を調べた。標準は Spiro-OMeTAD (72.3g)、LiTFSI (9.1g)、Co(4-tButylpyridyl-2-1H-pyrazole)₃・3TFSI (8.7mg)、クロロベンゼン (1mL)、TBP (28.8 μL) で調液を行っているが、濃度を標準、2倍、半分と変えて HTM の塗布を行った。ここで塗布のスピンコート回転数は 4000rpm に固定している。

図 1.1.2.3-6 と表 1.1.2.3-1 に HTM 膜厚を変えた場合の素子特性を示す。

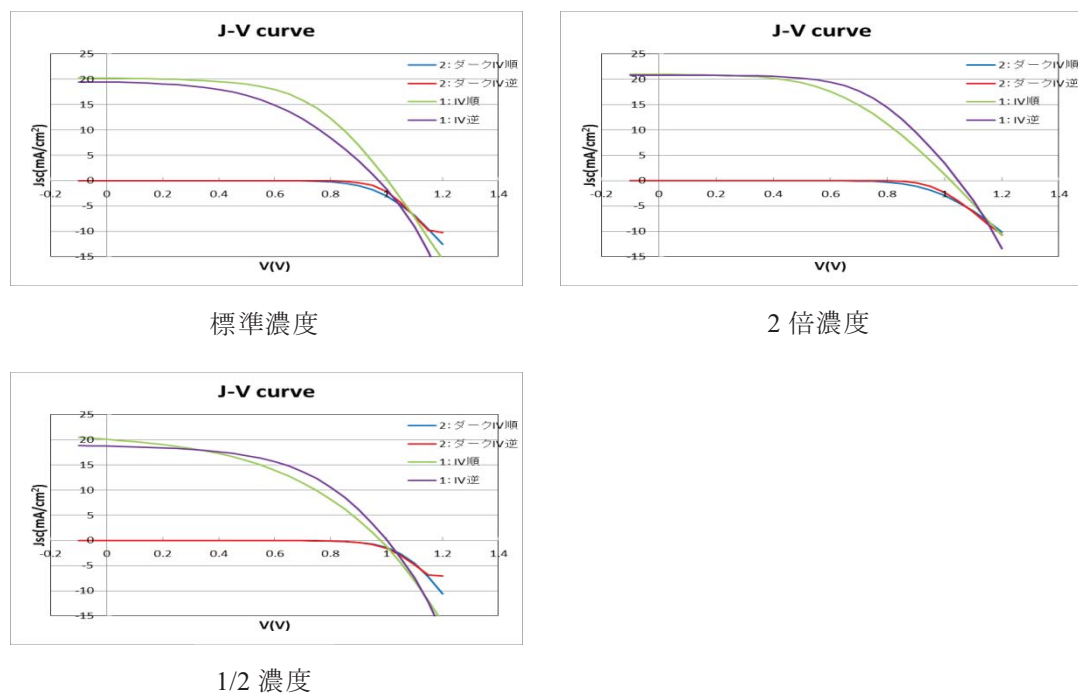


図 1.1.2.3-6 P3 基準素子 HTM 膜厚を変えた場合の素子特性

表 1.1.2.3-1 P3 基準素子 HTM 膜厚を変えた場合の素子特性

サンプル	(1) HTM 標準		(2) HTM2 倍		(3) HTM 半分	
	順(-→+)	逆(+→-)	順(-→+)	逆(+→-)	順(-→+)	逆(+→-)
J _{SC} (mA/cm ²)	20.21	19.43	20.99	20.81	20.07	18.75
V _{OC} (V)	1.00	0.97	1.02	1.05	0.98	1.00
FF	0.55	0.47	0.50	0.57	0.43	0.51
PCE(%)	11.2	9.0	10.6	12.4	8.4	9.6
R _s (Ω)	13.19	13.15	17.13	13.58	14.76	12.85
R _{sh} (Ω)	2047.08	1506.07	2195.12	9877.41	210.42	849.75

標準及び 2 倍濃度素子の特性に大きな違いは見られないが、濃度を半分にした素子は FF が低下して効率の低下が見られた。また、濃度を半分にしたサンプルではリークが発生する素子も見られた。次に、HTM 濃度を変えた素子の断面 SEM を図 1.1.2.3-7 に示す。

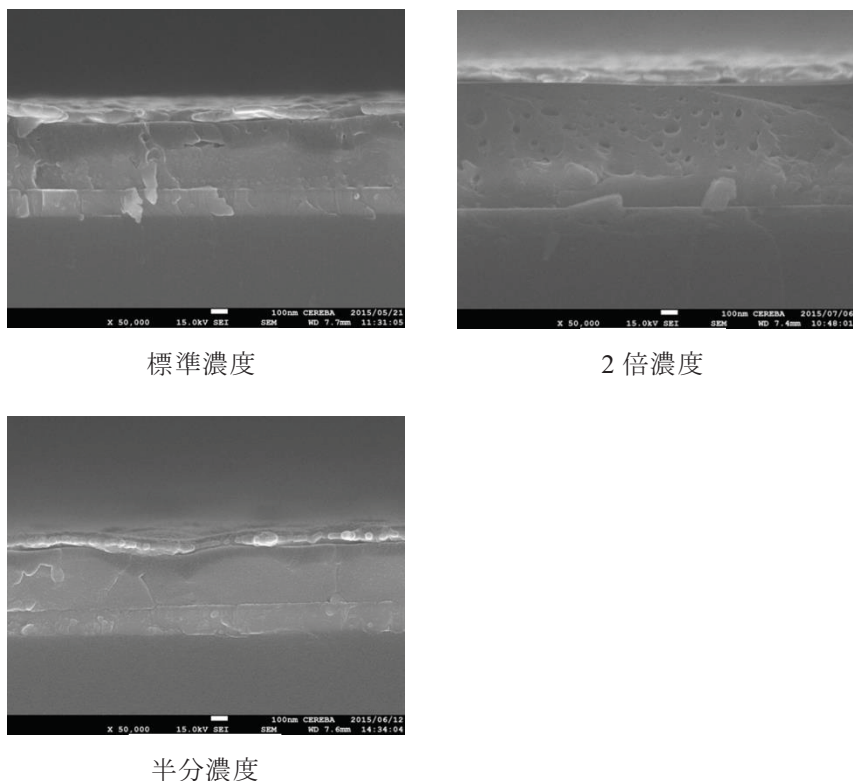


図 1.1.2.3-7 HTM 膜厚を変えた P3 基準素子の断面 SEM

2. HTM 材料の検討

P3 基準素子では HTM 材料として Spiro-OMeTAD を用いているが、効率向上のために Spiro-OMeTAD にドーパントとして LiTFSI 等を入れているが、これらのドーパントの安定性が低いことが論文等で指摘されている。そこで P3 基準素子の構造で HTM 部分だけを別の p 型材料である P3HT に変えて素子を作製して評価を行った。作製した素子は P3HT の膜厚を変えるために 20、10、5mg/ml の 3 種類のクロロベンゼン溶液を用いた。また、スピノートの回転数は 2000rpm である。得られた J-V 特性を図 1.1.2.3-8 と表 1.1.2.3-2 に示す。また、素子写真を図 1.1.2.3-9 に示す。

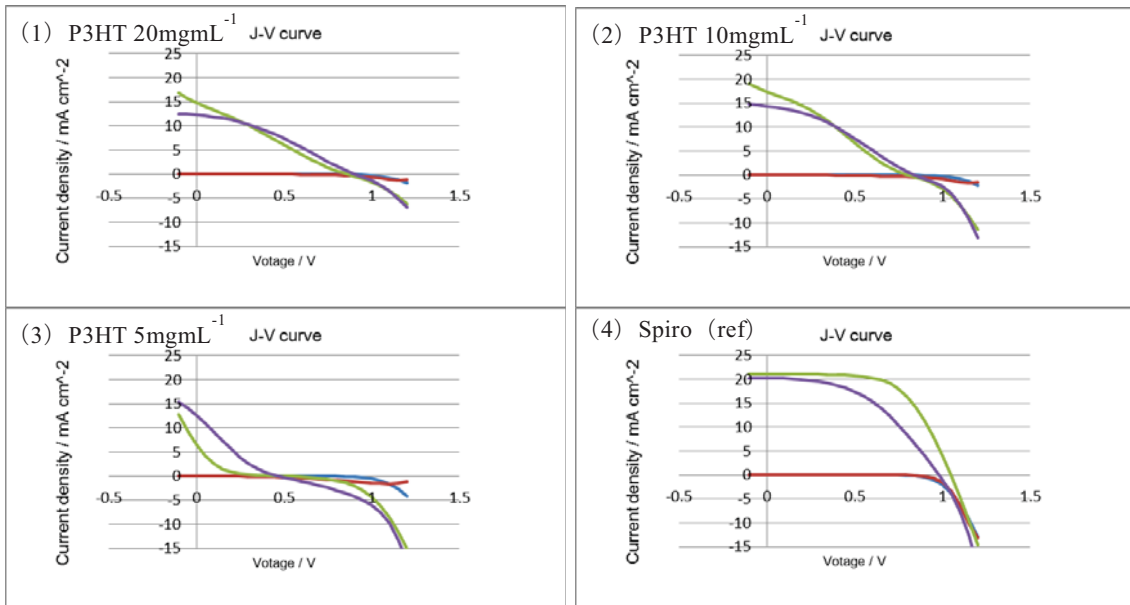


図 1.1.2.3-8 HTM 材料を P3HT に変えた基準素子 P3 の J-V 特性

表 1.1.2.3-2 HTM 材料を P3HT に変えた基準素子 P3 の J-V 特性

サンプル	(1)P3HT 20 mgmL ⁻¹		(2)P3HT 10 mgmL ⁻¹		(3)P3HT 5 mgmL ⁻¹		(4)ref.	
	順 (-→+)	逆 (+→-)	順 (-→+)	逆 (+→-)	順 (-→+)	逆 (+→-)	順 (-→+)	逆 (+→-)
J _{SC} (mA/cm ²)	14.86	12.27	17.42	14.42	6.57	12.65	21.12	20.22
V _{OC} (V)	0.86	0.90	0.80	0.84	0.50	0.47	1.05	0.98
FF	0.25	0.33	0.28	0.33	0.08	0.19	0.61	0.46
PCE (%)	3.2	3.7	3.9	4.0	0.2	1.1	13.6	9.2
Rs (Ω)	52.34	43.92	28.61	25.79	23.17	24.57	11.43	14.24
Rsh (Ω)	58.93	323.66	69.09	239.50	20.96	-	3976.83	5498.72

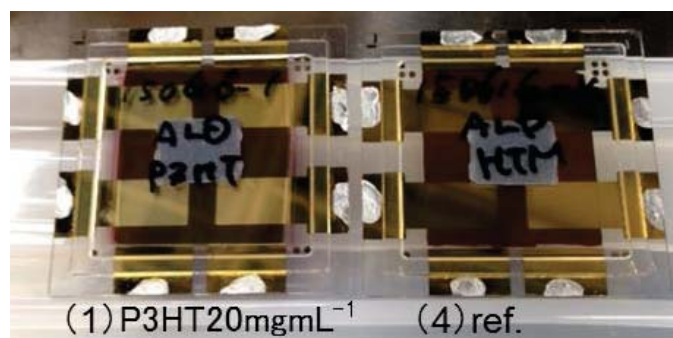


図 1.1.2.3-9 HTM 材料を P3HT に変えた P3 基準素子の写真

Ref の Spiro に比べると P3HT を用いた素子は低い効率である。この原因は図 1.1.2.3-9 の写真にあるように、Spiro を用いた ref 素子では電極が金属光沢を示しているが、P3HT を用いた素子は電極金属が白く見えている。この原因は、今回の実験に用いた P3HT の濃度では十分にペロブスカイト膜の表面の凹凸を平坦化することができず、P3HT をコートした後も表面に凹凸が残り、その上に蒸着した Au が光を乱反射して白く見えていると考えられる。P3HT を用いてペロブスカイト膜の表面を平坦化するためには、濃度をさらに濃くして素子作製を行い、特性評価を行う必要がある。

3. PE-ALD による TiO₂ 以外の成膜方法の評価

P3 基準素子の成膜には、PE-ALD 装置を用いて TiO₂ 膜の成膜を行っているが、他の成膜方法で TiO₂ 膜を成膜した時のペロブスカイト太陽電池の特性評価を行った。この時、TiO₂ 以外の素子作製方法は P3 基準素子の作製方法を用いている。

① オゾン ALD 装置による TiO₂ 膜

オゾン ALD 装置を用いて TiO₂ 膜の成膜を行い、素子化した素子の特性を図 1.1.2.3-10 と表 1.1.2.3-3 に示す。

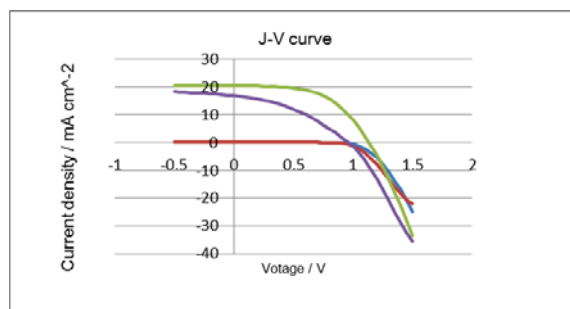


図 1.1.2.3-10 オゾン ALD 装置で TiO₂ 膜を成膜した素子の特性

表 1.1.2.3-3 オゾン ALD 装置で TiO₂ 膜を成膜した素子の特性

測定方向	順(-→+)	逆(+→-)
J _{sc} (mA/cm ²)	20.48	16.81
V _{oc} (V)	1.13	0.96
FF	0.54	0.38
PCE(%)	12.64	6.10
R _s (Ω)	10.35	12.68
R _{sh} (Ω)	2818.97	219.14

ヒステリシスは大きいものの、PE-ALD と同等の素子性能が得られている。

② スパッタによる TiO₂ 膜

成膜に用いたターゲットはφ3inch の TiO₂ である。成膜条件は 300W、Ar : 10sccm、O₂ : 2sccm、成膜時間は 23min で膜厚は 18nm である。素子特性を図 1.1.2.3-11 と表 1.1.2.3-4 に示す。

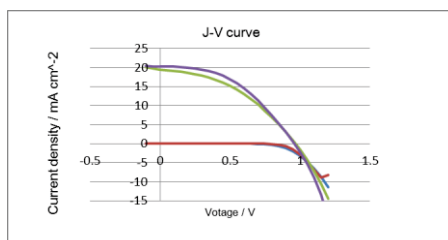


図 1.1.2.3-11 スパッタで TiO₂ 膜を成膜した素子の J-V カーブ

表 1.1.2.3-4 スパッタで TiO₂ 膜を成膜した素子の特性

測定方向	順(-→+)	逆(+→-)
J _{sc} (mA/cm ²)	19.47	20.30
V _{oc} (V)	0.97	0.96
FF	0.42	0.45
PCE(%)	7.8	8.7
R _s (Ω)	17.33	14.39
R _{sh} (Ω)	223.29	1660.42

PE-ALD による TiO₂ 膜に比べると低い効率であるが、スパッタ条件の最適化を行っていないことから、条件を最適化すれば PE-ALD 膜と同等の性能が得られる可能性が有ると思われる。

1.1.2.3.4 P3 基準素子初期特性

①J-V 特性

これまでの最高効率が得られた P3 基準素子の初期 J-V 特性を表 1.1.2.3-5 と図 1.1.2.3-12 に示す。ペロブスカイト太陽電池は J-V 特性にヒステリシスが有るため、J-V 特性の測定方法により得られる効率が変わる可能性が有る。そこで、この J-V 特性は CEREB A の基準測定条件であるステップ電圧 0.05V、待ち時間 1sec で測定を行っている。

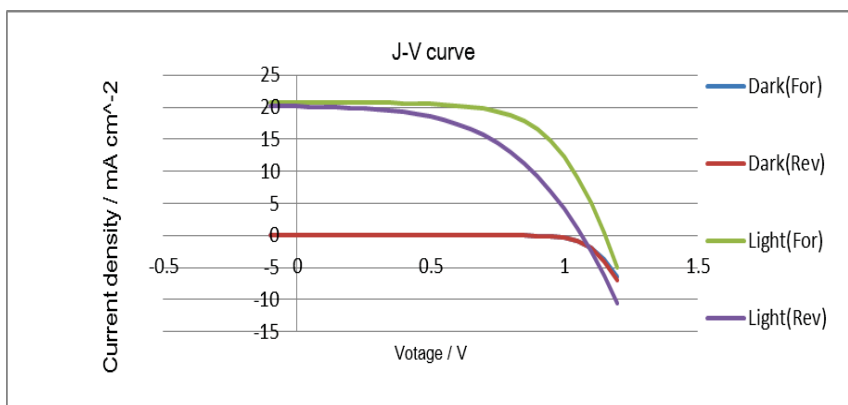


図 1.1.2.3-12 基準素子 P3 の初期 J-V カーブ

表 1.1.2.3-5 基準素子 P3 の初期 J-V 特性

測定方向	順 (-→+)	逆 (+→-)
J_{sc} (mA/cm ²)	20.76	20.12
V_{oc} (V)	1.15	1.07
FF	0.63	0.51
PCE (%)	15.17	10.94
R_s (Ω)	2.8E+01	3.1E+01
R_{sh} (Ω)	1.2E+04	3.3E+03

得られた効率は、J-V 測定の Forward 方向で 15.17%、Reverse 方向で 10.94%と大きなヒステリシスが認められる。順方向と逆方向の測定を比較すると J_{sc} の値に大きな違いは見られないが、FF と V_{oc} の値が大きく異なり、この影響で効率に大きな違いが生じている。

②外部量子効率 (IPCE)

P3 基準素子の外部量子効率を図 1.1.2.3-13 に示す。

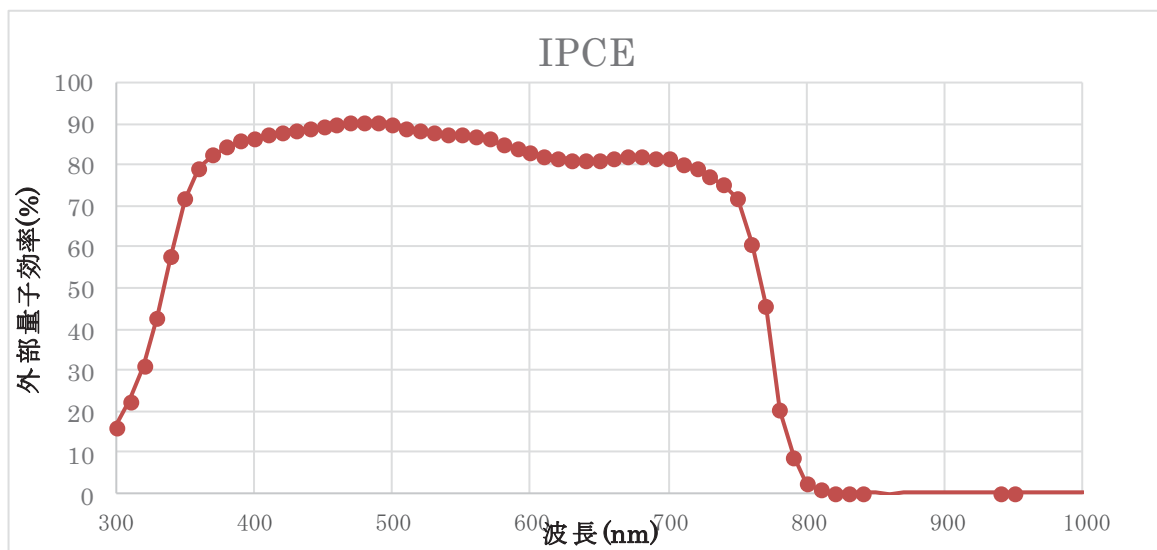


図 1.1.2.3-13 P3 基準素子の外部量子効率

P3 基準素子はハロゲン化 Pb を用いている事から吸収波長端が 800nm であり、測定した結果も 800nm まで光吸収をしていることがわかる。また、量子効率が 90%程度まで得られている。

③SEM 像

P3 基準素子の断面 SEM 像を図 1.1.2.3-14 に示す。また参考のため、大気中アニール処理を行ったペロブスカイト膜の表面及び断面 SEM 像を図 1.1.2.3-15 と図 1.1.2.3-16 に示す。

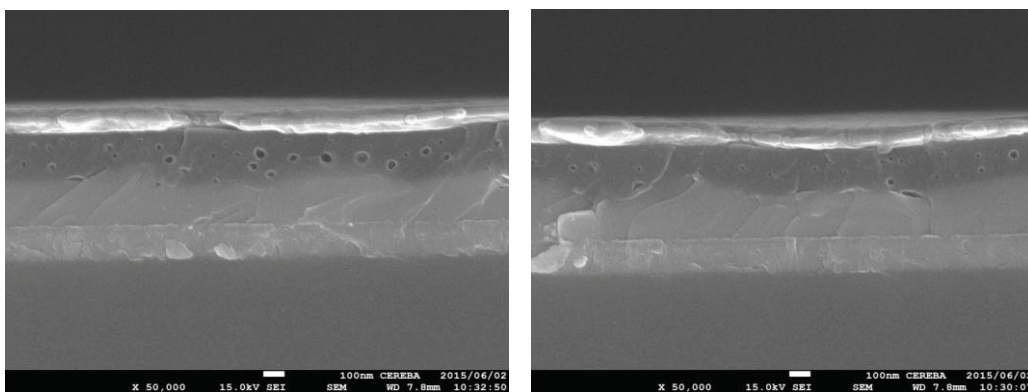


図 1.1.2.3-14 P3 基準素子の断面 SEM 像

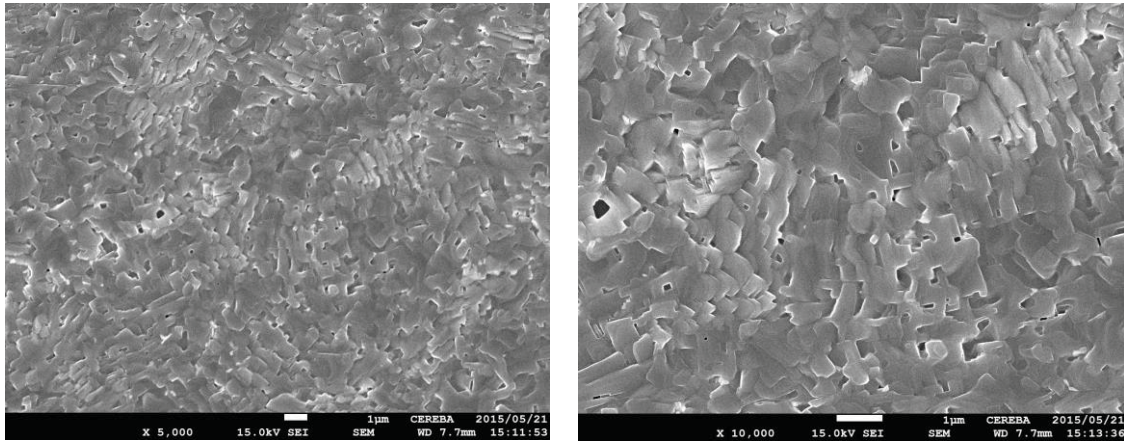


図 1.1.2.3-15 大気中アニール処理を行ったペロブスカイト膜の表面 SEM 像

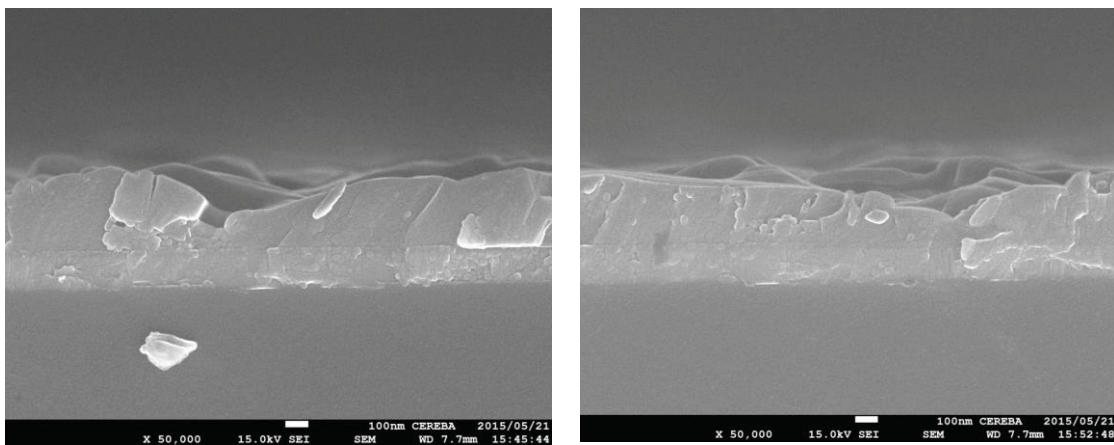


図 1.1.2.3-16 大気中アニール処理を行ったペロブスカイト膜の断面 SEM 像

④XRD

図 1.1.2.3-17 にガラス基板上の ITO とその上に PE-ALD で TiO_2 膜を 20nm 成膜した XRD 結果を示す。この測定結果から PE-ALD により成膜された TiO_2 膜はアモルファス膜であることがわかる (glass/ITO の 36° 付近に見られるピークは ITO のピークである)。また参考のために図 1.1.2.3-18 に、この TiO_2 膜を大気中で 90°C 及び 250°C でアニール処理を行った結果を示す。ペロブスカイト膜の焼成時の温度は 90°C であることから TiO_2 膜の 90°C 30min アニールを行ったが TiO_2 のピークは見られずアモルファス膜のままである。更に温度を上げて 250°C 30min アニールを行う事により 25° 付近に僅かにアナターゼのピークが現れることがわかる。

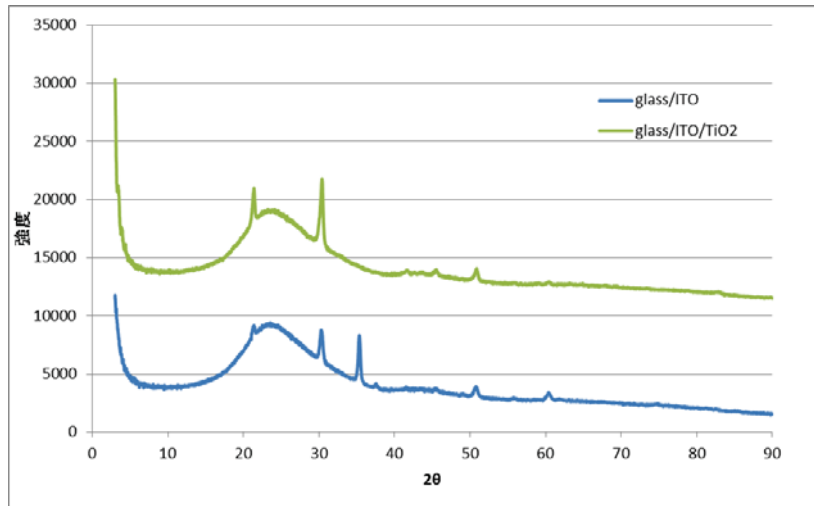


図 1.1.2.3-17 ガラス基板/ITO 上に PE-ALD で TiO_2 膜を 20nm 成膜した際の XRD 結果

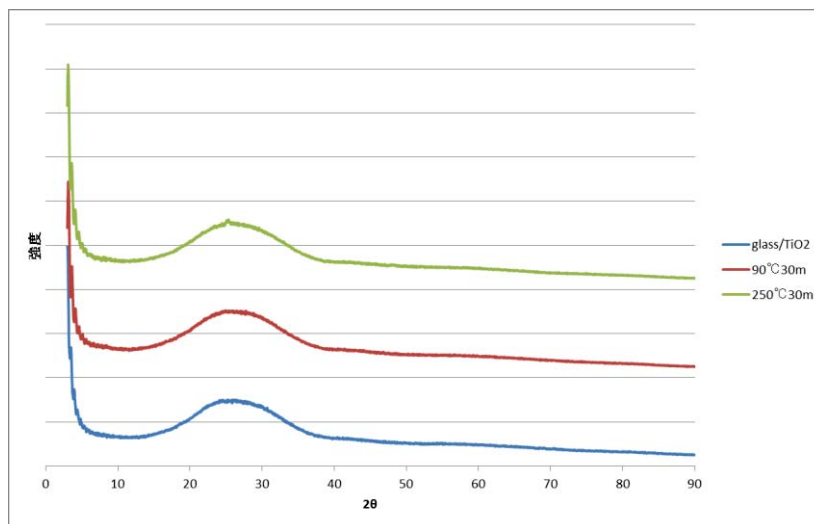


図 1.1.2.3-18 TiO_2 膜を大気中で 90°C 及び 250°C でアニール処理を行った際の XRD 結果

⑤LBIC

図 1.1.2.3-19 に基準素子 P3 の LBIC 測定結果を示す。LBIC の測定条件はパワーメータ波長が 488nm、パワーメータ Att が 9.97、ステージ速度が 5mm/s、測定点数は 3721 である。

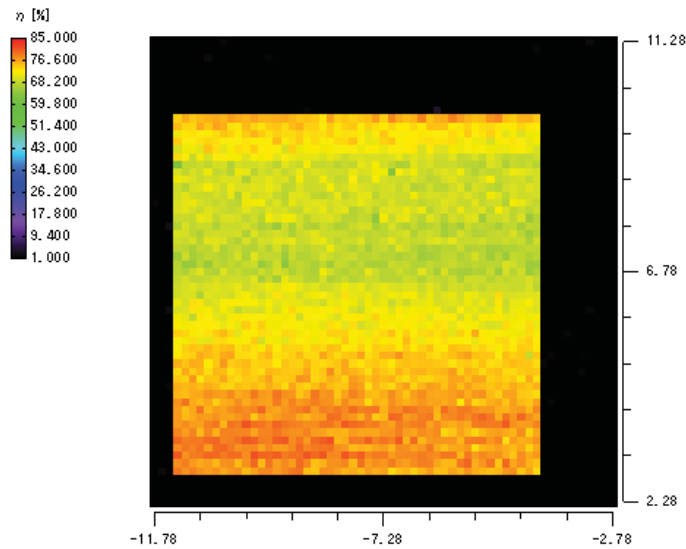


図 1.1.2.3-19 基準素子 P3 の LBIC 測定結果

⑥OBIC

図 1.1.2.3-20 に基準素子 P3 の OBIC 測定結果を示す。

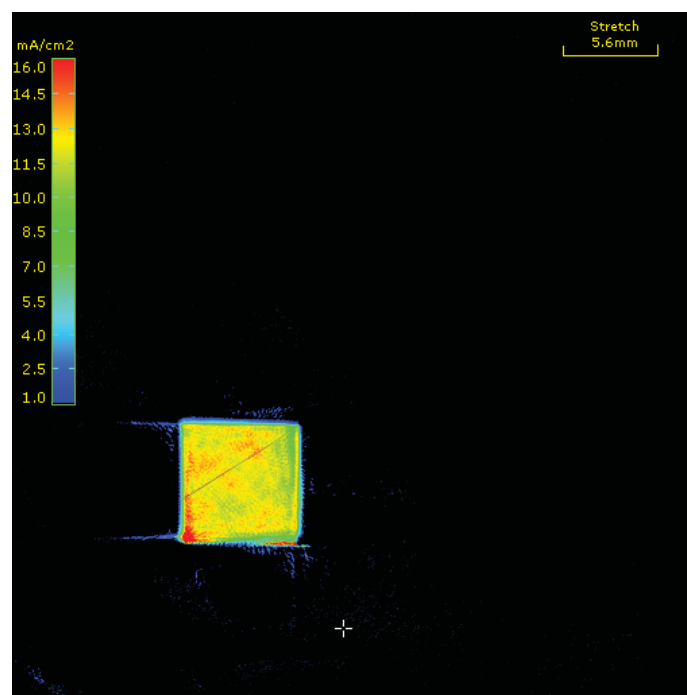


図 1.1.2.3-20 基準素子 P3 の OBIC 測定結果

1.1.2.3.5 P3B 基準素子作製手法の確立

P3 素子ではペロブスカイト膜の成膜時に湿度が 30%~40%の大気雰囲気中でアニール処理を行っている。しかし、この手法は室温の変化により相対湿度も変化してしまうため、得られた素子の特性バラツキが大きい結果となっている。このため、水分濃度及び酸素濃度を完全にコントロールできるグローブボックス中で、すべての塗布及びアニール工程を完結できる手法が望まれる。2014 年に韓国の Seok らのグループから $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ と PbI_2 の DMSO 混合溶液のスピコート中にトルエンを滴下する事により平坦で均一な膜が得られるとの報告があった[1]。

我々はグローブボックス中で作製できるこの手法をとり取り入れ、検討を行ったところ安定して高効率を得られる結果が得られた。このため、この手法で作製した素子を P3B 基準素子とした。図 1.1.2.3-21 に P3B 素子を 40 素子作製した時の特性バラツキ度合いを示す。

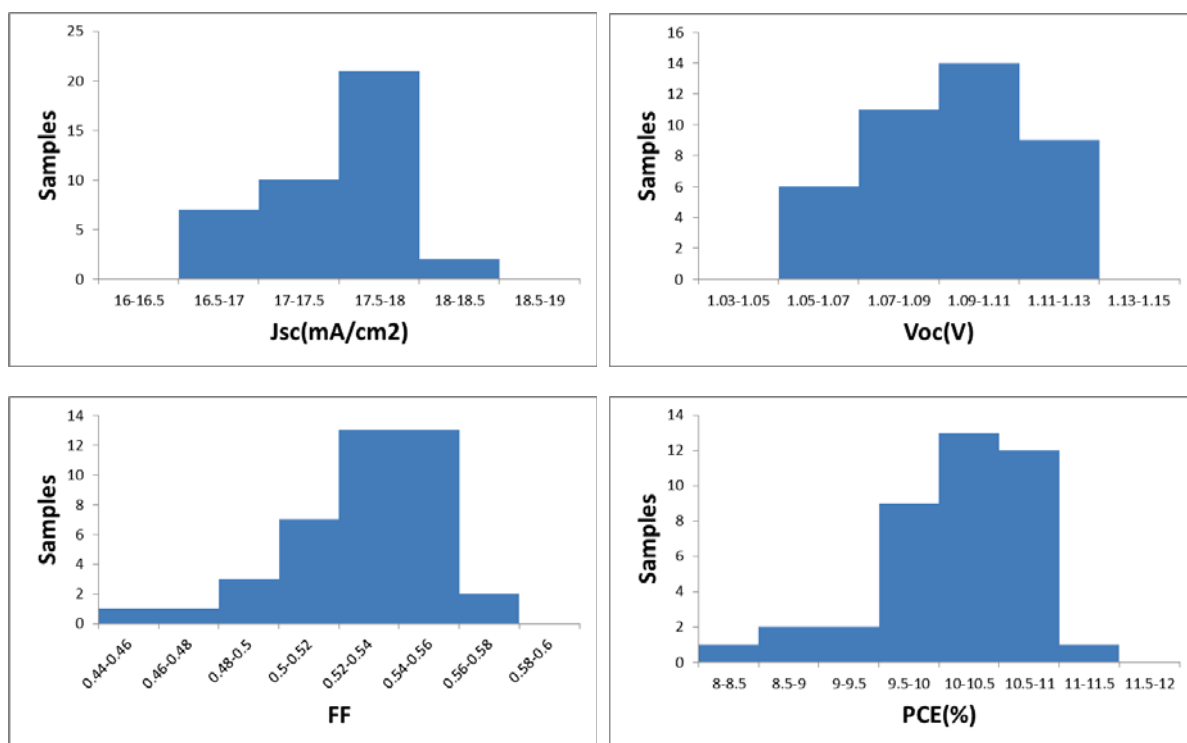


図 1.1.2.3-21 P3B 素子の特性バラツキ度合い

1.1.2.3.6 P3B 基準素子の膜厚検討

P3B 素子では発電層のペロブスカイトとして $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を用いている。この膜厚を変えた場合の素子特性への影響を調べた。標準は $\text{PbI}_2(33.55\text{mg})$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}(11.53\text{mg})$ 、ジメチルスルホキシド (0.86mL) で調液を行っているが、濃度を標準、8/7、6/7 と変えてペロブスカイトの塗布を行った。ここで塗布のスピンコート回転数は 5000rpm に固定している。また、濃度 8/7、6/7 の素子特性については、それぞれに対するレファレンスデータを載せている。さらに、厚膜化のために濃度を 8/7 倍より上げることは難しいので、濃度を 8/7 倍に固定し、スピンコートの回転数を 4000rpm, 3000rpm, 2000rpm, 1000rpm と変えた場合の塗布についても検討している。ただし、こちらについては細長い基板を用い、膜厚のみの評価しか行っていない。

図 1.1.2.3-22 と表 1.1.2.3-6 にペロブスカイト膜厚を変えた場合の素子特性を示す。

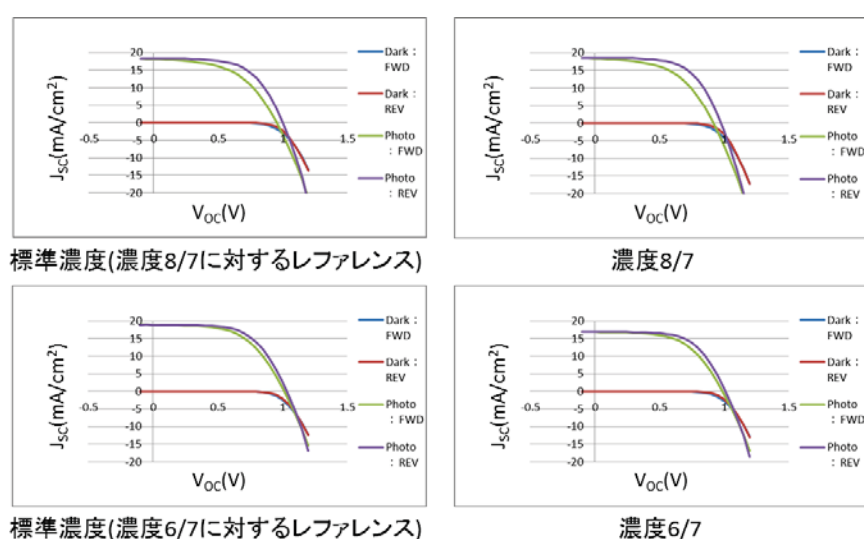


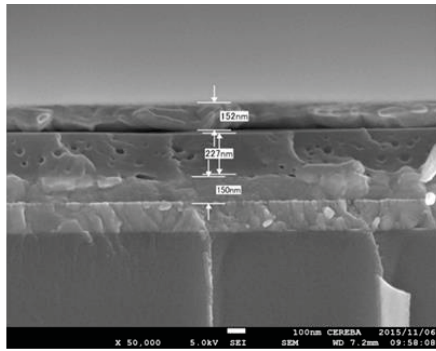
図 1.1.2.3-22 膜厚を変えた場合の素子特性

表 1.1.2.3-6 膜厚を変えた場合の素子特性

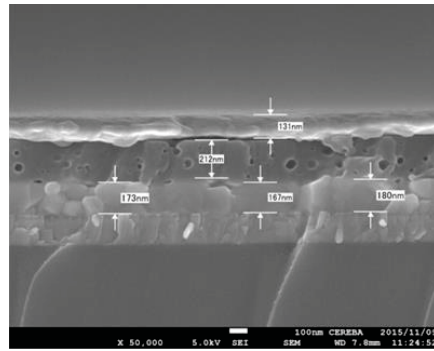
サンプル	標準濃度 (対 濃度 8/7)		濃度 8/7		標準濃度 (対 濃度 6/7)		濃度 6/7	
	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)
J_{sc} (mA/cm ²)	18.17	18.36	18.33	18.53	18.90	18.90	16.89	16.95
V_{oc} (V)	0.95	1.00	0.92	0.98	1.01	1.03	0.99	1.01
FF	0.52	0.59	0.52	0.60	0.56	0.60	0.56	0.611
PCE (%)	8.93	10.89	8.70	10.90	10.72	11.66	9.40	10.45
R_s (Ω)	3.3E+1	2.8E+1	3.0E+1	2.5E+1	2.7E+1	2.4E+1	2.7E+1	2.5E+1
R_{sh} (Ω)	2.2E+3	3.2E+4	1.9E+3	2.4E+4	4.0E+3	6.2E+4	8.9E+3	2.4E+4

標準濃度よりも濃度を濃くした場合には、 J_{sc} のわずかな上昇と V_{oc} の低下が見られ、PCE は少し低下した。標準濃度よりも濃度を薄くした場合には J_{sc} の大きな低下と V_{oc} の低下が見られ、PCE は低下した。

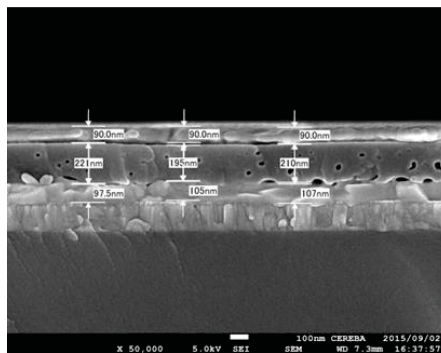
次に、ペロブスカイト濃度を変えた素子の断面 SEM を図 1.1.2.3-25 に示す。



標準濃度



濃度8/7



濃度6/7

図 1.1.2.3-23 濃度を変えた素子の断面 SEM 写真

それぞれの膜厚は、約 150nm(標準濃度)、約 170nm(濃度 8/7)、約 100nm(濃度 6/7)であった。

次に、スピコート回転数を 4000rpm, 3000rpm, 2000rpm, 1000rpm と変えた場合のペロブスカイト膜表面の写真を図 1.1.2.3-26 に示す。

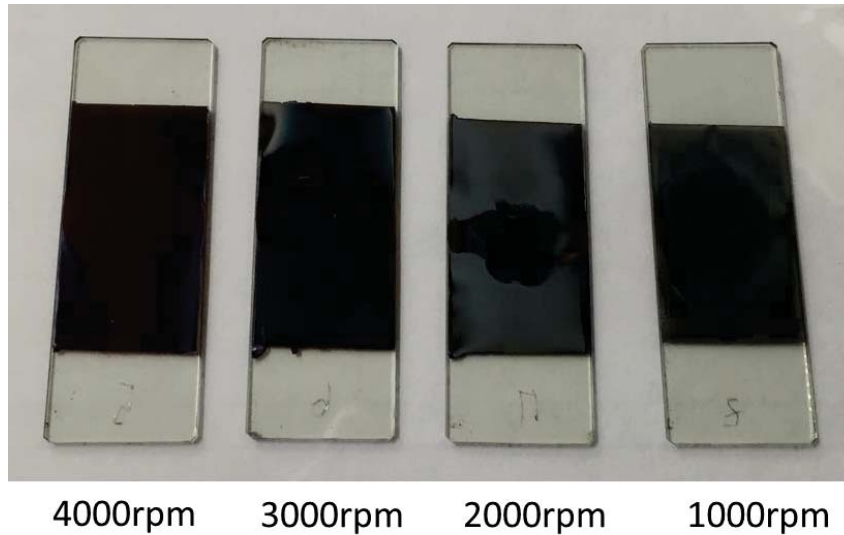


図 1.1.2.3-24 回転数を変えた場合の写真

回転数を落とすことで表面の平滑性が悪くなり、光が表面の凹凸で乱反射するため白く濁った。

次に、スピコート回転数を 4000rpm, 3000rpm, 2000rpm, 1000rpm と変えた場合のペロブスカイト膜の断面 SEM を図 1.1.2.3-25 に示す。

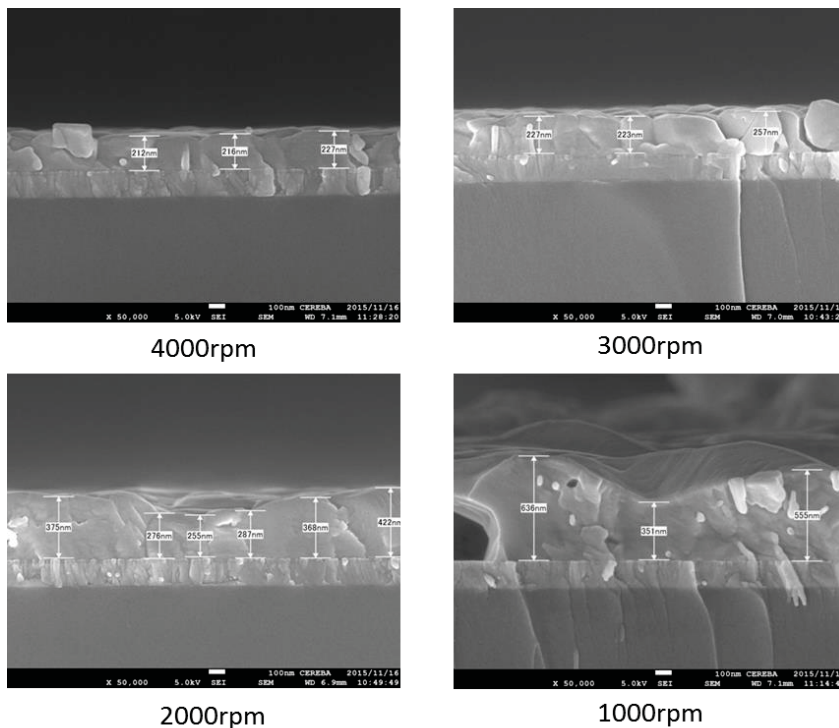


図 1.1.2.3-25 回転数を変えた場合の SEM 写真

それぞれの膜厚は、約 220nm(4000rpm)、約 240nm(3000rpm)、約 260~420nm(2000rpm)、約 350~640nm(1000rpm)であった。2000rpm から表面の凹凸が著しく大きくなり、1000rpm では表面の凹凸だけではなく、内部に大きな空洞も多数できていた。

1.1.2.3.7 HTM 膜厚の検討

P3B 素子では HTM として Spiro-OMeTAD を用いている。この Spiro-OMeTAD の膜厚を変えた場合の素子特性への影響を調べた。標準は Spiro-OMeTAD(72.7mg)、LiTFSI(9.8mg)、Co(4-tButylpyridyl-2-1H-pyrazole)3 · 3TFSI (8.7mg)、クロロベンゼン(1.0mL)、TBP(28.8 μ L)で調液を行っているが、濃度を標準、3/4、1/2、1/4 と変えて HTM の塗布を行った。ここで塗布のスピンコート回転数は 4000rpm に固定している。

図 1.1.2.3-26 と表 1.1.2.3-7 に HTM 膜厚を変えた場合の素子特性を示す。

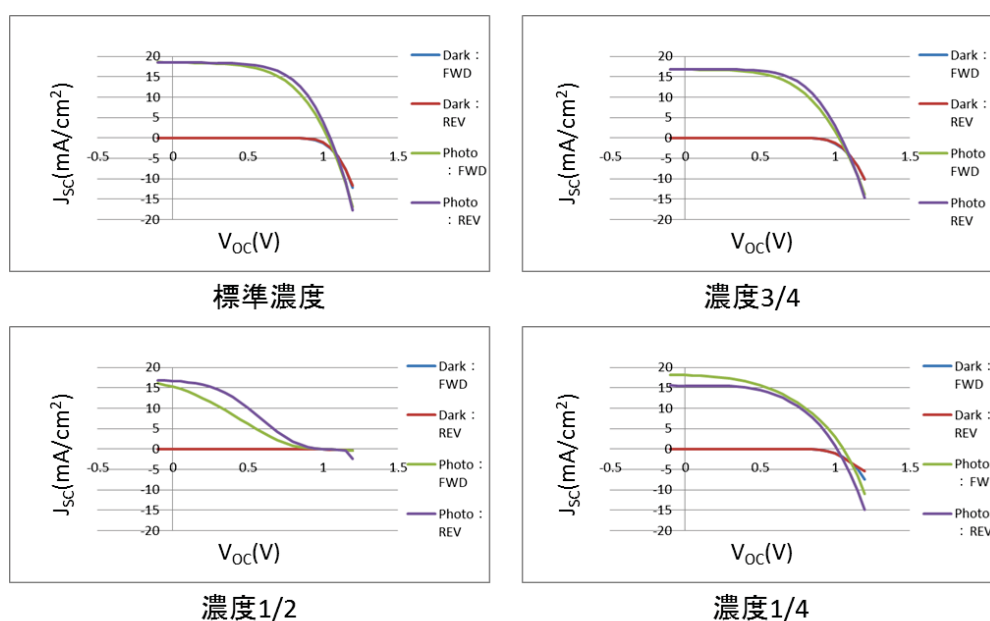


図 1.1.2.3-26 HTM 膜厚を変えた場合の素子特性

表 1.1.2.3-7 HTM 膜厚を変えた場合の素子特性

サンプル	標準濃度		濃度 3/4		濃度 1/2		濃度 1/4	
	順 (-→+)	逆 (+→-)	順 (-→+)	逆 (+→-)	順 (-→+)	逆 (+→-)	順 (-→+)	逆 (+→-)
J_{sc} (mA/cm ²)	18.51	18.45	16.78	16.83	15.26	16.67	18.09	15.52
V_{oc} (V)	1.03	1.05	1.03	1.04	0.98	1.00	1.06	1.01
FF	0.56	0.60	0.55	0.60	0.22	0.31	0.46	0.52
PCE (%)	10.62	11.61	9.40	10.45	3.36	5.17	8.72	8.13
R_s (Ω)	3.3E+1	3.0E+1	4.0E+1	3.6E+1	1.7E+1	1.1E+3	4.7E+1	4.0E+1
R_{sh} (Ω)	4.2E+3	3.7E+4	5.6E+3	1.2E+5	2.8E+2	1.1E+3	2.1E+3	1.2E+4

標準濃度よりも濃度を薄くすることで性能が低下した。特に濃度を 1/2 にした素子においては FF が著しく低下した。濃度 1/2 の素子についてはもう一度作製しているが、同様の結果となった。濃度 1/2 の素子だけ性能が著しく低下する原因について詳しくは分かっていない。

次に、HTM 濃度を変えた素子の断面 SEM 写真を図 1.1.2.3-27 に示す。

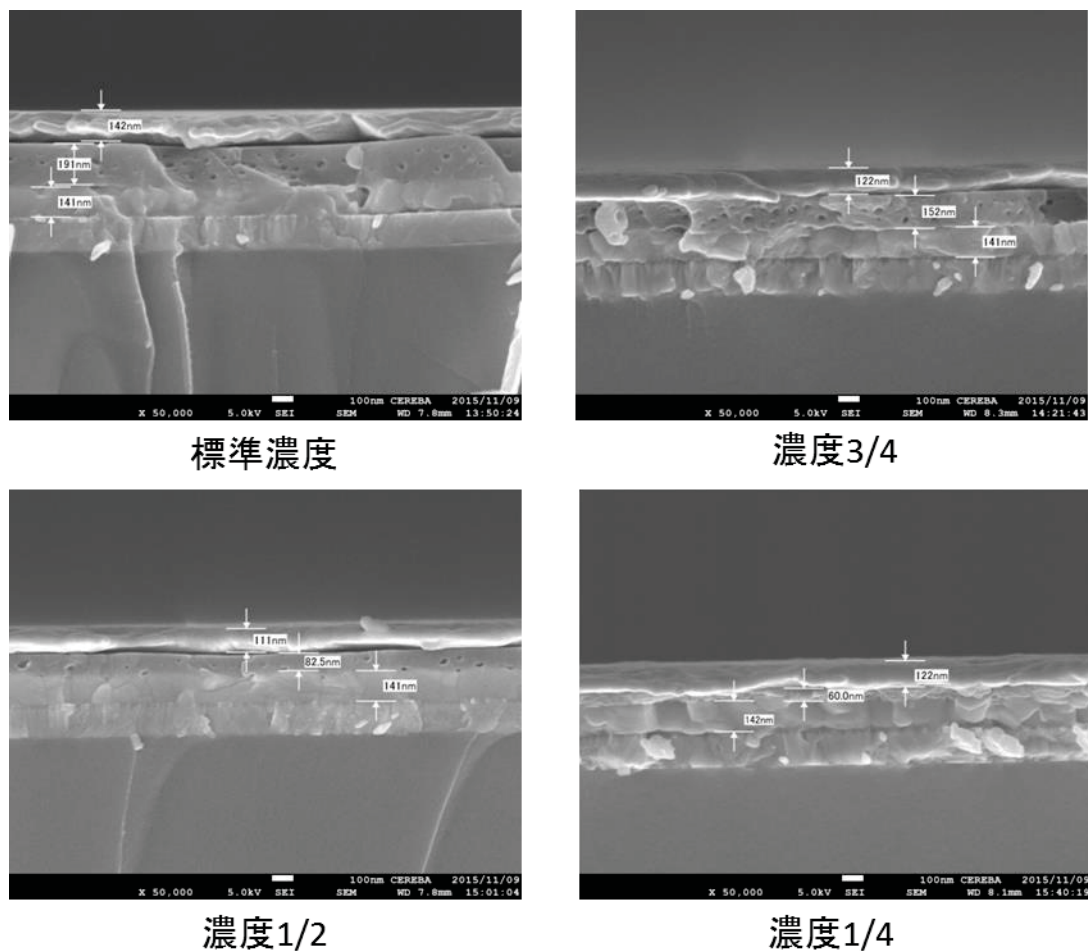


図 1.1.2.3-27 HTM 濃度を変えた場合の SEM 写真

それぞれの膜厚は、約 190nm(標準濃度)、約 150nm(濃度 3/4)、約 80nm(濃度 1/2)、約 60nm(濃度 1/4)であった。

1.1.2.3.8 HTM 材料の検討

P3B 素子では HTM 材料として Spiro-OMeTAD を用いているが、安定性が低いことが懸念されている。そこで、P3B 素子の構造で HTM 部分だけを別の P 型材料である CuSCN、PTAA に変えて素子を作製して評価を行った。CuSCN 溶液は n-Propyl disulfide の飽和溶液を用いており、スピノートの条件は Slope 4sec、2000rpm 26sec と Slope 4sec、500rpm 26sec の 2 通りを検討した。PTAA 溶液は PTAA(10.0mg)、LiTFSI(1.7mg)、Toluene(1.0mL)、TBP(5uL) で調液しており、スピノートの条件は 3000rpm 30sec である。PTAA を用いた素子についてはドーパントの影響についても検討している。

CuSCN を用いた素子の J-V 特性を図 1.1.2.3-28 と表 1.1.2.3-8 に示す。

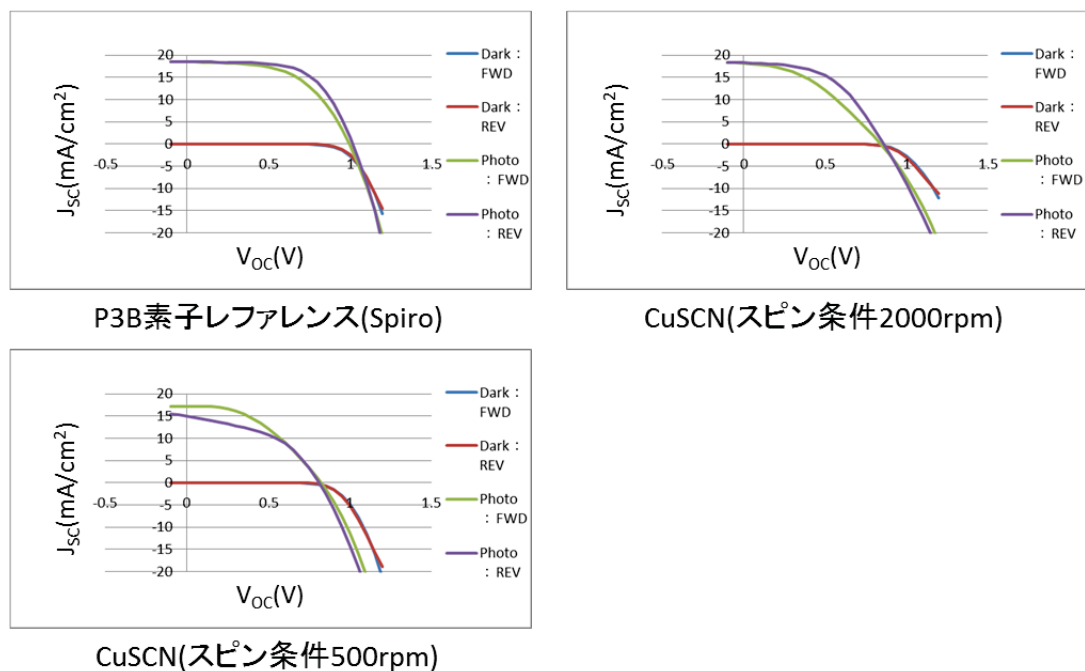


図 1.1.2.3-28 CuSCN を用いた素子の特性

表 1.1.2.3-8 CuSCN を用いた素子の特性

サンプル	Spiro		CuSCN (2000rpm)		CuSCN (500rpm)	
	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)
J_{SC} (mA/cm ²)	18.44	18.43	18.18	18.28	17.17	14.91
V_{OC} (V)	0.99	1.02	0.84	0.86	0.82	0.81
FF	0.55	0.62	0.39	0.50	0.43	0.45
PCE (%)	10.09	11.57	6.02	7.86	6.06	5.46
R_s (Ω)	3.1E+1	2.7E+1	4.3E+1	3.7E+1	2.9E+1	2.7E+3
R_{sh} (Ω)	4.8E+3	4.7E+4	1.3E+3	2.8E+3	9.1E+3	4.5E+2

レファレンスの Spiro に比べると CuSCN を用いた素子は、低い効率である。特に V_{oc} と R_{sh} が低下しており、厚膜化することで J_{sc} も低下している。2000rpm での膜厚は約 20nm でこれ以上の薄膜化は PVS 層の凹凸を覆えない可能性が高い。また、飽和溶液を用いスピコート回転数もぎりぎりまで落としているため、スピコート法によるこれ以上の厚膜化も困難である。

次に PTAA を用いた素子の J-V 特性を図 1.1.2.3-29 と表 1.1.2.3-9 に示す

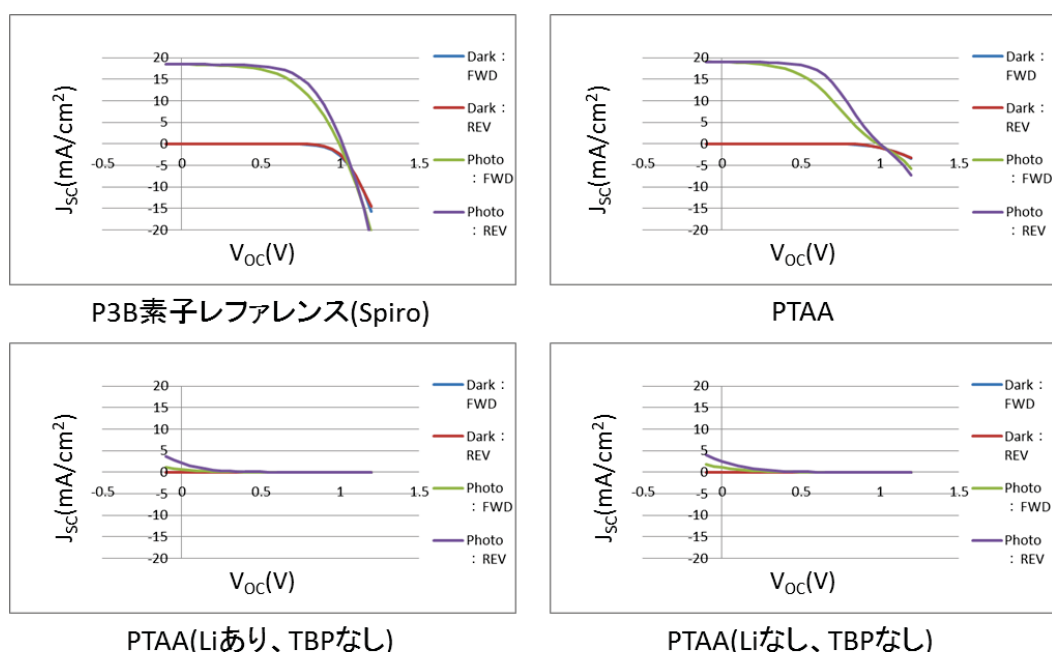


図 1.1.2.3-29 PTAA を用いた素子の特性

表 1.1.2.3-9 PTAA を用いた素子

サンプル	Spiro		PTAA		PTAA (Liあり、TBPなし)		PTAA (Liなし、TBPなし)	
	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)	順 (-->+)	逆 (+>--)
J_{sc} (mA/cm ²)	18.44	18.43	18.99	19.06	0.62	2.09	1.07	2.53
V_{oc} (V)	0.99	1.02	0.99	1.00	0.59	0.71	0.59	0.65
FF	0.55	0.62	0.44	0.55	0.09	0.08	0.11	0.10
PCE (%)	10.09	11.57	8.19	10.43	0.03	0.12	0.07	0.17
R_s (Ω)	3.1E+1	2.7E+1	1.2E+2	8.2E+1	1.3E+4	1.3E+4	1.0E+4	1.8E+4
R_{sh} (Ω)	4.8E+3	4.7E+4	2.7E+3	1.9E+4	7.9E+2	2.5E+2	5.6E+2	2.5E+2

レファレンスの Spiro に比べると PTAA を用いた素子は効率が低い。 J_{sc} は高いものの、 R_s が高くなっており、PTAA 層を薄膜化することで効率は改善できるのではないかと考えられる。ドーパントを入れていない素子に関しては、パラメータが全体的に大きく落ちている。ドーパントの存在は素子の耐久性悪化をもたらす可能性が指摘されているが、素子の高効率化にはドーパントの存在は必須である。

参考文献

[1] Jeon, N. J. et al. Nature Mater. 13, 897–903 (2014)

1.1.2.4 P4 基準素子の開発

これまで 20% を越える効率を報告しているペロブスカイト太陽電池はすべて鉛を使用している。しかし鉛は RoHS 規制の対象物質であることから企業が事業化に参入することは困難であると考えられる。そこで鉛を用いない材料でペロブスカイト太陽電池を作製して、その材料物性及び素子効率を鉛ペロブスカイト素子と比較することにより、非鉛ペロブスカイト太陽電池でも鉛と同等の効率が得られるかどうかの検証を行った。検討を行った元素は、周期律表の鉛の近くの元素で、ペロブスカイト構造またはペロブスカイト類似構造を取る元素として Sn、Sb、Bi を候補とした。実際の検討を行う前に、これらの元素の安全性について調査を行った。安全性の調査結果を表 1.1.2.4-1 に示す。Sb に関しては各種毒性があり、かつ Sb₂O₃ が RoHS 規制の第二優先順位になっており今後規制対象になる可能性があるため検討元素からは外すこととした。そこで我々は Sn と Bi に関して検討を行う事とした。

表 1.1.2.4-1 各種元素の安全性

		鉛 (Pb)	アンチモン (Sb)	スズ (Sn)	ビスマス (Bi)
	ワーストケース化合物	Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	SbCl ₃	SnSO ₄	BiCl ₃
毒性	ACGIH 許容濃度	0.05mg/m ³	0.5mg/m ³	2mg/m ³	データなし
	日本産業衛生学会勧告値	0.1mg/m ³	0.1mg/m ³	未設定	—
	急性毒性	4665mg/kg	区分4(300~2000mg/kg)	2207mg/kg	3334mg/kg
	遺伝毒性	●	●	—	—
	発がん性	●	●	—	—
	生殖毒性	●	●	—	—
	慢性毒性	●	●	●	—
	水生毒性	●	●	—	—
	土壌移動性	—	●	—	—
	IARC発がん性	2B	2B	—	—
法的規制	RoHS	対象	第2優先順位 Sb ₂ O ₃		

— : データなし

1.1.2.4.1 これまでに報告されている Sn 系ペロブスカイト太陽電池の特性

Pb 系では 22% を越える効率が報告されているペロブスカイト太陽電池であるが Sn 系に関しては効率がまだまだ低いのが現状である。Sn ペロブスカイトのこれまでに報告された特性をまとめた表を表 1.1.2.4-2 に示す。参考のため一番下に示した Pb 系に比べ大幅に効率が低く、最も高い効率でも 2014 年に Oxford の Snaith らが報告した 6.4% がこれまでの Sn 系の最高効率となっている[1]。※H28 年 6 月時点

表 1.1.2.4-2 これまでに報告されている Sn ペロブスカイト太陽電池の特

年度	著者	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF	効率 (%)	文献
2014	kanatzidis	0.68	16.3	0.48	5.23	[5]
2014	kanatzidis	0.716	15.18	0.507	5.44	[6]
2014	Snaith	0.88	16.8	0.42	6.4	[1]
2015	kanatzidis	0.32	21.4	0.46	3.15	[7]
2016	kanatzidis	0.273	17.36	0.391	1.86	[8]
2016	Seok	0.32	23.7	0.63	4.8	[2]
2016	Wang	0.467	6.82	0.54	1.72	[9]
参考	KRICT	1.105	24.97	0.803	22.1	[10]

論文等で行われている Sn ペロブスカイト太陽電池の課題は以下である。

- ①デバイス形成における再現性の低さ
- ②Pb 系と比べ極めて低い耐久性
- ③変換効率の低さ
- ④Sn の 4 価の影響

まず①の再現性の低さであるが、Snaith の論文では、Pb 系では安定して 8~10% の効率が得られているのに対して Sn 系では 0%~6% まで大きく効率がばらつく事が示されている。次に②の耐久性の低さであるが、これも Snaith の論文に Sn 系の太陽電池を大気に晒すと数秒で色が変わると書かれている。③の変換効率の低さは表 1.1.2.4-2 に示したように明らかである。④の Sn の 4 価の影響は①~③に関係するが、Sn のヨウ化物及び臭化物に関しては 2 価と 4 価の両方を取る可能性が有り酸化等により 2 価から 4 価に変化してしまい 4 価が生じる事によりペロブスカイト膜の導電率が高くなり特性が劣化すると考えられている。一方、Pb は不活性電子対効果により 2 価しか存在しないため 4 価の影響を考慮する必要はない。表 1.1.2.4-3 に 14 族元素の電子配置と存在するハロゲン化物の表を示す。図 1.1.2.4-1 に Sn の 4 価の影響の模式図を示す。

表 1.1.2.4-3 14 族元素の電子配置と存在するハロゲン化物

14族元素		電子配置		フッ化物	塩化物	臭化物	ヨウ化物
炭素	${}^6\text{C}$	$[\text{He}]2s^22p^2$	CX_2	存在しない	存在しない	存在しない	存在しない
			CX_4	CF_4	CCl_4	CBr_4	Cl_4
ケイ素	${}^{14}\text{Si}$	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	SiX_2	存在しない	存在しない	存在しない	存在しない
			SiX_4	SiF_4	SiCl_4	SiBr_4	SiI_4
ゲルマニウム	${}^{32}\text{Ge}$	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2$	GeX_2	GeF_2	GeCl_2	GeBr_2	GeI_2
			GeX_4	GeF_4	GeCl_4	GeBr_4	GeI_4
スズ	${}^{50}\text{Sn}$	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$	SnX_2	SnF_2	SnCl_2	SnBr_2	SnI_2
			SnX_4	SnF_4	SnCl_4	SnBr_4	SnI_4
鉛	${}^{82}\text{Pb}$	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$	PbX_2	PbF_2	PbCl_2	PbBr_2	PbI_2
			PbX_4	PbF_4	PbCl_4	存在しない	存在しない

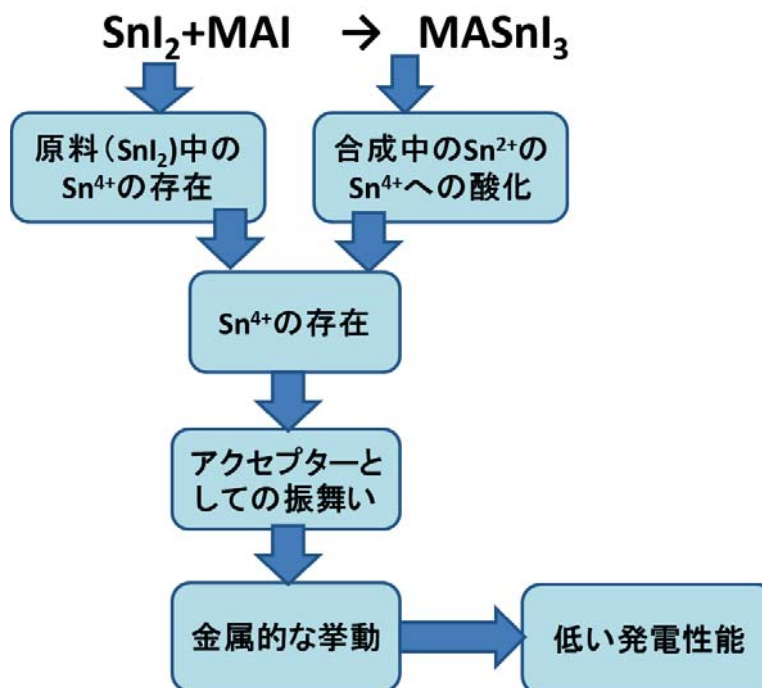


図 1.1.2.4-1 Sn の 4 価の及ぼす影響

1.1.2.4.2 Sn系非鉛ペロブスカイト基準素子作製(基準素子 P4)

予備検討で溶媒として DMSO を用い SnF₂ を添加することにより 0.6% の効率が得られた。この検討結果を元に素子作製条件の検討を行った。Sn 系は結晶化速度が Pb 系に比べ非常に速いために P3B 基準素子の作製で採用したトルエン滴下法を Sn 系にも適用して素子作製を行った。検討を行った素子構造は FTO/C-TiO₂/meso-TiO₂/Sn-PVS/PTAA/Au である。素子構造図を図 1.1.2.4-2 に示す。得られた素子特性を図 1.1.2.4-3 に分光感度を図 1.1.2.4-4 に示す。CH₃NH₃SnI₃ のバンドギャップが CH₃NH₃PbI₃ よりも狭いことか 1000nm 程度まで吸収していることが示された。今回検討を行った素子構造を P4 基準素子とすることとした。

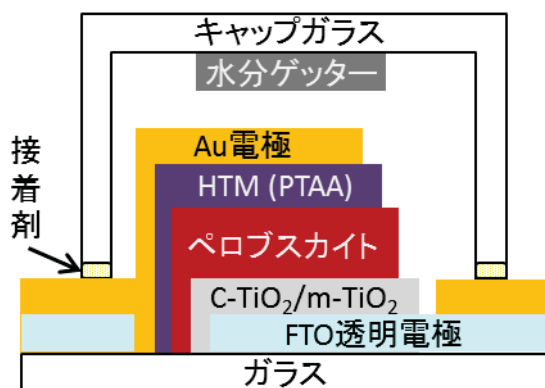


図 1.1.2.4-2 素子構造図

測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	26.34	26.28
Voc (V)	0.25	0.24
FF	0.29	0.29
PCE (%)	1.97	1.90

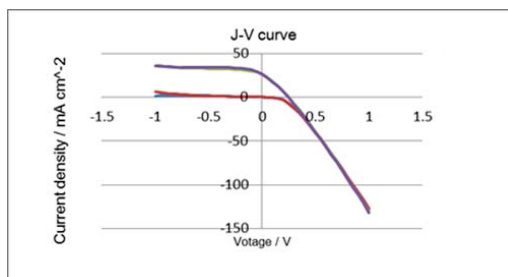


図 1.1.2.4-3 素子特性

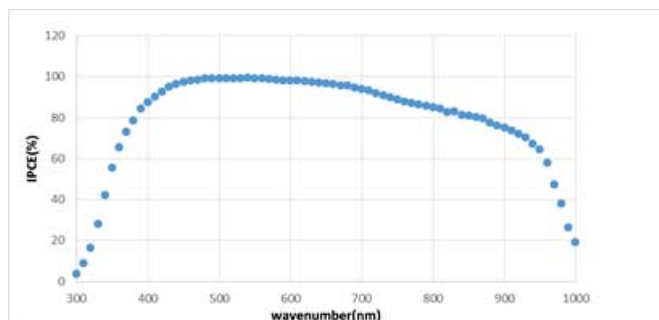


図 1.1.2.4-4 分光感度特性

1.1.2.4.3 P4 基準素子作製の安定性

冒頭の Snaith の論文では Sn 系ペロブスカイト素子の効率が非常にばらついていることから CEREBa で作製した素子の効率分布を調べた。これまでに作製した 144 素子の効率のヒストグラムを図 1.1.2.4-5 に示す。グラフから Snaith の論文に比べ非常にバラツキが少ないことがわかる。この結果は CEREBa では使用する材料及び環境に非常に気を払い、なお且つ封止を行っていることによる可能性が考えられる。

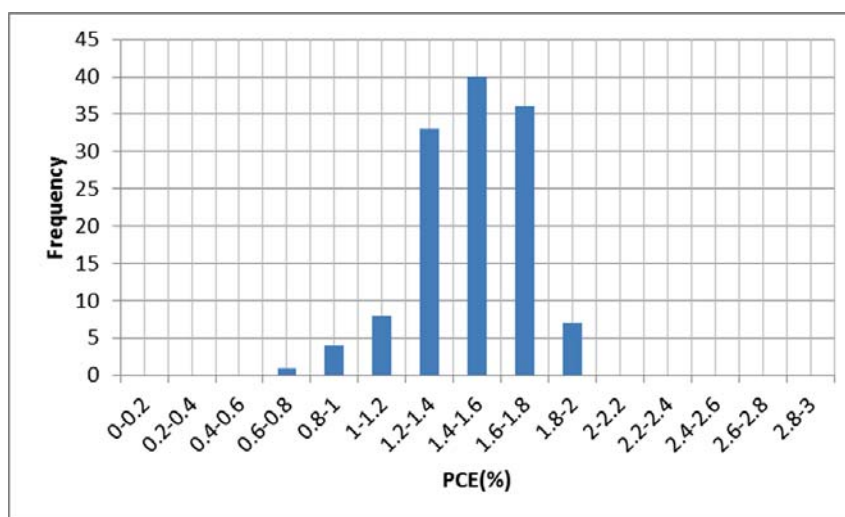


図 1.1.2.4-5 効率分布

1.1.2.4.4 P4 基準素子作製の 1sun 照射試験

これまで、Sn 系ペロブスカイト素子に関する論文で光を当てない状態の保存試験の報告はあるが、1Sun を照射して信頼性試験を行った例は見られない。そこで我々は Sn 系ペロブスカイト基準素子である P4 基準素子の 1sun 照射試験を行った。結果を図 1.1.2.4-6 図 1.1.2.4-7 に示す。図 1.1.2.4-6 に示すように初期の劣化は見られるが約 20 時間後からは非常に安定した効率が 500 時間まで得られている。また図 1.2.1-7 に示すように初期効率と 500 時間 1sun 照射した後の効率を見ると殆ど変化がなく、逆に僅かに効率が上昇する結果となった。この原因は不明だが、500 時間後の測定は 1sun 連続照射した後、一晩暗所放置後に測定を行ったため、連続光照射により低下した効率が暗所保管により回復したものと思われる。一般的に Sn 系ペロブスカイト素子は非常に不安定だと言われているが、有機 EL で用いられている方法と同等の封止方法を Sn 系ペロブスカイト素子に適応する事により、劣化が防げることが明らかになったことは非常に大きな成果だと思われる。

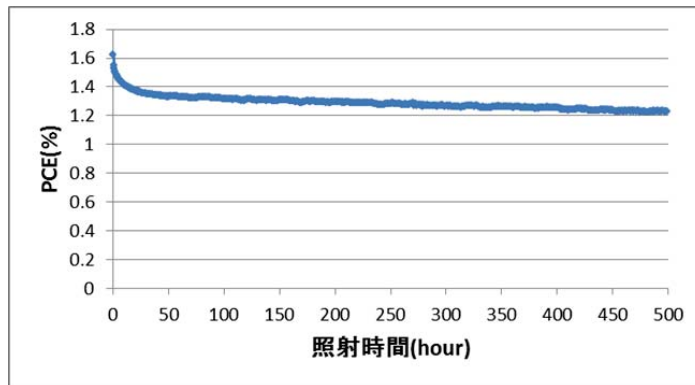


図 1.1.2.4-6 1sun 照射試験

測定	Forward	Reverse	1sun 500hr 照射 ➔	測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	22.68	22.16		Jsc (mA/cm ²)	21.56	19.93
Voc (V)	0.24	0.24		Voc (V)	0.26	0.25
FF	0.27	0.26		FF	0.29	0.29
PCE (%)	1.53	1.41		PCE (%)	1.64	1.54

図 1.1.2.4-7 1sun 照射試験前後の素子特

1.1.2.4.5 Appendix

1.1.2.4.5.1 蒸着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 素子検討

溶媒を使用した塗布方法で Sn 系ペロブスカイトを成膜すると原材料の SnI_2 に混入している 4 価の SnI_4 も素子中に混入する可能性があることと、使用する溶媒中の酸素の影響や雰囲気の影響でペロブスカイト膜中に 4 価が生じてしまう可能性が有る。そこで真空中で成膜出来る蒸着方法でペロブスカイト膜の成膜を試みた。 SnI_4 の融点は 143°C であるのに対し SnI_2 の融点は 320°C であることから、原料の加熱温度を徐々に上げて行き 4 価の SnI_4 を飛ばしきってから蒸着シャッターを開け蒸着を開始すれば 2 価の SnI_2 のみ基板に成膜する事が可能となる。成膜に使用した蒸着装置を図 1.1.2.4-8 に示す。材料交換時の材料劣化及び蒸着後の膜の劣化を避けるために蒸着チャンバーをグローボックス中に設置する構造となっている。

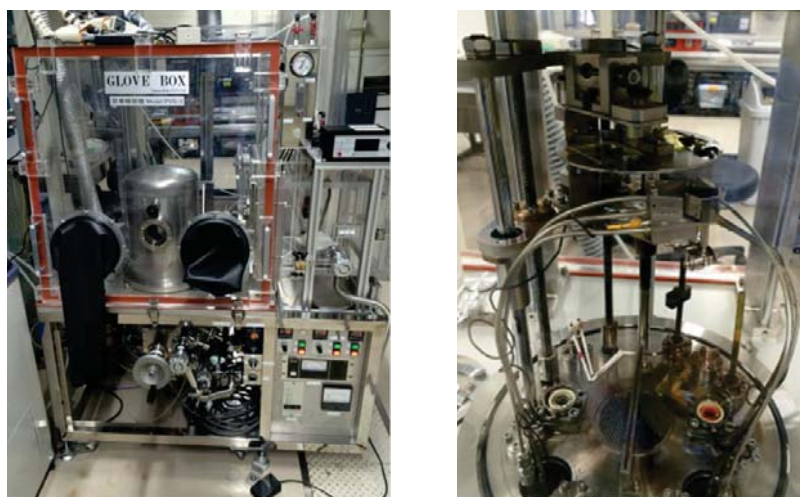


図 1.1.2.4-8 蒸着装置

蒸着時の K セルの設定温度は SnI₂ : 約 270℃、MAI : 約 140℃とした。水晶振動子による蒸着レートの測定は SnI₂ に関しては可能であるが MAI は測定出来ないため、SnI₂ 近くの膜厚モニターと基板近くのペロブスカイト膜になったと考えられる膜厚モニターの値と蒸着チャンバーの窓から基板を覗いた時の色から判断して材料温度のコントロールを行った。先述の SnI₄ の基板への付着を避けるため蒸着開始から 30min 程度経過してからシャッターを開けて基板へ膜を付着させている。

1.1.2.4.5.2 蒸着素子評価

蒸着法を用いてペロブスカイト膜を成膜する場合、メソ構造の有る基板では膜の均一付着が困難である。そこで、メソ構造を有しない順構造の素子を用いて評価した。評価に用いた素子構造は ITO/PEDOT/ CH₃NH₃SnI₃/PCBM/Ag である。図 1.1.2.4-9 に得られた素子特性を示す。素子作製直後では 0.8% の効率であったが、素子を暗所で一晩保管後にもう一度測定を行ったところ 1.2% の効率が得られた。この効率向上の理由は明らかではないが、接合界面などが安定化した可能性も考えられる。図 1.1.2.4-10 に分光感度特性を示す。

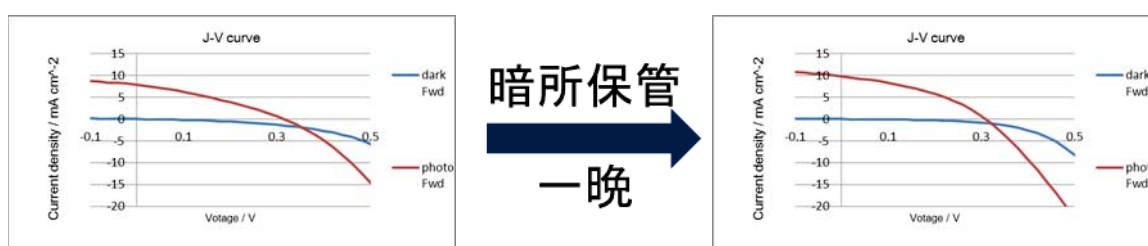


図 1.1.2.4-9 蒸着素子の特性

表 1.1.2.4-4 蒸着素子の素子特性

Photo FWD	初期	暗所保管
Jsc	7.85	9.85
Voc	0.32	0.31
FF	0.32	0.39
PCE	0.79	1.17
Rs	5.56	6.01
Rsh	78.09	75.62

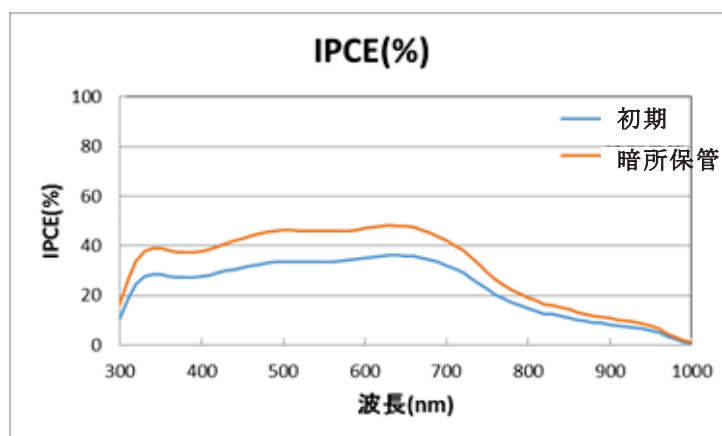


図 1.1.2.4-10 蒸着素子の IPCE

蒸着による素子作製の問題点は非常に成膜のコントロールが難しく再現性が困難である事である。1.2%の効率が出た後に複数回再現を試みたが 0.3%の効率しか得られない結果となっている。

1.1.2.4.5.3 蒸着素子の 1sun 照射試験

蒸着 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ 素子に 1sun を 1 日照射した時の特性変化を調べた。各特性の変化のグラフを図 1.1.2.4-11 と図 1.1.2.4-12 に示す。1sun 照射 1 時間程度で大幅に V_{oc} が低下し、その後 J_{sc} が徐々に低下する結果となった。また IPCE の測定結果から 1sun 照射後は短波長側の低下が見られている。また 1sun 照射前後の XRD 測定結果を図 1.1.2.4-13 に示す。1sun 照射前後で XRD ピークの違いは見られない結果となった。

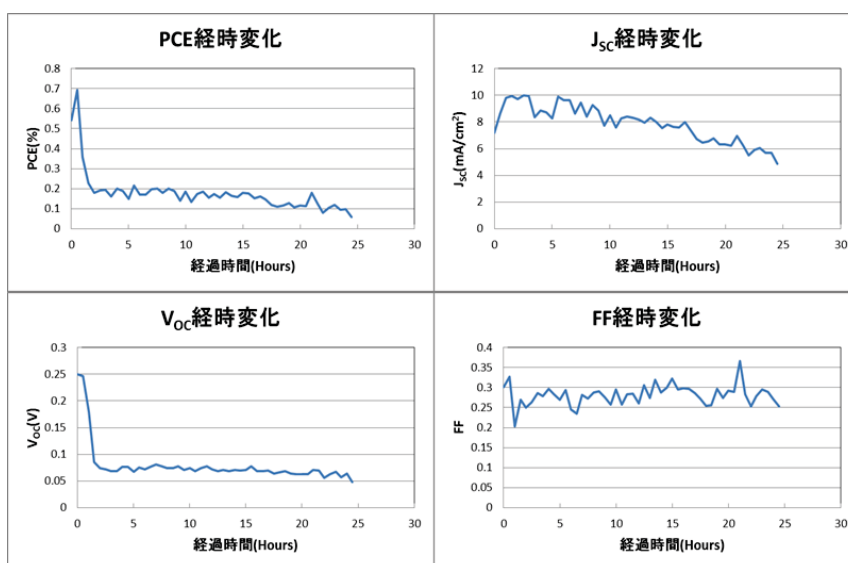


図 1.1.2.4-11 蒸着素子の 1sun 照射による特性変

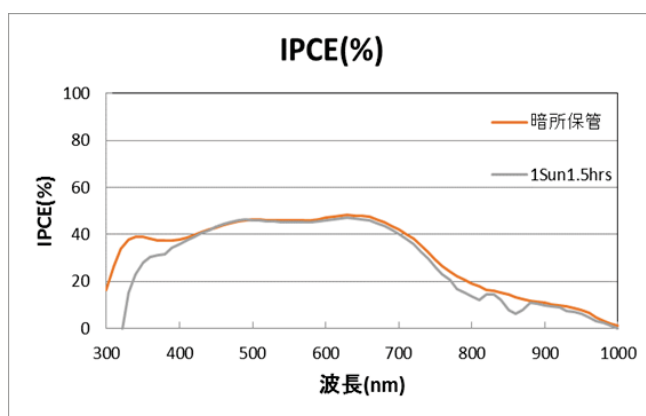


図 1.1.2.4-12 蒸着素子の 1sun 照射による IPCE 変化

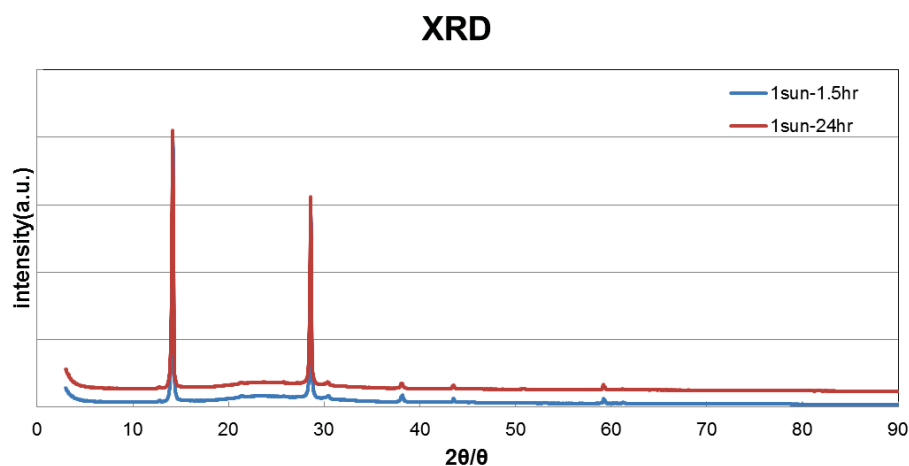
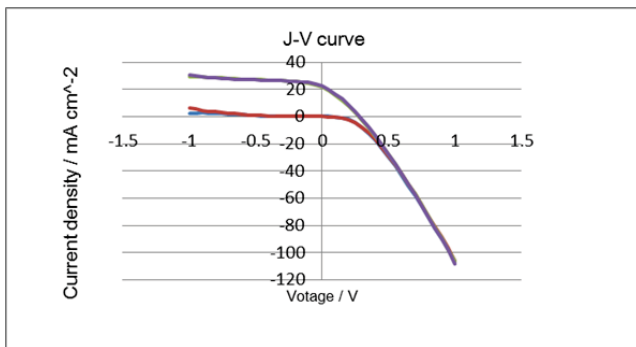


図 1.1.2.4-13 蒸着素子の 1sun 照射前後の XRD

1.1.2.4.5.4 Seok の追試

韓国の Seok のグループから Formamidinium を使った Sn 系ペロブスカイトの報告[2]があった。4.8%の効率が安定して得られているとの事で追試を試みた。素子構造は FTO/C-TiO₂/m-TiO₂/FASnI₃/Spiro/Au である。通常 CEREB A で検討している素子では MA を用いているがこの論文では FA を用いるところと溶液中に SnF₂ と Pyrazine を入れている所に大きな違いがある。得られた素子特性を図 1.1.2.4-14 に IPCE を図 1.1.2.4-15 に示す。効率は 1.9% が得られたが Pyrazine を入れた事によると思われる膜のムラが多く生じて大面積を成膜することは難しいと判断して、この系の検討はこれ以上行わないこととした。IPCE からは FA を用いることによりバンドギャップが広がり MA よりも長波長側の吸収が減り 920nm 程度までになっている結果である。



サンプル	YM05	
詳細		
測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm2)	21.682	22.286
Voc (V)	0.28	0.28
FF	0.301	0.307
PCE (%)	1.80	1.93
Rs (Ω)	1.2E+01	1.2E+01

図 1.1.2.4-14 FASnI₃ 素子の特性

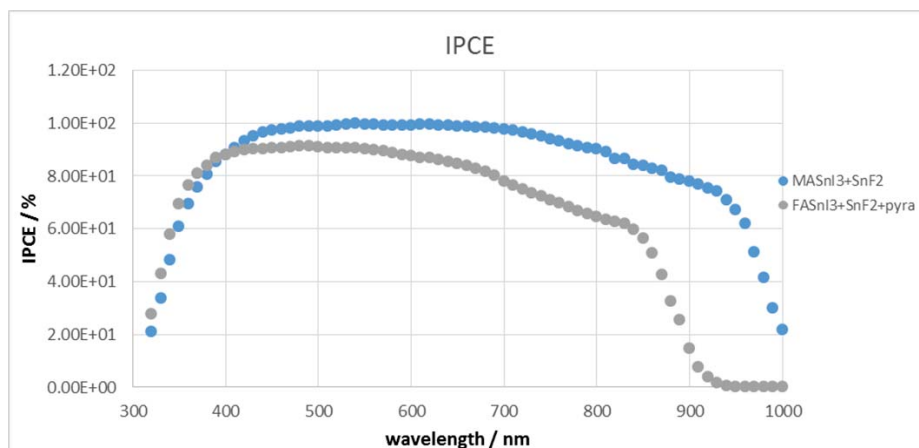


図 1.1.2.4-15 FASnI₃ 素子と MASnI₃ 素子の

1.1.2.4.5.5 HTM 材料の評価

CEREB A の Pb 系基準素子では HTM 材料として Spiro を用いていたが最近では PTAA を用いている論文が増えてきている。そこで HTM として Spiro と PTAA を用いて素子作製を行い、その特性を比較した。ここで HTM 材料以外はすべて同一とし、同一バッチで素子作製を行った。また同時に HTM 塗布後のアニール無しと 65°C5min の素子も作製して比較を行った。参考のため Spiro に関しては 75°C30min のアニール処理も試みた。表 1.1.2.4-5 と 1.1.2.4-6 に実験条件と素子特性をそれぞれ示す。この結果から Spiro よりも PTAA を用いた方が高い効率が得られる事が示された。また 65°C5min アニール有無の効率に違いは見られないが、膜中の残存溶媒を除去するという観点からはアニール処理を入れた方が良いと思われるため、PTAA を用い 65°C5min のアニール処理を行う手順を標準条件とした。

表 1.1.2.4-5 HTM 条件

Sample#	種類	プロセス
1 ref	PTAA	アニールなし
2	+LiTFSI	65°C5m
3	Spiro-OMeTAD	アニールなし
4	+LiTFSI	65°C5m
5	+2,6-lutidine	75°C30m

表 1.1.2.4-6 Spiro と PTAA の比較

サンプル	1		2		3		4		5	
詳細	PTAA		PTAA 65°C5m		spiro		spiro 65°C5m		spiro 75°C30m	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	24.151	24.424	23.321	24.088	9.779	13.858	16.565	21.638	10.509	15.355
Voc (V)	0.25	0.24	0.26	0.25	0.24	0.24	0.27	0.27	0.26	0.26
FF	0.286	0.283	0.285	0.282	0.304	0.304	0.300	0.291	0.291	0.301
PCE (%)	1.71	1.67	1.71	1.71	0.72	1.01	1.35	1.69	0.80	1.21
Rs (Ω)	1.2E+01	1.2E+01	1.3E+01	1.3E+01	1.6E+01	1.8E+01	1.4E+01	1.5E+01	1.7E+01	1.8E+01
PCE ave.(%)	1.58	1.52	1.62	1.61	0.70	0.95	1.18	1.55	0.74	1.13

1.1.2.4.5.6 昇華精製 SnI₂ を用いた素子検討

Sn のヨウ化物では 2 価と 4 価が存在する。一般的に販売されている SnI₂ の純度は不純物金属に基づく純度(Trace metal basis)を示しているため SnI₂ の中に SnI₄ が入っていても純度的には変わらない値を示すが、素子作製に用いる場合は導電率が大きく変わり素子特性が大きく変わる可能性が有る。そこで A 社から販売されている SnI₂ の昇華精製品を購入して素子作製を行い、ref で使用している B 社製のものととの比較を行った。表 1.1.2.4-7 に特性のまとめを図 1.1.2.4-16 に J-V 特性を示す。昇華精製品は Jsc が低くなる傾向が見られ、効率が低下する結果となった。この原因は定かではないが A 社の昇華精製前の原料純度に問題がある可能性が有る。

表 1.1.2.4-7 SnI₂ 昇華精製品の検討

サンプル	YM01		YM02		YM03		YM04	
詳細	ref		ref		SnI ₂ 昇華精製		SnI ₂ 昇華精製	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	23.464	23.142	24.498	24.370	18.336	17.877	20.149	19.120
Voc (V)	0.222	0.214	0.236	0.229	0.221	0.211	0.221	0.213
FF	0.276	0.276	0.274	0.274	0.292	0.292	0.291	0.291
PCE (%)	1.44	1.36	1.58	1.53	1.18	1.10	1.30	1.19
PCE ave.(%)	1.39	1.33	1.39	1.32	1.16	1.09	1.23	1.13

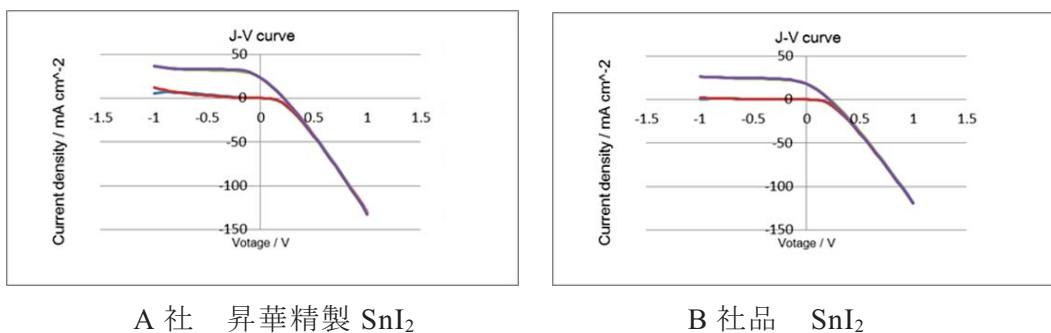


図 1.1.2.4-16 A社昇華精製品とB社品の比較

1.1.2.4.5.7 溶媒の脱気処理検討

SnI₂ は酸化により容易に 4 価に変化することが考えられる。グローブボックス中で溶液調製及び塗布を行っているが、この時使用する溶媒中に残存する酸素の影響を受ける可能性が有る。そこで使用する溶媒の脱気処理を行った後、素子作製を行い脱気処理の有無により特性の比較を行った。素子作製時の溶媒使用は①溶液作製のためのDMSO②スピンコート時に表面を平坦化するためにドリップするトルエンである。DMSO に関しては凍結脱気処理をグローブボックス内で行った。一方トルエンに関してはグローブボックス中で N₂ バブリング処理を 30min 間行った。表 1.1.2.4-8 に作製条件を表 1.1.2.4-9 に素子特性を示す。溶媒脱気した素子の方の効率が高い結果が得られた。このことから溶媒中に残存する酸素の影響が有ることが示された。

表 1.1.2.4-8 脱気実験条件

Sample	SnI ₂	DMSO	toluene
①ref	-	-	-
②トルエンバブリング	-	-	バブリング
③DMSO 凍結	-	凍結脱気	-

表 1.1.2.4-9 脱気処理有無の特性

サンプル	YM01		YM02		YM03	
詳細	ref		TL バブリング		DMSO 凍結	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	21.577	23.039	26.020	26.092	24.817	25.157
Voc (V)	0.250	0.246	0.250	0.245	0.248	0.246
FF	0.278	0.277	0.295	0.291	0.290	0.286
PCE (%)	1.50	1.57	1.92	1.86	1.79	1.77
Jsc ave.(mA/cm ²)	22.458	23.287	25.226	25.157	23.632	24.428
PCE ave.(%)	1.52	1.53	1.81	1.71	1.68	1.71

1.1.2.4.5.8 ポリスチレン絶縁層の挿入検討

京都大学の北先生の大北先生の CH₃NH₃SnI₃ 素子の Voc 温度依存性の検討結果から Sn-PVS の効率の低い原因は界面での表面再結合が支配的である可能性が最も高いという結果が得られた。このため界面での再結合を改善するため Huang の論文[3]にあるような PVS 表面にポリスチレンなどの絶縁層を薄く挿入する提案がなされた。具体的には PVS 表面に ODCB に溶解したポリスチレンをコートして素子作製を行うものである。この時ポリスチレンの膜厚をできるだけ薄くするために 6000rpm でスピコートを行っている。またペロブスカイト膜に溶媒の ODCB が影響を与える可能性もあるため PVS に ODCB のみコートする素子も作製して特性比較を行った。表 1.1.2.4-10 に素子作製条件を表 1.1.2.4-11 に素子特性を示す。図 1.1.2.4-17 に J-V 特性を示す。ODCB のみコートして影響の見た結果から ODCB が悪影響を及ぼしている結果が得られたが、それ以上にポリスチレンを入れた素子の効率が Ref を上回る効率が得られた事からポリスチレン絶縁層が表面再結合の改善に効果が有ることが示された。図 1.1.2.4-18 に現状の CH₃NH₃SnI₃ 素子の表面 SEM 像を示すが、表面には多数の穴が開いておりポリスチレンコート以前にペロブスカイト膜の平坦化の検討を行う必要が有ると思われる。

表 1.1.2.4-10 素子作製条件

#	目的	塗布	アニール
1	Ref	—	—
2	プロセス影響確認	(ODCB)	100°C70min.
3	PS導入	PS(ODCB)	100°C70min.

表 1.1.2.4-11 素子特性

サンプル	YM01		YM03		YM04	
詳細	ref		プロセス確認		PVS後PS	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	24.835	25.699	17.204	10.736	26.673	25.126
Voc (V)	0.258	0.255	0.194	0.130	0.274	0.266
FF	0.300	0.296	0.269	0.240	0.296	0.292
PCE (%)	1.93	1.94	0.90	0.34	2.17	1.95
Rs (Ω)	1.1E+01	1.2E+01	1.2E+01	1.2E+01	1.2E+01	1.2E+01
PCE ave.(%)	1.86	1.86	0.38	0.12	2.11	1.92

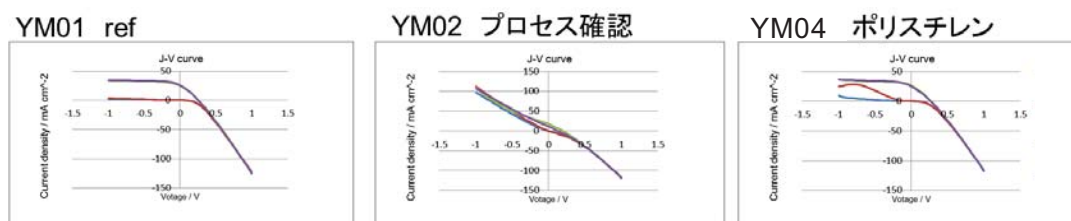


図 1.1.2.4-17 J-V 特性

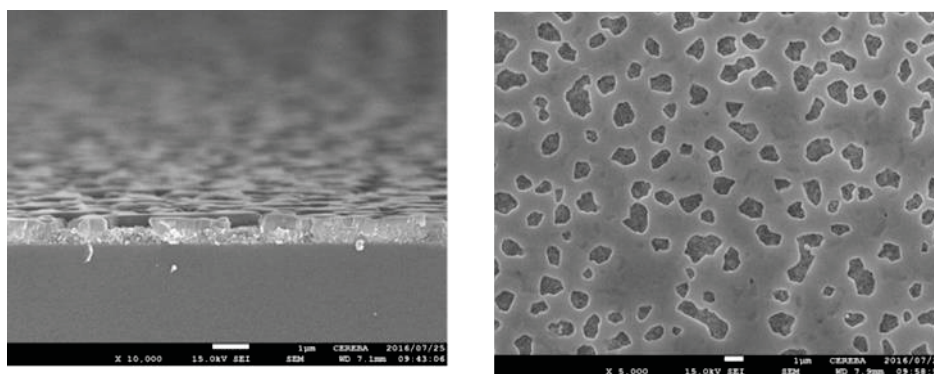


図 1.1.2.4-18 CH₃NH₃SnI₃ 膜表面 SEM 像

1.1.2.4.5.9 HTM 検討②

エネルギー準位の測定結果から Sn-PVS の HOMO と HTM に使用している PTAA の HOMO が非常に近い事が明らかになった。そこで PTAA よりも HOMO の浅い材料である P3HT、MoO₃、PCPDTBT、TODT-TTF を HTM 材料として使用し素子効率の比較を行った。P3HT に関してはアニール処理による配向の影響が考えられるため PVS 層にダメージを与えないと思われる 65°C30min のアニール処理の有無の検討も行った。得られた素子特性を表 1.1.2.4-11 に示す。表 1.1.2.4-11 の結果からは PTAA よりも P3HT を用いた方が高い効率が得られる結果となったが、作製した素子全体がリーク気味であったことから P3HT に関して再実験を行った。この結果を表 1.1.2.4-12 に示す。再現実験からは P3HT と PTAA でほぼ同等の効率が得られる結果となった。一方、PCPDTBT を用いた場合は導電性が高すぎるためか効率が低下する結果が得られた。表 1.1.2.4-13 に TODT-TTF を用いた場合の素子特性を示す。Ref の PTAA よりも効率が下がる結果となった。ここで各 HTM 材料の HOMO の文献値は PTAA : 5.17eV、P3HT : 4.75eV、PCPDTBP : 5.3eV、TODT-TTF : 5.05eV である。

表 1.1.2.4-11 HTM 材料違いの素子特性 1 回目

サンプル	YM01		YM02		YM03		YM04	
詳細	ref		P3HT		P3HT65°C30m		MoO3	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	20.919	21.076	24.488	24.395	24.005	23.845	20.296	19.338
Voc (V)	0.241	0.241	0.251	0.247	0.249	0.246	0.230	0.228
FF	0.287	0.291	0.287	0.287	0.296	0.297	0.275	0.280
PCE (%)	1.45	1.48	1.76	1.73	1.77	1.74	1.28	1.24
Rs (Ω)	6.5E+00	6.6E+00	5.9E+00	6.0E+00	5.4E+00	5.5E+00	6.4E+00	6.4E+00
Jsc ave.	17.948	18.808	24.319	24.132	22.459	23.008	20.062	19.229
PCE ave.(%)	1.06	1.16	1.74	1.70	1.59	1.62	1.26	1.22

表 1.1.2.4-12 HTM 材料違いの素子特性 2 回目

サンプル	YM01		YM02		YM03	
詳細	ref		P3HT		PCPDTBT	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	22.826	22.738	22.414	22.407	9.949	11.670
Voc (V)	0.230	0.228	0.234	0.232	0.138	0.161
FF	0.269	0.268	0.270	0.270	NaN (非数)	0.268
PCE (%)	1.41	1.39	1.42	1.41	0.00	0.50
Rs (Ω)	1.5E+01	1.5E+01	1.6E+01	1.6E+01	1.8E+01	1.7E+01
Jsc ave.	22.103	21.908	19.561	20.289	6.771	8.041
PCE ave.(%)	1.35	1.33	1.18	1.24	0.00	0.13

表 1.1.2.4-13 HTM 材料違いの素子特性 3 回目

サンプル	YM01		YM02	
詳細	ref		TODT-TTF	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	24.297	24.074	18.916	19.419
Voc (V)	0.228	0.224	0.226	0.225
FF	0.273	0.273	0.281	0.278
PCE (%)	1.51	1.47	1.20	1.21
Rs (Ω)	1.4E+01	1.4E+01	1.6E+01	1.6E+01
Jsc ave.	23.596	23.519	16.817	18.028
PCE ave.(%)	1.44	1.41	0.99	1.06

1.1.2.4.5.10 SnF₂ 添加量の最適化

CH₃NH₃SnI₃ 素子では図 1.1.2.4-19 に示すように SnF₂ を添加しないと効率が出ないことがこれまでの検討で示されている。そこで通常は文献と同等の 20mol%SnF₂ を添加して素子作製を行ってきたが他に最適値が有ることも考えられるため SnF₂ の添加量を変えて素子作製を行い特性の比較を行った。実験は 10mol%、20mol%、30mol%で行った。結果を表 1.1.2.4-14 に示す。また、この実験では同時に meso-TiO₂ 表面に水分が付着している可能性が有りその水分で Sn の 4 価が生じてしまう可能性が有るため PVS 膜塗布前にグローブボックス中で meso-TiO₂ 膜が付いた基板を 200°C 1hr 加熱処理して水分を飛ばす検討も行った。今回の結果からは論文と同様に 20mol% の添加量が最も高い効率が得られた。また PVS 塗布前の基板熱処理では僅かに Ref よりも効率が上がる結果が得られた。

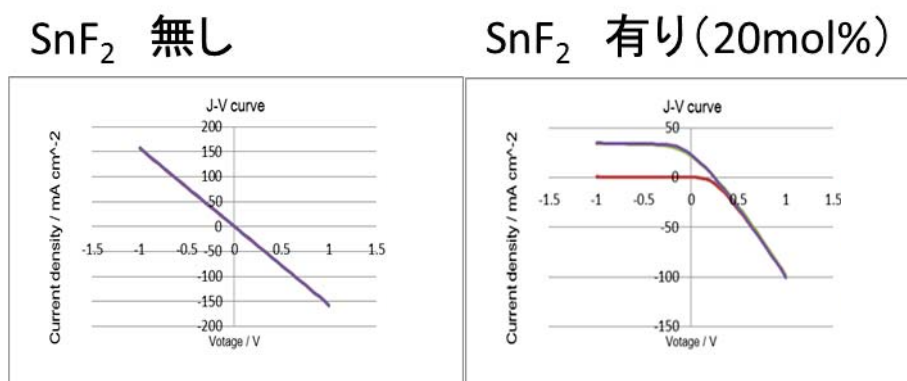


図 1.1.2.4-19 SnF₂ の有無による特性

表 1.1.2.4-14 SnF₂ 添加量最適化

mTiO₂基板加熱乾燥
200°C 約1h


	SnF ₂ 10mol%				SnF ₂ 20mol%(ref)				SnF ₂ 30mol%							
FWD	01a	01b	01c	01d	02a	02b	02c	02d	03a	03b	03c	03d	04a	04b	04c	04d
Jsc(mA/cm ²)	21.52	21.25	22.73	21.22	20.57	21.74	23.11	22.85	18.66	19.59	18.87	20.22	23.02	23.95	21.39	23.06
Voc(V)	0.201	0.196	0.210	0.199	0.209	0.211	0.222	0.226	0.194	0.192	0.188	0.198	0.219	0.218	0.202	0.221
FF	0.280	0.279	0.279	0.280	0.285	0.284	0.281	0.280	0.289	0.285	0.282	0.286	0.295	0.293	0.290	0.286
PCE(%)	1.21	1.16	1.33	1.19	1.23	1.30	1.44	1.45	1.04	1.07	1.00	1.15	1.48	1.53	1.26	1.45
R _s (Ω)	1.8E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.9E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.9E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.9E+1	1.8E+1	1.6E+1	1.6E+1	1.6E+1	1.7E+1
R _{sh} (Ω)	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
FWD Avg.	01a~01d				02a~02d				03a~03d				04a~04d			
Jsc	21.68				22.07				19.33				22.86			
Voc	0.202				0.217				0.193				0.215			
FF	0.279				0.283				0.286				0.291			
PCE	1.22				1.35				1.07				1.43			
REV	01a	01b	01c	01d	02a	02b	02c	02d	03a	03b	03c	03d	04a	04b	04c	04d
Jsc(mA/cm ²)	21.66	21.41	22.26	20.57	19.02	20.08	21.52	21.33	17.36	18.74	18.44	19.71	20.74	21.96	19.46	21.25
Voc(V)	0.199	0.194	0.207	0.194	0.203	0.205	0.218	0.221	0.191	0.190	0.191	0.197	0.212	0.211	0.197	0.216
FF	0.278	0.278	0.280	0.278	0.289	0.289	0.287	0.284	0.294	0.291	0.289	0.290	0.301	0.299	0.298	0.291
PCE(%)	1.20	1.15	1.29	1.11	1.11	1.19	1.34	1.34	0.98	1.04	1.01	1.13	1.33	1.39	1.14	1.34
R _s (Ω)	1.8E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.9E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.9E+1	1.8E+1	1.8E+1	1.9E+1	1.8E+1	1.7E+1	1.6E+1	1.7E+1	1.8E+1
R _{sh} (Ω)	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
REV Avg.	01a~01d				02a~02d				03a~03d				04a~04d			
Jsc	21.47				20.49				18.56				20.85			
Voc	0.20				0.21				0.19				0.21			
FF	0.28				0.29				0.29				0.30			
PCE	1.19				1.25				1.04				1.30			

1.1.2.4.5.11 ペロブスカイト膜のアニール処理温度の検討及び封止後の アニール処理検討

これまで PVS 膜のアニール条件を 60°C1hr としていたが、更に高い温度でアニールした場合の特性検討を行った。同時に素子作製後に 100°C5min のアニール処理を行う事により効率が向上するとの報告[4]が九州大学からあり CEREBA 素子でも効率の向上が見られるかの検討も行った。表 1.1.2.4-15 に各アニール温度の特性と封止後 100°C 5min アニール処理を行った場合の特性を示す。Ref の 60°C1hr が最も高い効率を示した。封止後アニールについては僅かに効率の向上が見られたが、九州大学のような劇的な効率向上は見られなかった。

表 1.1.2.4-15 アニール処理の最適化

サンプル	YM01		YM02		YM03	
詳細	ref 60°C1h		80°C30m		100°C15m	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	24.727	24.451	24.044	23.574	22.470	21.737
Voc (V)	0.247	0.244	0.231	0.226	0.235	0.230
FF	0.282	0.280	0.271	0.271	0.266	0.269
PCE (%)	1.72	1.67	1.50	1.45	1.41	1.34
Jsc ave.	23.053	22.649	22.815	22.492	21.206	20.430
PCE ave.(%)	1.47	1.42	1.36	1.31	1.25	1.17


 封止後アニール
100°C5m

サンプル	YM01		YM02		YM03	
詳細	ref 60°C1h		80°C30m		100°C1h	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	24.660	24.742	23.157	22.131	21.908	21.197
Voc (V)	0.255	0.252	0.238	0.233	0.244	0.240
FF	0.285	0.283	0.291	0.278	0.284	0.282
PCE (%)	1.79	1.77	1.61	1.43	1.52	1.43
Jsc ave.	23.360	23.057	21.241	20.298	18.488	17.620
PCE ave.(%)	1.60	1.55	1.34	1.22	1.14	1.06

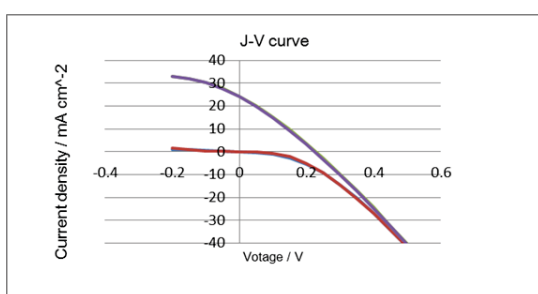
1.1.2.4.5.12 CsSnIBr₂ 素子の検討

これまで A サイトとして MAI 系の検討を行ってきたが、現状ではこれ以上の効率向上は難しいと判断して Cs 系の検討を行った。CsSnBr₃ の検討を行う予定であったが CsBr が溶媒である DMSO に溶解しにくいことから SnBr₂ と CsI を原料として用いることにより CsSnIBr₂ 膜を作製して素子化を行った。素子構造は CH₃NH₃SnI₃ と同様に FTO/C-TiO₂/m-TiO₂/ CsSnIBr₂/PTAA/Au である。表 1.1.2.4-16 に得られた素子特性を示す。この表の ref は CH₃NH₃SnI₃ である。また図 1.1.2.4-20 に J-V 特性を図 1.1.2.4-21 に IPCE を示す。結果は ref に比べ Jsc は低下するものの Voc、FF とともに向上して結果的に ref よりも高い効率が得られた。また IPCE からは 760nm 程度までの吸収であることがわかる。今後、再現性を含め検討を行う必要がある。

表 1.1.2.4-16 CsSnIBr₂ 素子の特性

サンプル	YM01		YM03	
詳細	ref		CsSnIBr ₂	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	24.297	24.074	14.227	14.079
Voc (V)	0.228	0.224	0.342	0.336
FF	0.273	0.273	0.407	0.402
PCE (%)	1.51	1.47	1.98	1.90
Rs (Ω)	1.4E+01	1.4E+01	2.2E+01	2.2E+01
Jsc ave.	23.596	23.519	14.235	14.072
PCE ave.(%)	1.44	1.41	1.95	1.88

CH₃NH₃SnI₃ 素子



CsSnIBr₂ 素子

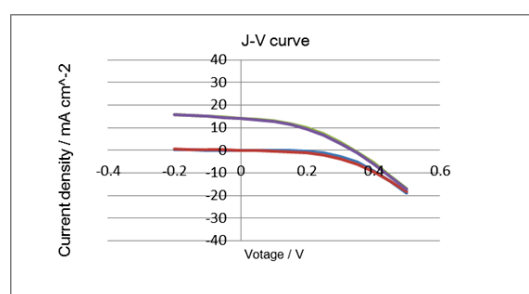


図 1.1.2.4-20 CsSnIBr₂ 素子の J-V 特性

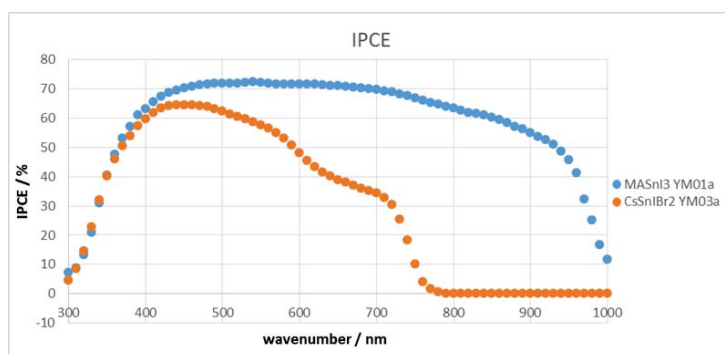


図 1.1.2.4-21 CsSnIBr₂ 素子の IPCE 特性

参考文献

- [1] Nakita K. Noel et al., Energy Environ. Sci., 2014,7, 3061-3068.
- [2] Seon Joo Lee et al., Am Chem Soc. 2016 Mar 30;138(12):3974-7.
- [3] Qi Wang et al., Adv. Mater., 28: 6734–6739.
- [4] 藤原 隆,寺川しのぶ,松島敏則,Chuanjiang. Qin,八尋正幸,安達千波矢
2017応用物理学会春季学術講演会 16a-303-5
- [5] Feng Hao et al., Nature Photonics volume 8, pages 489–494 (2014)
- [6] Feng Hao et al., J. Am. Chem. Soc., 2014, 136 (22), pp 8094–8099
- [7] Feng Hao et al., J. Am. Chem. Soc., 2015, 137 (35), pp 11445–11452
- [8] Takamichi Yokoyama et al., J. Phys. Chem. Lett., 2016, 7 (5), pp 776–782
- [9] Meng Zhang et al., Nano Res. (2016) 9: 1570.
- [10] Woon Seok Yang et al., Science 30 Jun 2017: 1376-1379.

1.1.2.5 P5 基準素子の開発

CEREBA ではこれまでペロブスカイト太陽電池の基準素子として最も一般的な FTO 基板を用い TiO_2 コンパクト層とメソポーラス層を高温で成膜する P1 基準素子、次にフレキシブル化を視野に入れた 150°C 以下の低温で成膜可能な HTM 材料の PEDOT を用いた P2 基準素子、ETM としてプラズマ ALD 装置を用い 120°C の基板温度でコンパクト層の TiO_2 を成膜する P3 基準素子、非鉛材料のスズを用いた P4 基準素子の合計 4 種類の基準素子の検討を行ってきた。しかし、これらの基準素子の 1Sun+高温試験での耐久性はそれほど高くないのが現状である。このため 1Sun の耐久性試験よりも更に過酷なマルチ Sun 試験を行うためには更に耐熱性及び耐久性が要求される。これまで平成 28 年度の NIMS との共同実施に於いて、NiO を HTM として用いた順構造素子にて比較的耐久性の高い結果が得られている。ただし NIMS の処方では、NiO ナノ粒子の水分散液を用いて塗布成膜を行った後、 150°C の焼成を行って HTM 層としている。ここで粉状のニッケル化合物は特定化学物質に指定されており、その有害性が指摘されている。このため CEREBA ではナノ粒子を用いないスパッタ法による NiO 膜を用いた素子を中心に検討を進めている。図 1.1.2.5-1 に TiO_2 を用いた P3B 基準素子とスパッタ NiO を用いた素子の 1Sun+ 70°C 耐久性試験の結果を示す。P3B 基準素子では数時間で 1%程度まで効率が低下するのに対し、NiO スパッタ膜を用いた素子は約 100hr 後でも 7%程度の効率を維持する結果が得られ、NiO 膜を用いた素子が TiO_2 を用いた素子よりも 1Sun+高温での耐久性が高い事を示している。※この検討を行った時期は耐久性試験の条件が確定していなかったため 1Sun+ 70°C 試験を行っている。

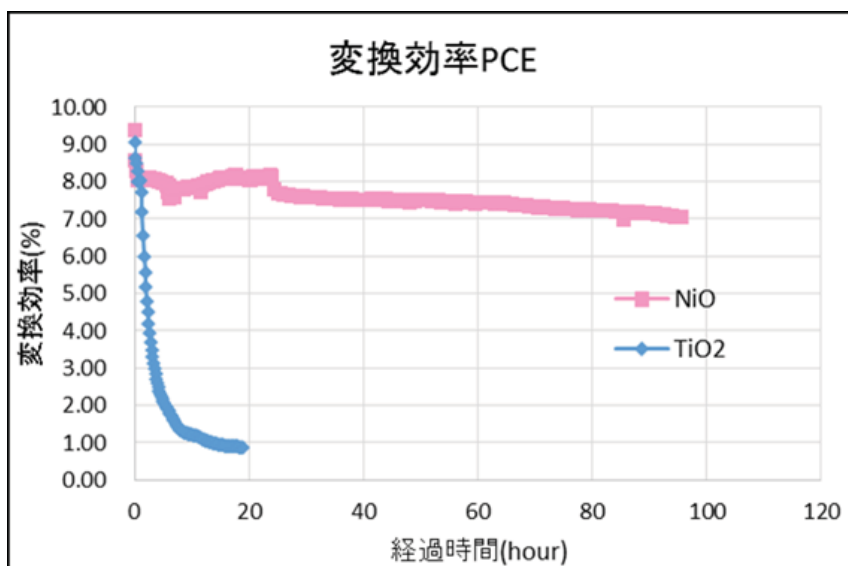


図 1.1.2.5-1 P3B 基準素子と NiO を用いた素子の耐久性

1.1.2.5.1 NiO スパッタ条件の検討

はじめに NiO 膜のスパッタ条件の検討を行った。検討に用いたスパッタ装置は芝浦メカトロニクス社製 CFS-4EP-LL である。また使用したターゲットは高純度化学社製の純度 99.9% の NiO である。酸化物のスパッタであることからスパッタガスとしては Ar と O₂ を少量混ぜて成膜を行ったが、O₂ を混合すると膜の色が黒く透過率が落ちる結果が得られた。そこで O₂ を入れず、Ar のみでスパッタを行う事により比較的透明な膜が得られるようになった。現状のスパッタ条件は Ar : 12sccm、成膜圧力 1.5Pa、RF Power : 200W、基板温度 : 室温、成膜時間 : 4min である。この条件で得られる膜厚は約 20nm である。図 1.1.2.5-2 に成膜に使用したスパッタ装置を、図 1.1.2.5-3 にこの条件で成膜を行った膜の透過率を示す。



図 1.1.2.5-2 使用したスパッタ装置

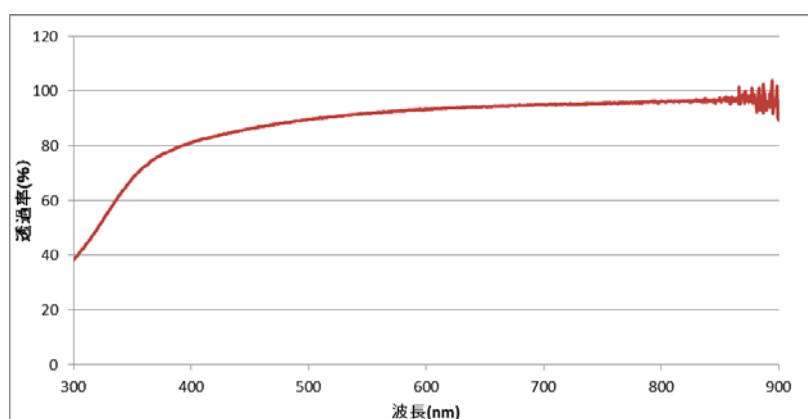


図 1.1.2.5-3 NiO 膜の透過率

1.1.2.5.2 NiO を HTM に用いた素子の検討

1.1.2.5.1 のスパッタ条件で成膜を行った NiO 膜を用いて素子作製を行った。ペロブスカイト膜の成膜は P3B 基準素子と同様に PbI₂ と MAI の DMSO 溶液のスピコートの際に貧溶媒であるトルエンを滴下する方法で成膜した。素子構造を図 1.1.2.5-4 に、表 1.1.2.5-1 に得られた素子特性を示す。



図 1.1.2.5-4 NiO 膜を用いた素子の構造

表 1.1.2.5-1 NiO 膜を用いた素子の特性

	Forward	Reverse
Jsc(mA/cm ²)	19.36	19.37
Voc (V)	0.93	0.95
FF	0.751	0.760
PCE(%)	13.53	13.77

1.1.2.5.3 P5 基準素子の耐久性

P5 基準素子の耐久性はこれまでの鉛を用いた P1、P2、P3 基準素子よりも耐久性が高い結果が得られている。これまでの耐久性試験は 1Sun+75°C で 100hr 程度の試験を行っていたが、更に長い 300hr までの耐久性試験を行った。図 1.1.2.5-5 に P5 基準素子の耐久性試験結果を示す。結果は耐久性試験時の初期効率が 10.5% で 300hr 後の効率が 5.9% となり効率維持率は 55.7% という結果となり、まだ多くの課題がある事がわかった。

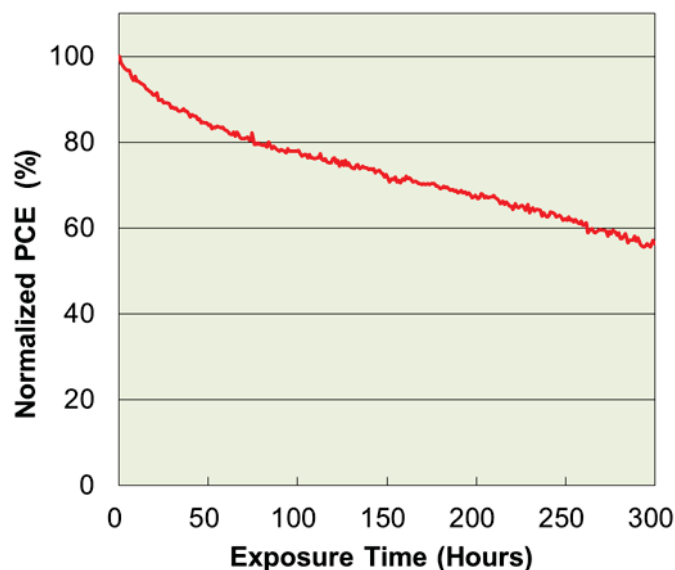


図 1.1.2.5-5 1Sun+75°C 300hr 耐久性試験

次に耐久性試験後の素子の各種観察を行った。観察時の素子特性を表 1.1.2.5-2、図 1.1.2.5-6 に OBIC 測定結果、図 1.1.2.5-7 に素子の光学顕微鏡観察結果を示す。ここで耐久性試験を行った基板内には 4 個の素子があり、NO1 素子には UV カットフィルムを貼っていない。NO2 素子には 400nm 以下をカットするフィルム、NO3 素子は 380nm 以下をカットするフィルムを貼っている。NO4 素子は遮光した素子である。図 1.1.2.5-5 のグラフは 380nm 以下をカットした NO3 素子である。

表 1.1.2.5-2 1Sun+75°C 300hr 耐久性試験後の特性

サンプル	NO1		NO2		NO3		NO4	
詳細	UVカットなし		400nmカット		380nmカット		遮光	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	6.9778	5.8525	8.9772	7.2275	11.5608	7.9725	16.6428	17.0089
Voc (V)	0.88491	0.89549	0.93579	0.95428	0.88491	0.89549	1.02049	1.02149
FF	0.44291	0.54852	0.53313	0.6351	0.4975	0.5676	0.62864	0.61235
PCE (%)	2.73486	2.87472	4.4787	4.3803	5.082	4.1608	10.6767	10.6392

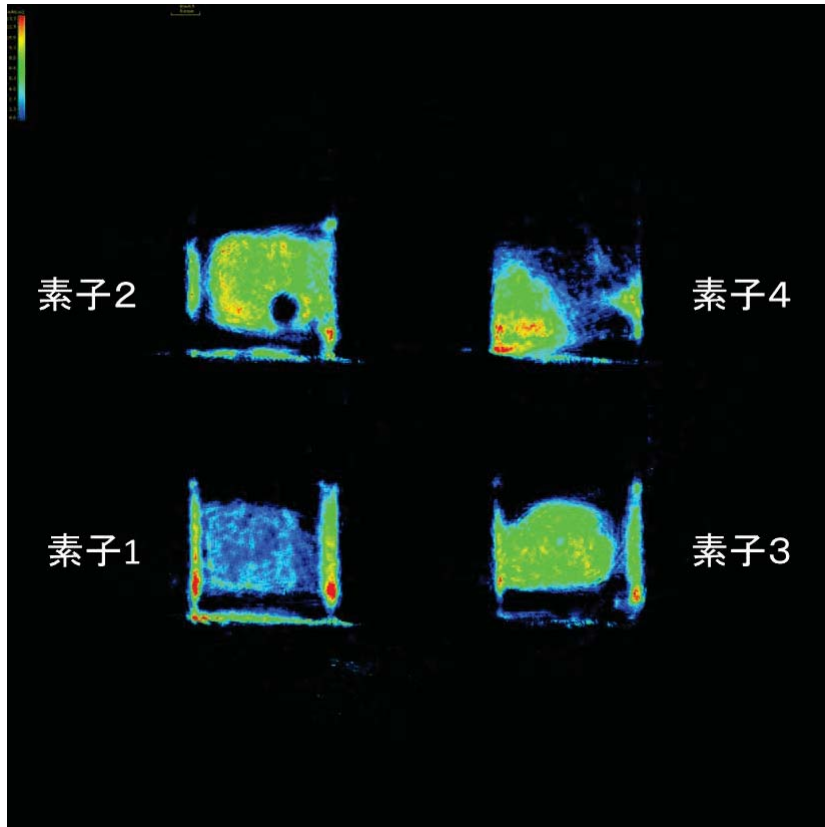


図 1.1.2.5-6 1Sun+75°C 300hr 耐久性試験後の OBIC 測定

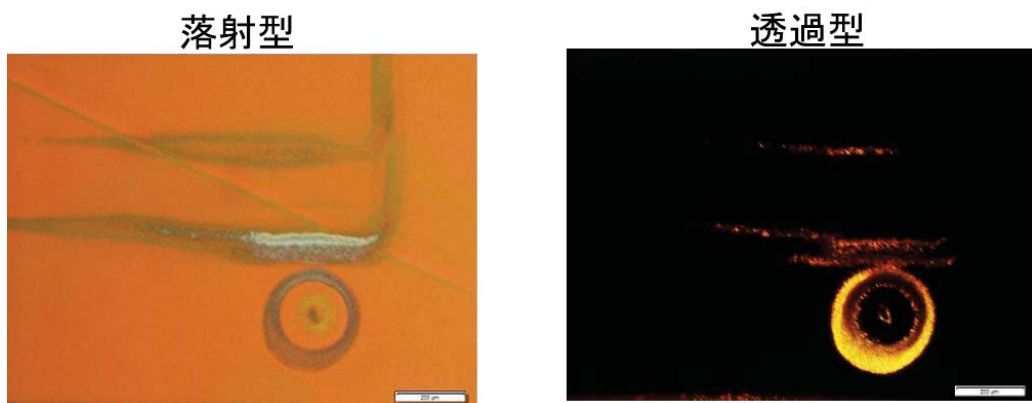


図 1.1.2.5-7 1Sun+75°C 300hr 耐久性試験後の光学顕微鏡観察

OBIC 測定から素子 1 が最も暗く効率測定結果と一致する結果が得られた。また、光照射した NO1~NO3 の素子では素子のエッジ部分が明るくなっているが、この原因は素子面積を正確に規定するため約 7mm²の素子に対し 6mm²の遮光マスクを入れて試験を行っているため、光の当たらなかったエッジ部分が、光が当たった部分よりも劣化が少なく、より発電しているものと思われる。光学顕微鏡観察では遮光マスクの角と思われる部分に模様が残っている事が観察された。透過光観察ではこの部分が明るく見えるために、Ag 電極が薄くなっている可能性が高いと思われる。その後、NiO の膜厚の違う素子を作製し、素子特性及び耐久性の測定を行った。表 1.1.2.5-3 に素子特性を図 1.1.2.5-8 に耐久性試験結果を示す。

表 1.1.2.5-3 NiO 膜厚を変えた素子の特性

サンプル	YM01		YM02		YM03		YM04	
詳細	NiO 2.5nm		NiO 5nm		ref NiO 20nm		NiO 40nm	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	16.581	16.436	17.200	17.061	18.276	18.330	17.471	17.314
Voc (V)	0.993	1.014	0.996	1.011	0.945	0.947	0.915	0.914
FF	0.613	0.658	0.645	0.682	0.706	0.728	0.721	0.743
PCE (%)	10.09	10.97	11.06	11.77	12.21	12.64	11.52	11.76
Rs (Ω)	2.4E+01	2.4E+01	2.1E+01	2.1E+01	1.5E+01	1.5E+01	1.4E+01	1.4E+01
Rsh (Ω)	1.8E+03	5.1E+03	7.4E+02	6.2E+03	7.2E+02	4.1E+03	1.1E+03	3.3E+03
Jsc ave.	16.260	16.075	16.913	17.028	18.070	18.110	17.361	17.241
FF ave.	0.607	0.650	0.637	0.676	0.705	0.727	0.713	0.738

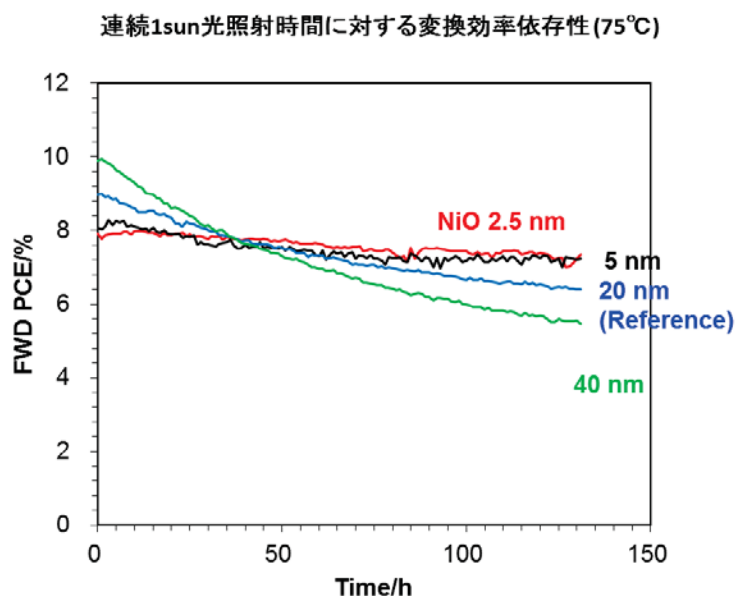


図 1.1.2.5-8 NiO 膜厚を変えた素子の耐久性

表 1.1.2.5-3 に示すように、Ref の 20nm が最も効率が高く、5nm、2.5nm と薄くするに従い僅かながら効率が低下する傾向が見られる。逆に 40nm まで厚くした場合も Ref よりも効率が低下する結果となった。図 1.1.2.5-8 の 1Sun+75℃試験結果は NiO の膜厚が薄くなるに従い 100hr 後の効率維持率が高くなる結果となった。具体的には膜厚 2.5nm では 94%、5nm では 89%、Ref の 20nm が 74%、40nm が 60%であった。ここで表 1.1.2.5-3 の効率値と図 1.1.2.5-8 の 0hr での効率が違う理由は、耐久性試験を行う場合は、はじめに 24hr 程度の 1Sun+45℃の耐久性試験を行い、封止の良否を判断した後 1sun+75℃試験を行うために初期劣化が生じているためである。

1.1.2.5.4 Appendix

1.1.2.5.4.1 NiO スパッタ膜の成膜条件最適化検討

2017 年 5 月に NIMS の Islam ら [1] から NiO のスパッタ条件の検討を行い、成膜圧力が 3.5Pa で最も高い効率を得られたとの報告があった。そこで我々もスパッタ圧力を変えて素子検討を行った。膜厚は通常我々が Ref で用いている 20nm に合わせるように各圧力で成膜時間の調整を行った。得られた素子特性を表 1.1.2.5-4、図 1.1.2.5-9 に示す。

表 1.1.2.5-4 スパッタ条件を変えた素子の特性

	1.5Pa/4min				1.5Pa/4min(UV-O3無し)				3.5Pa/4min				5.0Pa/6min			
FWD	01a	01b	01c	01d	02a	02b	02c	02d	03a	03b	03c	03d	04a	04b	04c	04d
Jsc(mA/cm ²)	18.39	18.35	18.73	18.45	18.38	18.60	17.42	18.77	19.15	19.02	18.45	18.95	18.81	19.04	17.79	18.99
Voc(V)	0.920	0.935	0.911	0.925	0.981	0.984	0.857	0.963	0.891	0.901	0.255	0.906	0.898	0.890	0.896	0.256
FF	0.756	0.738	0.767	0.753	0.706	0.687	0.285	0.708	0.749	0.743	2.660	0.755	0.733	0.741	0.713	2.232
PCE(%)	12.80	12.66	13.08	12.86	12.74	12.56	4.25	12.80	12.78	12.73	10.46	12.95	12.38	12.55	11.38	9.14
Ra(Q)	1.5E+1	1.8E+1	1.4E+1	1.6E+1	2.5E+1	2.8E+1	2.7E+1	2.4E+1	1.4E+1	1.5E+1	1.6E+1	1.5E+1	1.5E+1	1.5E+1	1.5E+1	1.6E+1
Rsh(Q)	1.2E+4	6.6E+3	6.3E+3	7.9E+3	5.8E+3	7.0E+3	1.5E+2	7.9E+3	5.6E+3	5.2E+3	4.6E+1	7.4E+3	5.2E+3	5.4E+3	1.6E+3	4.3E+1
FWD Ave.	01a~01d				02a~02d (cを除く)				03a~03d (cを除く)				04a~04c			
Jsc(mA/cm ²)	18.48				18.58				19.04				18.55			
Voc(V)	0.923				0.98				0.90				0.89			
FF	0.754				0.70				0.75				0.73			
PCE(%)	12.85				12.70				12.82				12.10			
REV	01a	01b	01c	01d	02a	02b	02c	02d	03a	03b	03c	03d	04a	04b	04c	04d
Jsc(mA/cm ²)	18.42	18.39	18.76	18.50	18.42	18.73	17.54	18.84	19.19	19.06	18.92	19.01	18.72	19.10	17.63	18.99
Voc(V)	0.922	0.936	0.913	0.927	0.981	0.982	0.874	0.962	0.895	0.905	0.903	0.910	0.905	0.895	0.906	0.895
FF	0.767	0.752	0.772	0.761	0.724	0.708	0.306	0.722	0.752	0.761	0.736	0.759	0.753	0.743	0.741	0.703
PCE(%)	13.04	12.96	13.23	13.05	13.08	13.02	4.69	13.09	12.92	13.12	12.56	13.13	12.76	12.69	11.84	11.94
Ra(Q)	1.5E+1	1.8E+1	1.4E+1	1.6E+1	2.4E+1	2.6E+1	2.6E+1	2.3E+1	1.4E+1	1.5E+1	1.6E+1	1.5E+1	1.5E+1	1.5E+1	1.5E+1	1.5E+1
Rsh(Q)	1.4E+4	2.1E+4	6.7E+3	1.8E+4	9.9E+3	8.9E+3	1.6E+2	1.4E+4	9.1E+3	1.1E+4	7.6E+3	9.7E+3	7.3E+3	1.8E+4	3.3E+3	1.4E+3
REV Ave.	01a~01d				02a~02d (cを除く)				03a~03d (cを除く)				04a~04c			
Jsc(mA/cm ²)	18.52				18.66				19.09				18.48			
Voc(V)	0.925				0.97				0.90				0.90			
FF	0.763				0.72				0.76				0.75			
PCE(%)	13.07				13.06				13.06				12.43			

※カーブなどで異常だと思われるものは背景を灰色にしている。

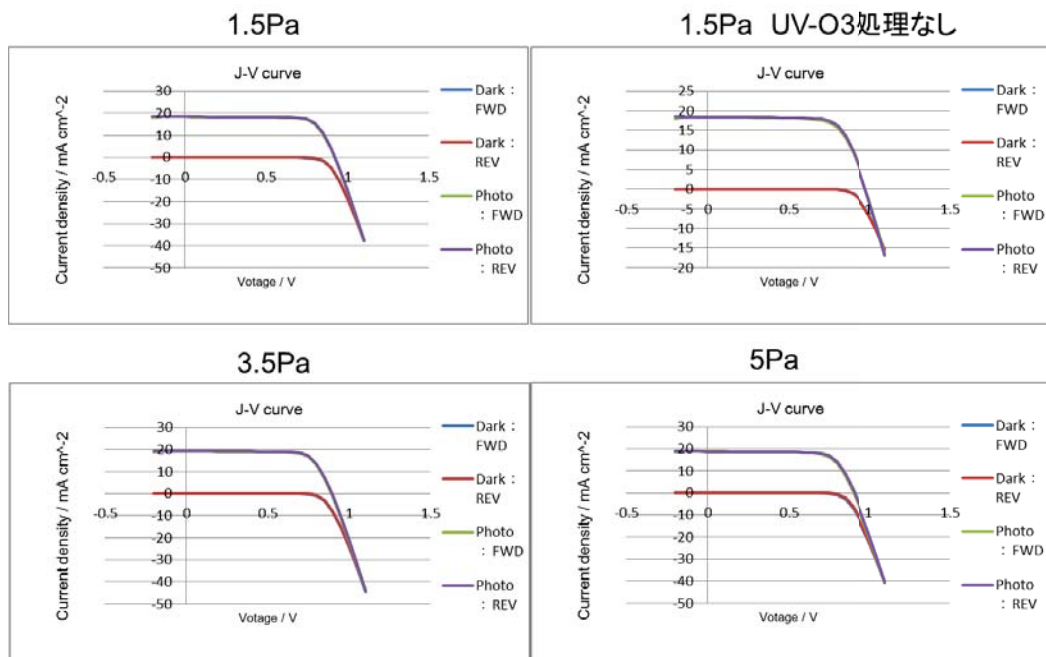


図 1.1.2.5-9 スパッタ条件を変えた素子の J-V 特性

結果は Ref の 1.5Pa と 3.5Pa でほぼ同等の特性が得られた。一方、圧力を 5Pa まで上昇させた場合は、僅かだが効率が低下する傾向が見られた。この結果から CEREB A ではこれまで Ref として用いてきた 1.5Pa の条件を Ref とする事とした。次に、各成膜圧力で成膜を行った NiO 膜の表面 SEM 観察を行った結果を図 1.1.2.5-10 に示す。図から 3.5Pa が最もグレインが大きい事がわかるが、素子特性には殆ど影響を与えていない結果となっている。

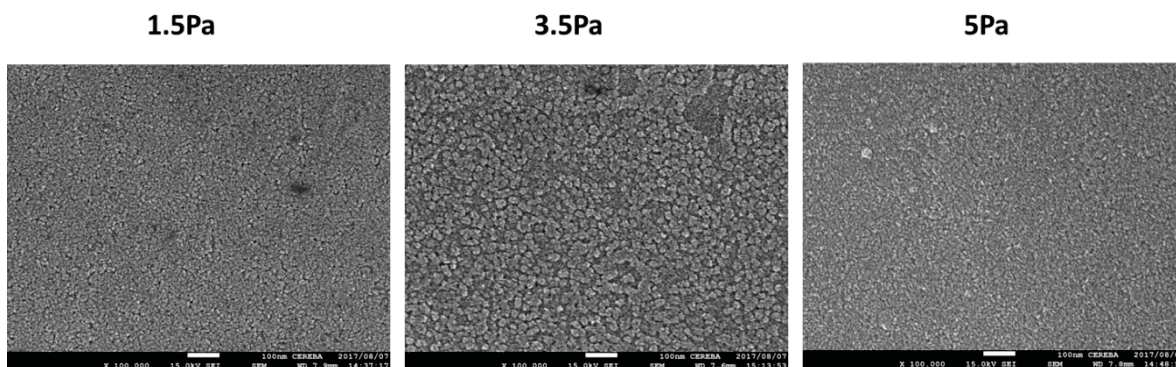


図 1.1.2.5-10 スパッタ圧力を変えた NiO 膜の表面 SEM 観察

1.1.2.5.4.2 バッファ層の検討

先述の Islam らの論文では PCBM の上にバッファ層として BCP ではなく AZO ナノ粒子を塗布して素子化を行い 1Sun+85°C 試験で 1000hr 後の維持率が 73%以上との記述があるため、我々も AZO の導入を試みた。検討を行った素子構造を図 1.1.2.5-11 に示す。ここで使用した AZO は論文に有る Nano-grade N-21X である。また同時に TiO₂ の検討も行い、Han らの論文[2]を元に Titanium isopropoxide をエタノールで希釈して用いた。得られた結果を表 1.1.2.5-5 及び図 1.1.2.5-12 に示す。

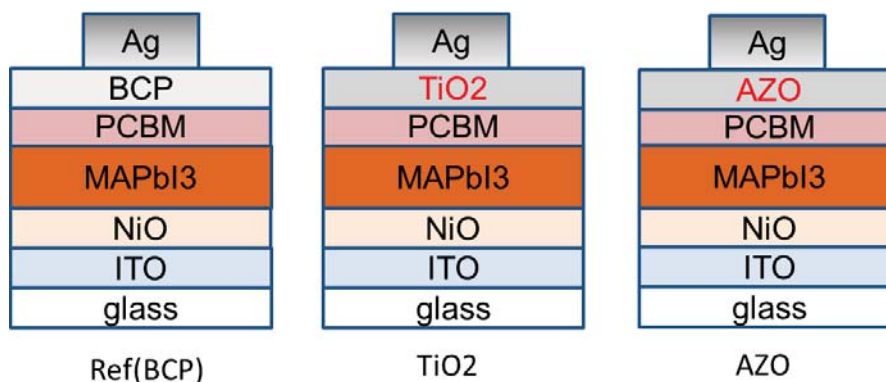


図 1.1.2.5-11 バッファ層検討に用いた素子構造

表 1.1.2.5-5 バッファ層を変えた素子の特性

サンプル	170713AU06		170713AU02		170713AU03		170713AU05	
ETL	PC ₆₁ BM/BCP(ref)		PC ₆₁ BM/TiOx		PC ₆₁ BM/AZO		PC ₇₁ BM/BCP	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse	Forward	Reverse
J _{sc} (mA/cm ²)	17.41	16.90	17.54	17.49	18.18	18.18	16.29	16.08
V _{oc} (V)	0.91	0.94	0.89	0.91	0.89	0.90	0.90	0.93
FF	0.72	0.74	0.74	0.76	0.74	0.76	0.72	0.74
PCE (%)	11.30	11.69	11.48	12.03	12.02	12.47	10.50	10.97
R _s (Ω)	1.4.E+01	1.3.E+01	1.2.E+01	1.2.E+01	1.1.E+01	1.2.E+01	1.3.E+01	1.2.E+01
R _{sh} (Ω)	2.3.E+03	5.0.E+03	1.6.E+04	7.1.E+04	5.2.E+03	1.9.E+04	2.7.E+03	7.4.E+03
J _{sc} ave. (mA/cm ²)	17.01	16.76	17.16	17.16	17.98	18.00	16.14	15.97
V _{oc} ave. (V)	0.88	0.91	0.88	0.91	0.89	0.90	0.90	0.92
FF ave.	0.73	0.75	0.71	0.74	0.75	0.76	0.72	0.74
PCE ave. (%)	10.97	11.43	10.66	11.63	12.04	12.39	10.43	10.85

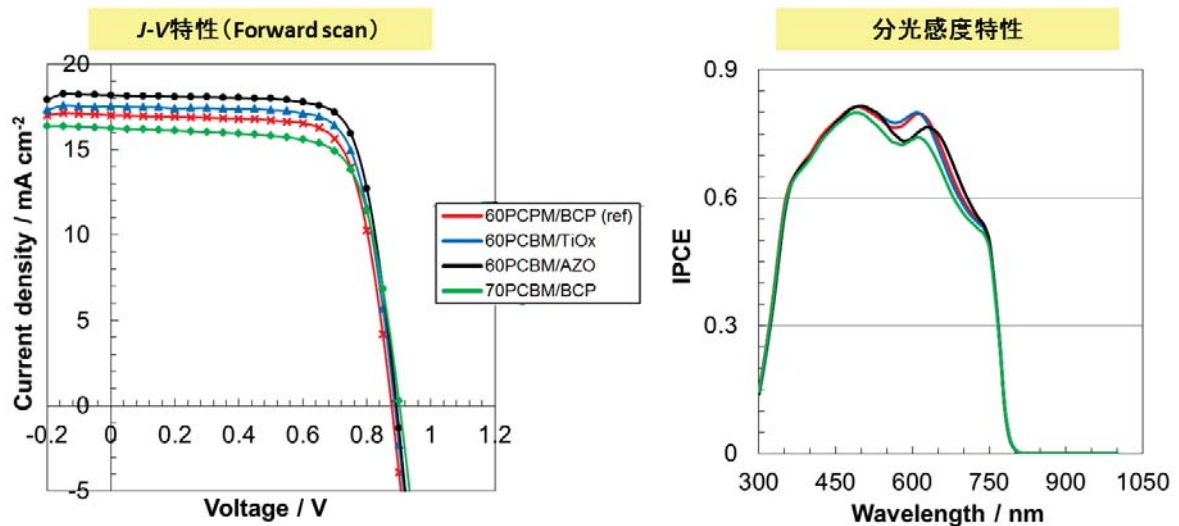


図 1.1.2.5-12 バッファ層を変えた素子の特性

結果は Ref の BCP を用いた素子と TiO₂ を用いた素子ではほぼ同等の特性が得られた。AZO を用いた場合は Ref よりも多少高い効率が得られる結果となった。また、同時に行った 60PCBM の代わりに 70PCBM を用いた素子では、Ref の 60PCBM よりも効率が下がる結果となった。次に、これらの素子の耐久性試験を実施した。まずは封止の不具合の有無を確認する目的で 1Sun+45°C 試験を行った。結果を図 1.1.2.5-13 に示す。22hr 程度試験を行ったが、効率が安定している事から、封止の不具合は無いと判断して、1Sun+75°C 試験を行う事とした。図 1.1.2.5-14 に 1Sun+75°C 試験結果を示す。試験は 380nm 以下の光をカットするカットフィルムを貼り付け、ショートサーキット状態で行った。

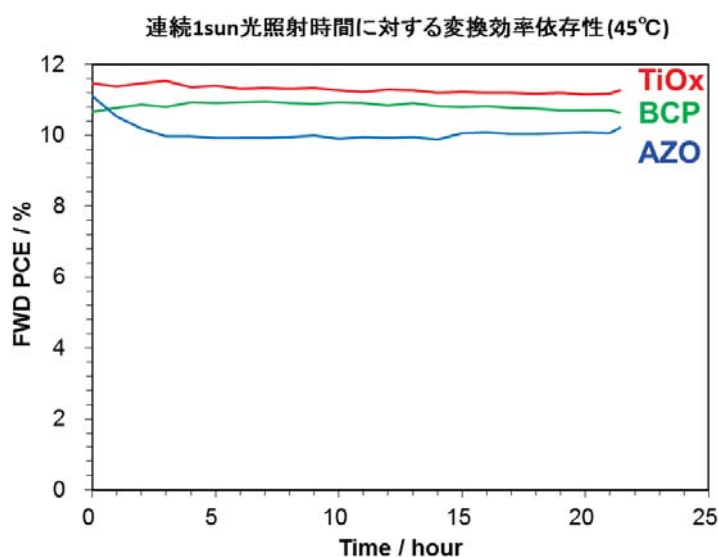


図 1.1.2.5-13 1Sun+45°C 試験結果

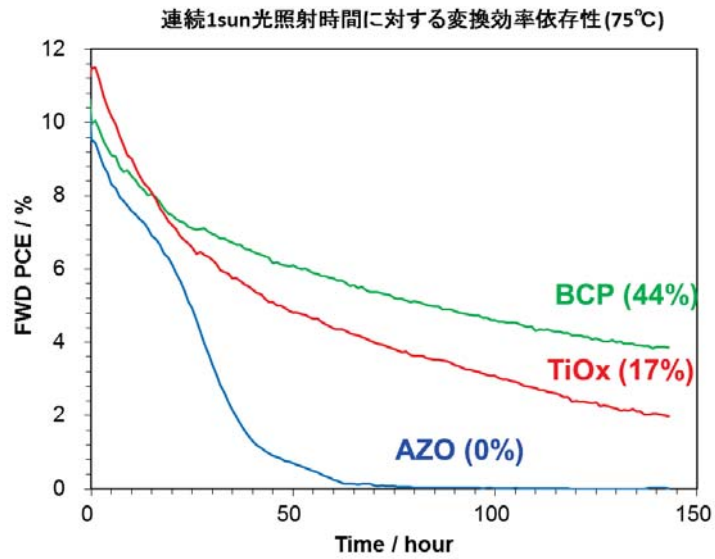


図 1.1.2.5-14 1Sun+75°C 試験結果

結果は AZO < TiO₂ < BCP の順で維持率が高い結果となった。Islam らの論文では AZO を入れて非常に高い維持率を報告しているが CEREB A の素子では AZO が最も早く劣化する結果となった。試験後の素子写真を図 1.1.2.5-15 に示す。TiO₂、BCP では見た目に変化は見られないが、AZO では光が当たった部分に変色が見られている。そこで、耐久性試験終了後の各素子の断面 SEM 観察を行った。結果を図 1.1.2.5-16 に示す。

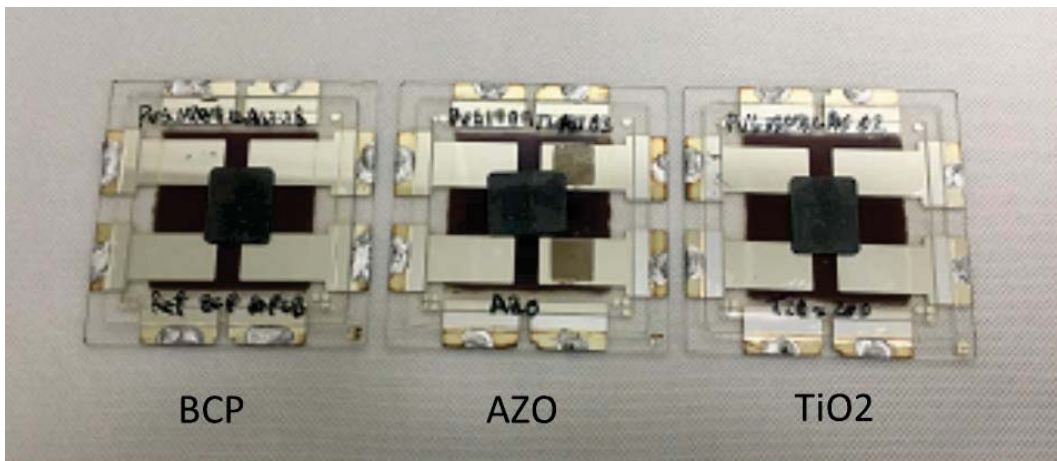
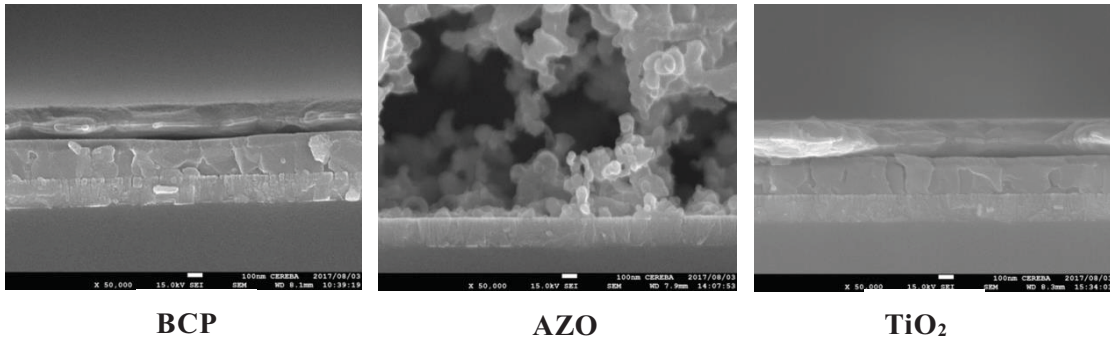


図 1.1.2.5-15 1Sun+75°C 試験後の素子写真

1Sun 照射あり



1Sun 照射なし(遮光部分)

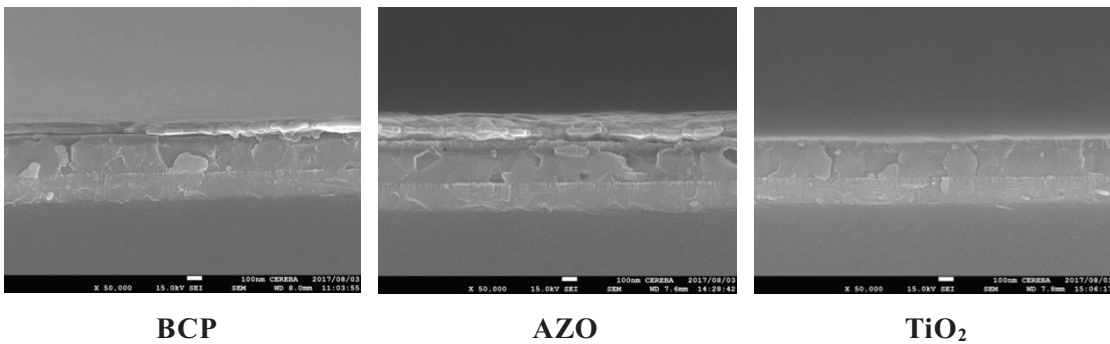


図 1.1.2.5-16 1Sun+75°C試験後の断面 SEM 像

BCP、TiO₂に関しては各層が見受けられるが、AZO 素子に関しては膜が大きく変化しており層構造も見られない状態となっていることがわかった。一方、遮光した部分では変化は見られない事から、AZO を用いた素子では温度+光で膜構造が変化した事になる。その他、断面 SEM 像から、1Sun 照射した部分では電極と下地の間に隙間が見られることから、光照射により電極の付着力が低下している可能性が考えられる。

1.1.2.5.4.3 BCP の影響検討

バッファ層として用いている BCP は結晶化しやすいとの報告もあり、劣化の一因の可能性があるので、BCP を入れない素子を作製して劣化試験を行った。表 1.1.2.5-6、図 1.1.2.5-17 に素子の特性を示す。

表 1.1.2.5-6 BCP 無し素子の特性

サンプル	YM03	
詳細	BCPなし	
測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	16.935	17.007
Voc (V)	0.929	0.932
FF	0.562	0.576
PCE (%)	8.84	9.13
Rs (Ω)	1.8E+02	1.8E+02
Rsh (Ω)	9.9E+03	1.6E+04

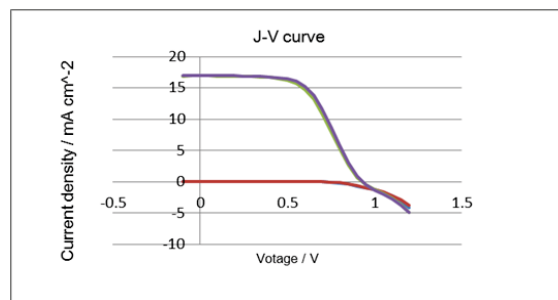


図 1.1.2.5-17 BCP 無し素子の特性

BCP が無くても 8%を越える効率が得られたが、FF の低下が見られ J-V カーブが S 字状になっている。次に BCP 無し素子の UV カット有無の 1Sun 照射試験を行った。ここでカット波長は 380nm とした。結果を図 1.1.2.5-18 に示す。

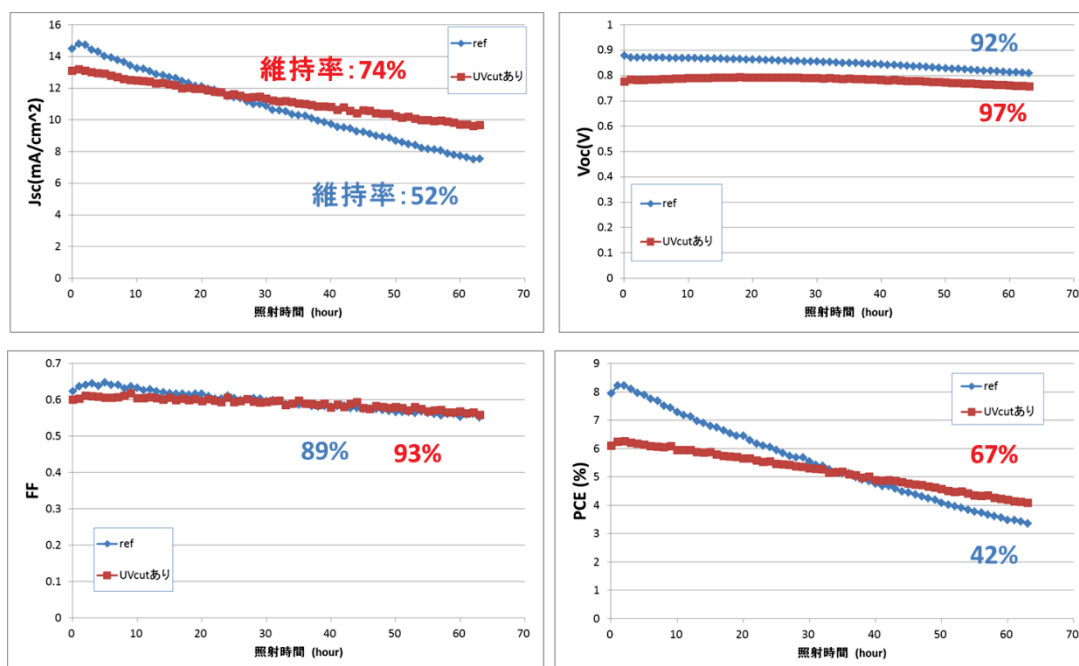


図 1.1.2.5-18 BCP 無し素子の耐久性試験

UV カットの有無で劣化の状況は異なるが、BCP を入れなくても入れた素子と同様に J_{sc} の低下が見られ、結果として効率低下が生じる事が示された。この結果から BCP が特性劣化の主要因では無いと考えられる。

1.1.2.5.4.4 トリプルカチオンペロブスカイトの検討

Grätzel らから[3]、ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上と変換効率向上を目的にペロブスカイト材料の A サイトの材料を従来の MA のみから、FA+MA+Cs+Rb を混合することで 1Sun+85°C の耐久性試験で 500hr 後の効率維持率が 95% との報告がされている。そこで我々は HTM 材料として NiO を用いた系で混合カチオンを用いたペロブスカイト素子を作製し評価を行った。ここで用いたカチオンは FA+MA+Cs である。得られた特性を図 1.1.2.5-19 と表 1.1.2.5-7 に示す。

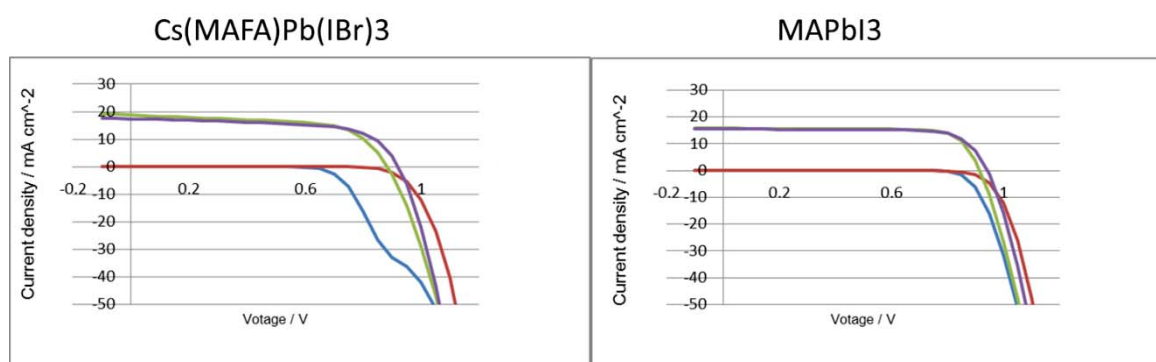


図 1.1.2.5-19 MA 系と MA+FA+Cs 系の J-V 特性

表 1.1.2.5-7 MA 系と MA+FA+Cs 系の特性

Cs(MAFA)Pb(I)Br3			MAPbI3		
サンプル	YM01		サンプル	YM05	
測定	Forward	Reverse	測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	18.753	17.407	Jsc (mA/cm ²)	15.667	15.401
Voc (V)	0.883	0.919	Voc (V)	0.915	0.942
FF	0.624	0.639	FF	0.782	0.774
PCE (%)	10.33	10.23	PCE (%)	11.21	11.23
Rs (Ω)	7.9E+01	6.4E+01	Rs (Ω)	7.2E+01	7.0E+01
Rsh (Ω)	7.0E+03	1.4E+04	Rsh (Ω)	1.1E+05	7.2E+04

得られた結果は、トリプルカチオンを用いた素子の方が J_{sc} は高い値が得られたが、その他の特性は MA のみの方が高く、効率は MA のみの系の方が高い値が得られた。次に、このトリプルカチオン素子と MA のみのシングルカチオン素子の 1Sun+65°C 試験を行った。結果を図 1.1.2.5-20 に示す。論文ではミックスカチオンにする事により耐久性が増すと書かれているが我々の素子では CsFAMA のトリプルカチオン素子と MA のみのシングルカチオン素子で耐久性に違いは見られない結果となった。

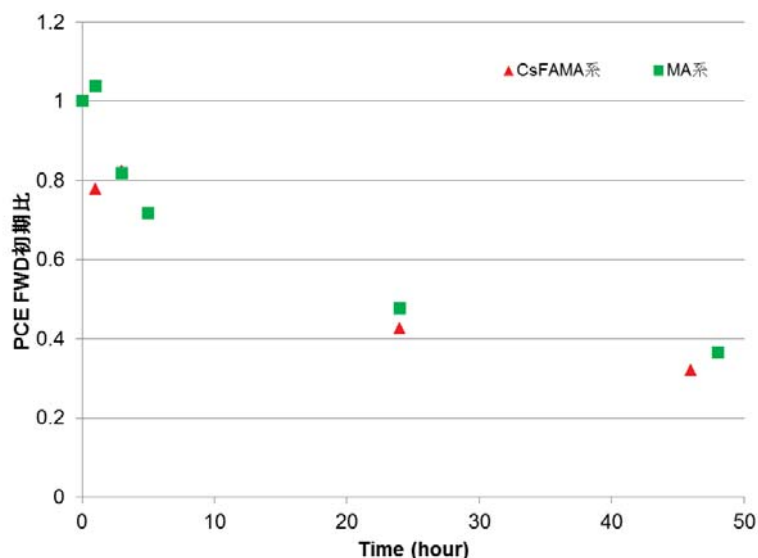


図 1.1.2.5-20 MA系と MA+FA+Cs系の耐久性試験結果

1.1.2.5.4.5 半透明素子の検討

NiOを用いたP5基準素子の耐久試験を行った場合、特に J_{sc} の低下が大きい結果が得られている。そこで、 J_{sc} の低下要因がペロブスカイト膜の光吸収の低下に有るかどうかを判断するため、Ag電極を薄く成膜して半透過型素子を作製し、素子部分の吸収スペクトルを耐久性試験前後で測定した。ここでAg電極の厚さは20nmとした。表1.2.1-8に得られた素子の特性を示す。また図1.1.2.5-21に半透過素子の写真を図1.1.2.5-22と表1.1.2.5-9に半透過素子の1Sun+75°C試験結果を示す。素子特性はRef素子に比べわずかに効率が低い結果であった。一方、耐久性試験結果はAg膜厚が150nmのRef素子と同等の耐久性であった。



図 1.1.2.5-21 作製した半透過型素子

表 1.1.2.5-8 半透過型素子の特性

サンプル	170710AU07		170710AU02	
詳細	透過型(Ag20 nm)		Reference (Ag 150nm)	
測定	Forward	Reverse	Forward	Reverse
J_{sc} (mA/cm ²)	16.80	16.70	17.45	17.48
V_{oc} (V)	0.88	0.89	0.92	0.93
FF	0.71	0.72	0.71	0.73
PCE (%)	10.53	10.82	11.38	11.85
R_s (Ω)	2.0.E+01	1.9.E+01	1.6.E+01	1.6.E+01
R_{sh} (Ω)	7.4.E+03	6.6.E+03	5.4.E+03	1.8.E+04
J_{sc} ave. (mA/cm ²)	16.65	16.61	17.30	17.27
V_{oc} ave. (V)	0.66	0.67	0.92	0.93
FF ave.	0.71	0.72	0.71	0.73
PCE ave. (%)	10.38	10.65	11.21	11.67

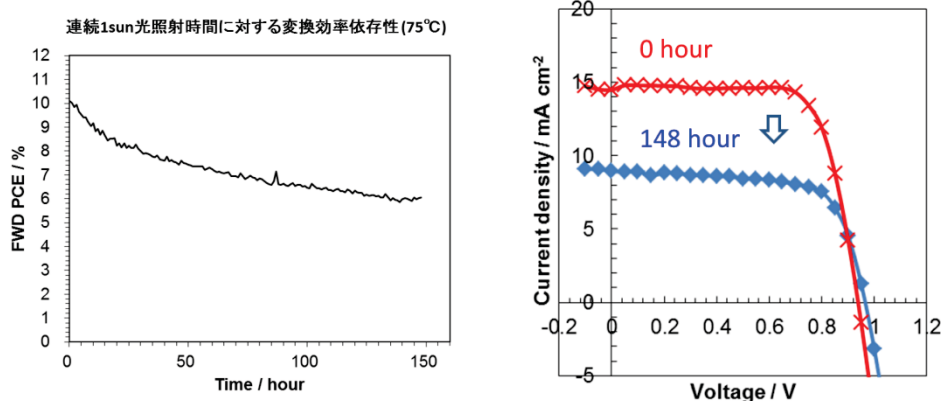


図 1.1.2.5-22 半透過型素子の耐久性(1Sun+75°C)

表 1.1.2.5-9 半透過型素子の耐久性(1Sun+75°C)

光照射時間	0 hour	148 hour
J_{sc} (mA/cm ²)	14.48	8.95
V_{oc} (V)	0.94	0.96
FF	0.75	0.70
PCE (%)	10.11	6.05

次に耐久性試験前後の IPCE と素子部分の吸収スペクトルを図 1.1.2.5-23、24 に示す。IPCE は耐久性試験後に全体的に低下している結果が得られた。一方、吸収スペクトルは耐久性試験前後で変化は見られなかった。このことから、ペロブスカイト膜そのものの劣化は無い可能性が考えられる。

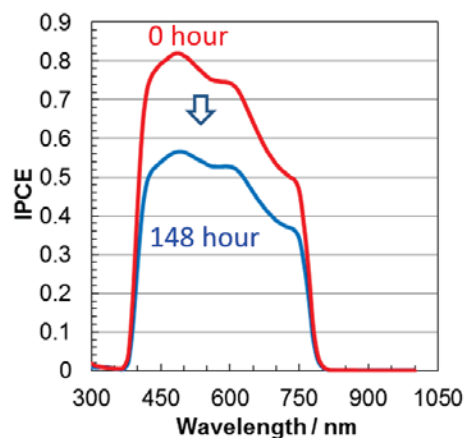


図 1.1.2.5-23 耐久性試験前後の IPCE

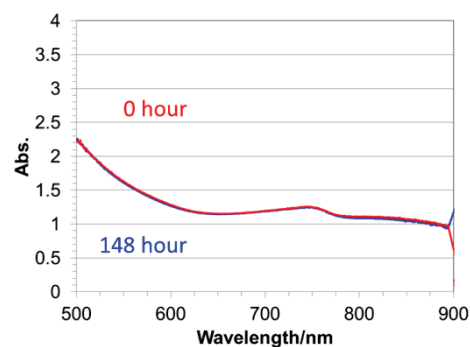


図 1.1.2.5-24 耐久性試験前後の吸収スペクトル

1.1.2.5.4.6 Ag と Au 混合電極の検討

P5 基準素子の 1Sun+75°C 試験では J_{sc} の低下が顕著であることから、Ag 電極の劣化が考えられる。そこで Ag 電極に変えて Ag と Au を共蒸着した電極の検討を行った。図 1.1.2.5-25 に Ag のみを用いた素子の 1Sun+45°C 耐久性試験後の素子の SEM 観察像を示す。図 1.1.2.5-26 に Ag-Au 混合電極素子の耐久性試験結果を示す。

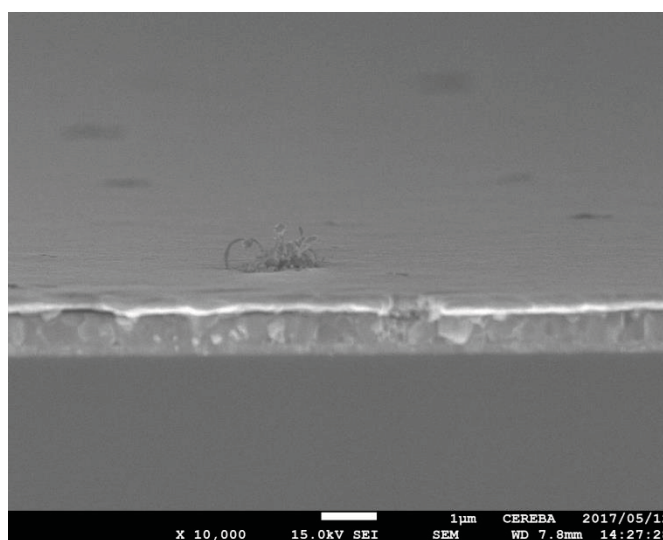


図 1.1.2.5-25 1Sun+45°C 耐久性試験後の SEM 像

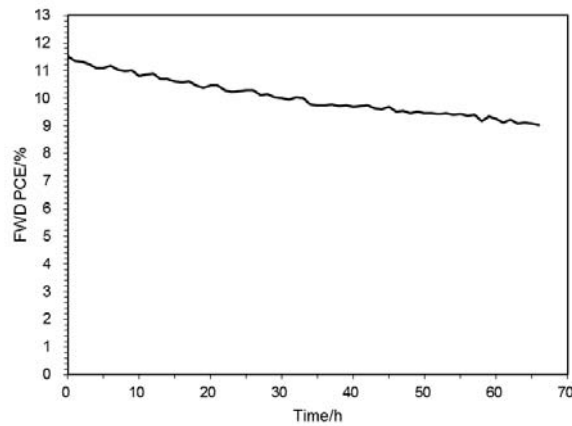


図 1.1.2.5-26 Ag-Au 電極素子の 1Sun+75°C 耐久性試験

図 1.1.2.5-25 から試験後に部分的にウイスキー状の物が見られており、Ag 電極の劣化が考えられる。次に 1Sun+75°C の耐久性試験結果だが、Ag のみの電極素子と違いが見られない結果となった。

1.1.2.5.4.7 PCBM 膜厚の耐久性への影響検討

Gratzel ら [4] が、電極金属の下地層への拡散が耐久性に影響を及ぼすとの報告をしている。そこで PCBM の膜厚を厚くすることによる 1Sun+75°C 耐久性試験への影響を見るために、PCBM の膜厚を変えた素子を作製して耐久性試験を行った。PCBM の厚膜化は Ref の 20mg/mL の濃度から濃度を高めてスピコートを行っている。得られた素子特性を表 1.1.2.5-10 に、1Sun+75°C 耐久性試験結果を図 1.1.2.5-27 に示す。PCBM の厚膜化による素子特性の違いは殆ど見られなかった。また、耐久性も、すべての素子が同じ劣化傾向を示し違いは見られなかった。ここで図 1.1.2.5-27 にある 2 つのスパイクは、試験装置の光源の劣化によるものである。

表 1.1.2.5-10 PCBM 膜厚違い素子の特性

	20 mg/mL(ref) 1000 rpm				25 mg/mL 1000 rpm				30 mg/mL 1000 rpm				30 mg/mL 2000 rpm			
	01a	01b	01c	01d	02a	02b	02c	02d	03a	03b	03c	03d	04a	04b	04c	04d
FWD																
Jsc(mA/cm ²)	13.97	18.75	18.84	18.85	13.29	18.85	18.71	17.89	18.99	19.38	19.03	19.17	15.45	18.91	19.20	19.20
Voc(V)	0.867	0.886	0.881	0.891	0.247	0.868	0.870	0.860	0.876	0.879	0.879	0.881	0.864	0.859	0.864	0.866
FF	0.949	0.760	0.761	0.760	3.283	0.762	0.764	0.774	0.761	0.766	0.768	0.756	0.699	0.763	0.761	0.766
PCE(%)	11.42	12.63	12.63	12.76	10.78	12.46	12.44	11.91	12.66	13.04	12.85	12.76	12.00	12.41	12.62	12.74
Rs(Ω)	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.3E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.3E+1	1.3E+1	1.3E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1
Rsh(Ω)	4.2E+1	2.6E+4	2.7E+3	1.0E+4	NaN	7.8E+3	2.0E+3	2.4E+2	4.4E+3	1.1E+4	1.3E+4	2.1E+3	7.5E+1	3.7E+3	3.3E+3	5.1E+3
FWD Ave.	01b~01d				02b~02d				03a~03d				04b~04d			
Jsc(mA/cm ²)	18.81				18.48				19.14				19.11			
Voc(V)	0.89				0.87				0.879				0.86			
FF	0.76				0.77				0.763				0.76			
PCE(%)	12.68				12.27				12.83				12.59			
REV																
Jsc(mA/cm ²)	18.59	18.85	18.81	18.94	18.85	18.68	18.62	18.76	18.87	19.21	19.02	19.08	19.14	19.04	19.27	19.17
Voc(V)	0.871	0.886	0.880	0.892	0.874	0.868	0.869	0.863	0.876	0.879	0.879	0.881	0.864	0.860	0.864	0.867
FF	0.701	0.782	0.767	0.752	0.710	0.777	0.780	0.772	0.768	0.769	0.774	0.769	0.711	0.771	0.770	0.770
PCE(%)	11.35	13.07	12.70	12.71	11.71	12.60	12.62	12.49	12.69	12.99	12.95	12.93	11.75	12.62	12.82	12.81
Rs(Ω)	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.3E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.3E+1	1.3E+1	1.3E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1	1.2E+1
Rsh(Ω)	1.1E+3	1.8E+4	1.1E+4	8.6E+3	2.0E+3	4.7E+3	4.4E+3	3.6E+3	2.9E+3	8.5E+3	8.1E+3	1.2E+4	3.6E+4	1.2E+4	4.3E+3	1.7E+4
REV Ave.	01a~01d				02a~02d				03a~03d				04a~04d			
Jsc(mA/cm ²)	18.80				18.73				19.05				19.15			
Voc(V)	0.882				0.869				0.879				0.864			
FF	0.751				0.760				0.770				0.755			
PCE(%)	12.46				12.36				12.89				12.50			

※カーブなどで異常と思われるものは背景を灰色にしている。

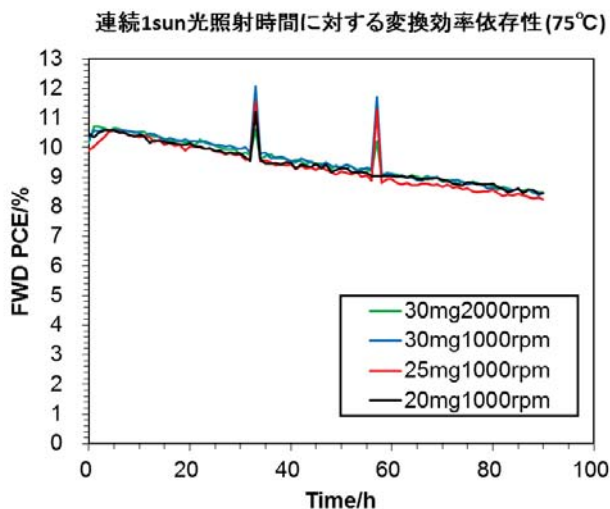
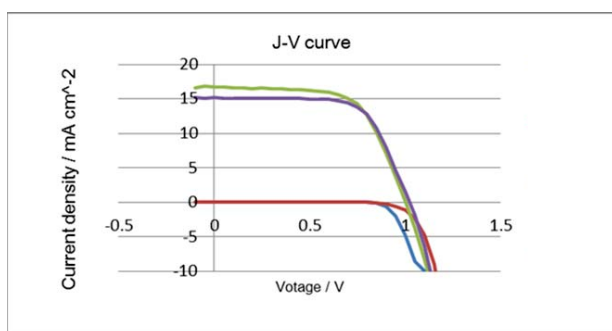


図 1.1.2.5-27 PCBM 膜厚違い素子の 1Sun+75°C 耐久性試験

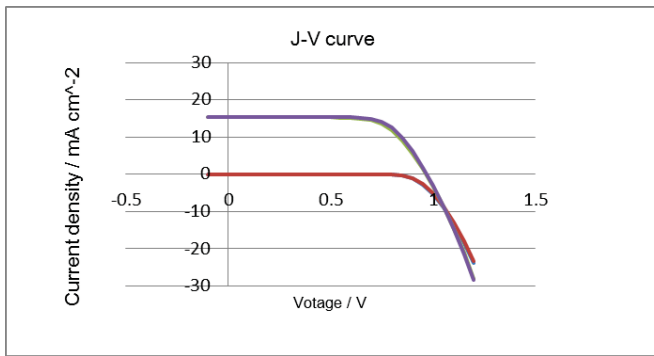
1.1.2.5.4.8 MACI 使用の耐久性への影響検討

前述の Islam ら[1]は、ペロブスカイト膜の成膜に PbI_2 をコートした上に MAI と MACI の混合溶液をコートし、その後 MACI の加熱トリートメントをする手法を用いている。一方、CEREBA では PbI_2 と MAI の混合溶液をスピコート中に貧溶媒を滴下する手法を用いている。この違いが、前述の AZO を用いた素子の耐久性が著しく低い原因である可能性が有る。そこで Islam らの論文にある手法を用いた素子①と CEREBA の作製方法に MACI を加えた素子②の 2 種類の素子作製を行い、その耐久性を見た。得られた素子の特性を図 1.1.2.5-28、29 に示す。また 1Sun+45°C 及び 1Sun+75°C の耐久性試験結果を図 1.1.2.5-30、31、耐久性試験後の素子の写真を図 1.1.2.5-32 に示す。



サンプル	YM08	
詳細	115°C60m AZO	
測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	16.703	15.148
Voc (V)	1.001	1.022
FF	0.642	0.670
PCE (%)	10.74	10.37
Rs (Ω)	3.3E+01	3.3E+01
Rsh (Ω)	1.3E+04	9.9E+03
Jsc ave.	15.604	13.955
FF ave.	0.622	0.660

図 1.1.2.5-28 Islam らの処方で作製した素子特性



サンプル	YM02	
詳細	MACI添加5% AZO	
測定	Forward	Reverse
Jsc (mA/cm ²)	15.405	15.441
Voc (V)	0.965	0.968
FF	0.696	0.713
PCE (%)	10.35	10.65
Rs (Ω)	2.5E+01	2.4E+01
Rsh (Ω)	2.6E+04	1.9E+04
Jsc ave.	15.329	15.389
FF ave.	0.690	0.707

図 1.1.2.5-29 CEREB A の処方+MACI で作製した素子特性

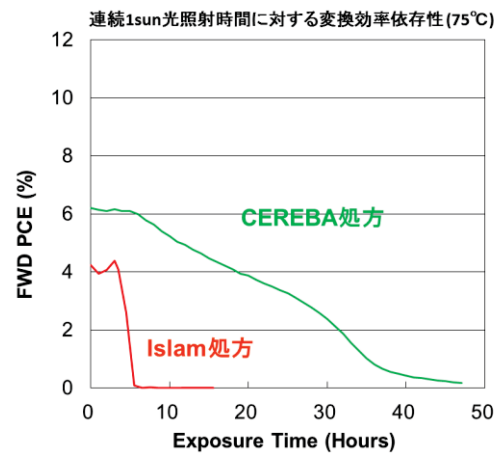
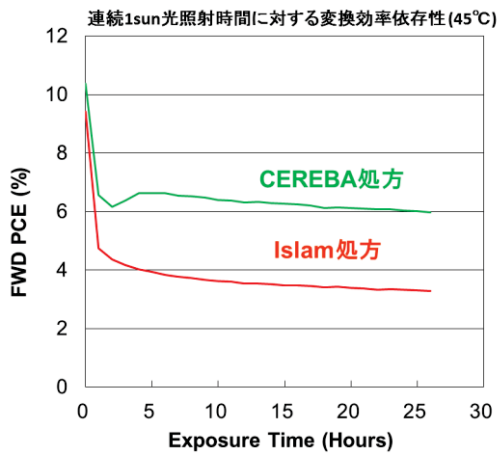


図 1.1.2.5-31 1Sun+75°C 耐久性試験結果

図 1.1.2.5-30 1Sun+45°C 耐久性試験結果

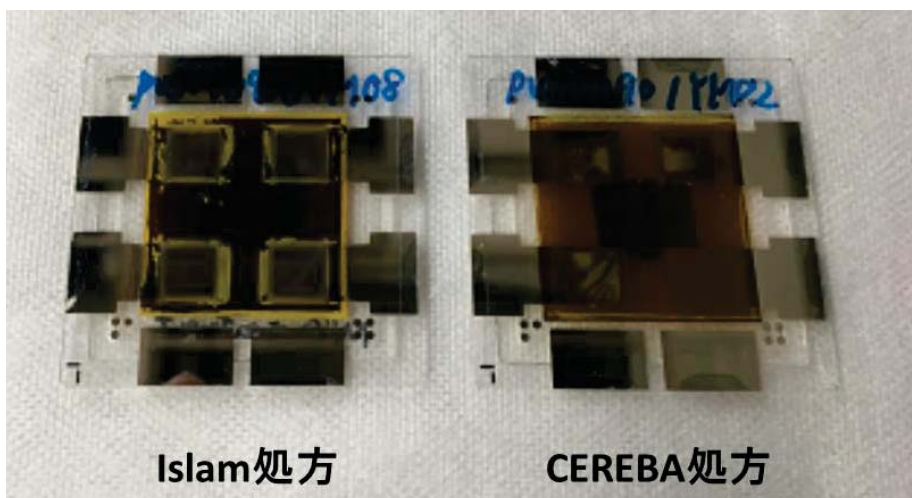


図 1.1.2.5-32 1Sun+75°C 耐久性試験後の素子

Islam 手法、CEREBA 手法共に 10%を越える効率が得られた。一方、1Sun+45°Cの耐久性試験では Islam 手法の方の初期劣化が大きい結果となった。次に 1Sun+75°Cの耐久性試験では Islam 手法では 5 時間程度で効率が出なくなり、CEREBA 手法でも 40 時間過ぎに効率が出なくなる結果となった。これは CEREBA の通常の CI 及び AZO を用いない素子に比べ著しく耐久性が低い結果である。耐久性試験後の素子は光照射部分が変色しており 1.1.2.5.4.2 と同様の結果であった。今回の検討では Islam の論文に沿って素子作製を行ったが、論文にあるような耐久性は得られない結果となった。

参考文献

- [1]Md.Bodiul Islam, Masatoshi Yanagida, Yasuhiro Shirai, Yoichi Nabetani, and Kenjiro Miyano. ACS Omega 2,2291(2017)
- [2]Wei Chen, Yongzhen Wu, Youfeng Yue, Jian Liu, Wenjun Zhang, Xudong Yang, Han Chen, Enbing Bi, Islam Ashraful, Michael Gratzel, Liyuan Han, Science. Vol350. Issue6263(2015)
- [3]Michael Saliba, Taisuke Matsui, Konrad Domanski, Ji-Youn Seo, Amita Ummadisungu, Shaik M. Zakeeruddin, Juan-Pablo Correa-Baena, Wolfgang R. Tress, Antonio Abate, Anders Hagfeldt, Michael Gratzel, Science. Vol354. Issue6309.(2016)
- [4]Konrad Domanski, Juan-Pablo Correa-Baena, Nicolas Mine, Mohammad Khaja Nazeeruddin, Antonio Abate, Michael Saliba, Wolfgang Tress, Anders Hagfeldt, Michael Gratzel, ACS Nano. 10.6306(2016)
- [5]Qin Wang, Chu-Chen Chueh, Ting Zhao, Jiaqi Cheng, Morteza Eslamian, Wallace C.H. Choy, and Alex K.-Y. Jen, ChemSusChem .10.3794(2017)
- [6]Guijun Li, Yibin Jiang, Sunbin Deng, Alwin Tam, Ping Xu, Man Wong, Hoi-Sing Kwok Adv.Sci.1700463(2017)

1.1.2.6 蒸着系有機/無機ハイブリッド材料基準セルの開発(山形大学)

1.1.2.6.1 背景

ペロブスカイト太陽電池は、有機/無機ハイブリッド型太陽電池とも呼ばれ、小面積の実験素子で 20%を超える変換効率が報告される等、注目を集めている[1-7]。塗布法で形成可能な薄膜系太陽電池であるため、将来的に発電コストを大幅に低減させる可能性を有した材料技術として期待され、我々は製法確立と性能向上に取り組んでいる。

ペロブスカイト太陽電池の現状の課題としては、以下の項目が挙げられる。

- (i) 高いプロセス温度 (TiO₂ 焼結 ~500°C)
- (ii) 変換効率のバラつき
- (iii) 電流-電圧特性のヒステリシス
- (iv) 信頼性
- (v) 使用材料 (鉛)

これらの課題を解決するため、現在、以下のアプローチで研究開発を行っている。

- (1) プラナー (平面接合) 型素子構造の導入
- (2) 膜厚均一化を可能とする成膜プロセス
- (3) 接合界面でのトラップを低減する多層設計
- (4) 吸湿性の高いドーパントの不使用
- (5) 非鉛系材料の検討

平面接合型素子構造は、高い変換効率が得られている HIT 太陽電池や化合物系太陽電池、実用化済みの有機 EL 素子等が参考となり、素子設計に高い自由度があるのが特長である。例えば焼結 TiO₂ 層に替えて、低温で成膜できる電子輸送層を挿入することで、プロセス温度の低減を図ることが可能である。平面接合型素子を作製するためには膜厚均一化が必須である。塗布法、真空蒸着法^{6,7)}など様々な製法の中から、compact TiO₂ 層のみを用いた塗布法によるペロブスカイト太陽電池セル作製方法及び、多層積層構造の基礎評価を行う上で優れた手法である蒸着法を用いたペロブスカイト太陽電池の作製技術について検討した。以下詳細について述べる。

1.1.2.6.2 低温焼成 compact TiO₂ 層を用いたプラナー型ペロブスカイト太陽電池セル

一般的なペロブスカイト太陽電池は多孔質層である porous TiO₂ 層を用い、ホール輸送層には Li 塩等をドーパした低分子材料 Spiro-OMeTAD が用いられている。しかし porous TiO₂ 層は 500°C 程度の高温焼結処理を行うため、高温に耐える特殊な透明導電膜 (FTO) が必要な点や多孔質体への含浸プロセスが必要という問題がある。また Spiro-OMeTAD は単体では移動度が低く、低分子系材料は一般に塗布法による均一な膜形成が難しい。このように、従来のペロブスカイト太陽電池は、高温 (~500°C) での焼結による多孔質チタニアの形成プロセスや、多孔質チタニアへのペロブスカイト前駆体材料の含浸プロセスなど、低コスト化や性能バラつきの点で課題のあるプロセ

スを使用しており、作製方法の改善が求められていた。今回、これら課題の解決を目指すため、平面接合型（プラナー型）で、低温形成が可能なペロブスカイト太陽電池セルの作製方法の開発を行った。

汎用性の高い ITO 基板を使用し 300°C で低温形成した compact TiO_x 層を n 型半導体層、塗布大面積化への適合性を有したホール輸送ポリマー P3HT を p 型半導体層に用いたプラナー型ペロブスカイト太陽電池を作製し、素子特性の評価を行った。

1.1.2.6.2.1 実験方法

洗浄した ITO 基板の上に Titanium(IV) isopropoxide のエタノール溶液をスピコート法で塗布した後、300°C で焼結し、compact TiO_x 層を成膜した。冷却後、CH₃NH₃I と PbCl₂ を DMF に溶かした前駆体溶液を用い、スピコート法で CH₃NH₃PbI_{3-x}Cl_x 層を 300 nm 成膜し（1 ステップ法）、90°C で 2 時間ベークを行った。その後ホール輸送ポリマー材料として P3HT を成膜した。P3HT については 20 ~ 60 nm の範囲で膜厚の異なるホール輸送ポリマー層を検討した。最後に Ag 電極層を真空蒸着法で成膜し素子特性を評価した。

1.1.2.6.2.2 結果及び考察

P3HT の膜厚が 40 nm の時、フィルファクター(FF)は不十分なものの、短絡電流密度(Jsc)が最大 20.0 mA/cm²、変換効率 10.4%を得た。異なる P3HT 膜厚での J-V 特性と EQE スペクトルを図に示す。ホール輸送ポリマー層の膜厚が直列抵抗、FF、Jsc に影響を与えていることが明らかになった。なお P3HT の膜厚が 20 nm の場合は導通し極端に素子特性が低下した。

また、本作製条件では、porous TiO₂ 層を用いた既報告例と比べ、ばらつきの少ない素子の作製に成功した。これは平坦性に優れた compact TiO_x 層及び P3HT 層を用いたことにより、再現性の高い planar 型の素子作製プロセスを構築できたためであると考えられる。

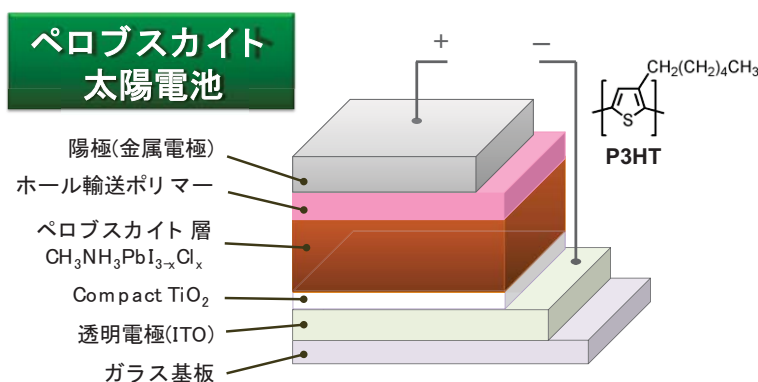


図 1.1.2.6-1 素子構造及び用いた材料

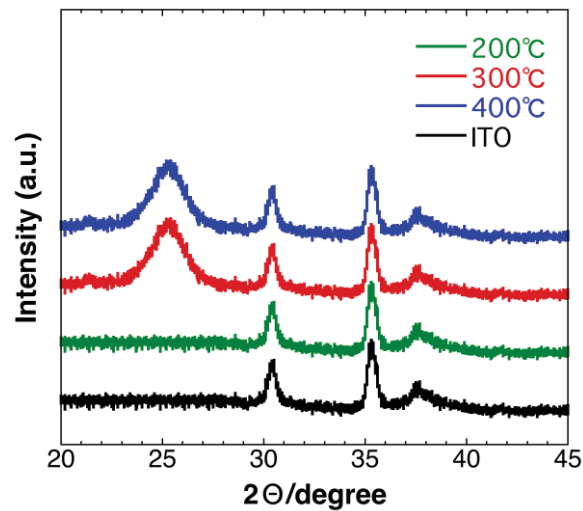


図 1.1.2.6-2 compact TiO_x 層の XRD による確認

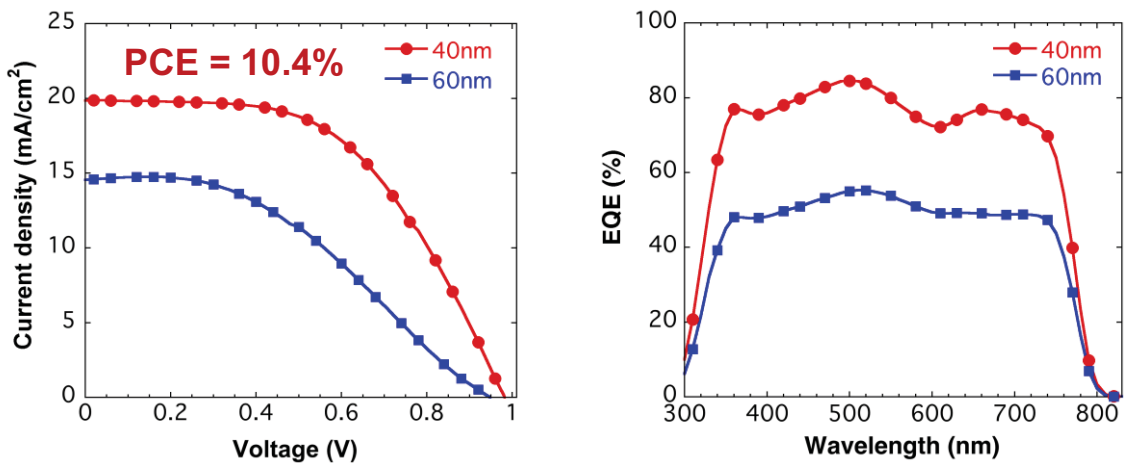


図 1.1.2.6-3 J-V 特性と分光感度特性

表 1.1.2.6-1 太陽電池特性評価結果

P3HT	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
40 nm	19.9	0.98	0.53	10.4
60 nm	14.6	0.95	0.41	5.7

1.1.2.6.3 蒸着型ペロブスカイト太陽電池セル

1.1.2.6.3.1 実験目的及び実験概要

高い変換効率が実現可能な有機／無機ペロブスカイト化合物を用いた基準セルの作製技術開発の一環で、特に低温プロセス・大面積化・高信頼性化など、ペロブスカイト太陽電池の課題とされていた部分を解決できるような材料、素子構造、素子作製手法の確立を目指している。従来のペロブスカイト太陽電池は、高温（～500℃）

での焼結による多孔質チタニアの形成プロセスや、多孔質チタニアへのペロブスカイト前駆体材料の含浸プロセスなど、低コスト化や性能のバラつき抑制の阻害要因となるような作製プロセスを使用しており、作製方法の改善が求められていた。

我々は、多孔質チタニア層を含まない、プラナー型ペロブスカイト太陽電池を主軸に検討を進めている。ペロブスカイト層を形成するには、溶液プロセスによる方法と、真空蒸着による方法が知られているが、溶液プロセスによる方法では、溶剤の影響が避けられず、またペロブスカイト層が溶剤蒸発時に凝集・結晶化し、膜厚の不均一化を生じる。

そこで、溶剤やドーパントの影響がなく、精密かつ均一な多層積層構造を実現可能な蒸着プロセスを用いて、プラナー型のペロブスカイト太陽電池素子を作製し特性評価を行った。

1.1.2.6.3.2 実験方法

以下の方法により、有機／無機ハイブリッド素子（ペロブスカイト太陽電池素子）を蒸着プロセスにより作製し、評価を行った。

7 mm 幅ストライプのインジウム錫酸化物（ITO）透明電極パターンが形成されたITO/ガラス基板（シート抵抗 10 Ω/□、(株)イーエッチシー製）を、洗剤、純水、有機溶剤でそれぞれ超音波洗浄し、乾燥した後、UV-オゾン洗浄装置により表面を処理した。洗浄した ITO/ガラス基板を真空蒸着装置にセットし、 10^{-4} Pa 台の高真空まで引いた後、抵抗加熱方式での真空蒸着を行った。

蒸着プロセスとしては、ITO 上にホール輸送層として α -NPD（10 nm）を成膜し、その上に共蒸着法によりペロブスカイト層（PVS、300 nm）を形成した。PVS 上に電子輸送層として C_{60} （20 nm）、電極として Ag（80 nm）を成膜した後、真空槽を窒素パージして、グローブボックス側にセルを取出し、封止ガラスと紫外線硬化樹脂による封止を行った。

封止した素子は外部に取り出し、CEP-2000 分光感度測定装置（分光計器）を用いて太陽電池特性（電流密度－電圧特性（J-V 特性）及び分光感度特性）の測定を行った。

【素子作製方法】ITO 付ガラス基板上に真空蒸着法を用いて α -NPD/PVS/ C_{60} /Ag を順次積層

■使用材料

- ・ α -NPD：eRay 製
- ・ PVS 用ヨウ化メチルアンモニウム(MAI)：和光純薬製 132-18262
- ・ PVS 用ヨウ化鉛：キシダ化学 010-44122
- ・ C_{60} ：Lumtec 製 をそれぞれ使用

■蒸着源

・抵抗加熱式ボート(α -NPD、MAI、 C_{60} 用)：プランゼー製ノンスプラッシュタイプ 11371108

- ・ るつぼ・加熱コイル（ヨウ化鉛用）：プランゼー製 BH-5、C-5
- 使用装置
- ・ 誠南工業（株）製 低分子蒸着素子作製装置
- 成膜プロセス概要
- ・ α -NPD：成膜レート $0.5\text{\AA}/\text{s}$ ($0.05\text{ nm}/\text{s}$) 程度で 10 nm の膜厚とする。
 - ・ PVS：ヨウ化鉛、MAI、の加熱を同時にスタートさせる。MAI が先に蒸発を始めるので、成膜中は圧力を $6 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下に抑えるように手動で電力を制御する。ヨウ化鉛が蒸発開始したら、成膜レートを $0.5\text{ \AA}/\text{s}$ に維持し、 300 nm の膜厚とする。
 - ・ 必要な薄膜が形成されたら、基板を一度グローブボックスへ戻して、膜面に付着した MAI を除去するため、イソプロピルアルコール (IPA) を使用してスピン洗浄する。
 - ・ C_{60} ：IPA 洗浄後の基板を半導体室へ戻し、成膜レート $0.2\text{\AA}/\text{s}$ ($0.02\text{ nm}/\text{s}$) で 20 nm の膜厚となるまで成膜する。
 - ・ Ag：基板を電極室へ移し、成膜レート $0.2\sim 0.5\text{\AA}/\text{s}$ ($0.02\sim 0.05\text{ nm}/\text{s}$) 程度で 80 nm の膜厚となるまで成膜する。
 - ・ 以上の成膜を終えた基板をグローブボックス内で封止する。

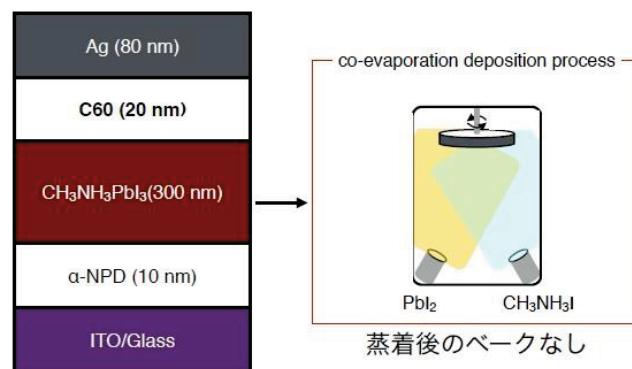


図 1.1.2.6-4 蒸着法によるペロブスカイト太陽電池セルの作製

1.1.2.6.3.3 実験結果

蒸着型ペロブスカイト太陽電池素子の初期特性

以上の方法により、p 型及び n 型半導体層に、それぞれノンドープの有機電荷輸送層 (α -NPD、 C_{60}) を設けた多層積層構造の素子を作製し、太陽電池特性の評価を行った。

太陽電池特性としては、測定バイアス電圧のスキャン方向によるヒステリシスをほとんど生じず、安定した電流密度－電圧特性 (J-V 特性) を示した。(図 1.1.2.6-5)

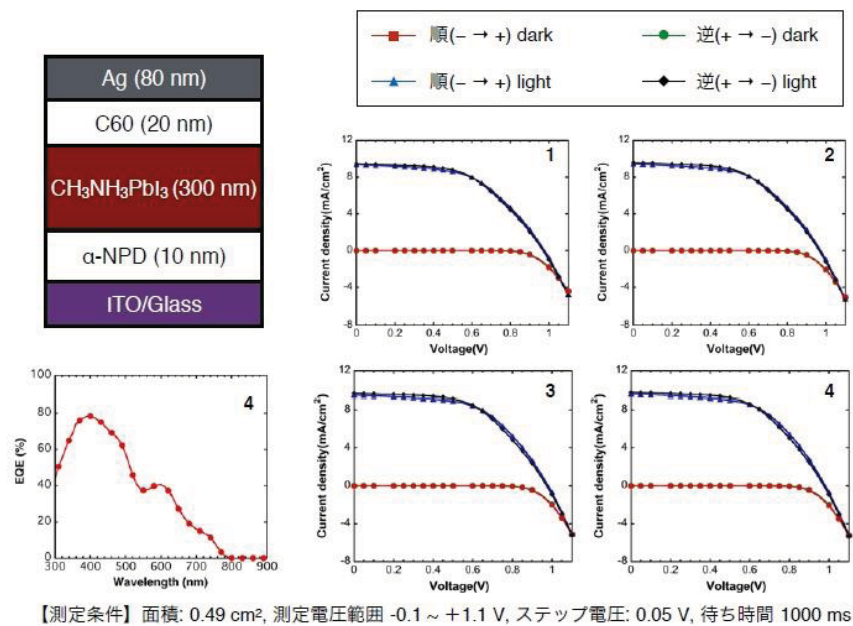
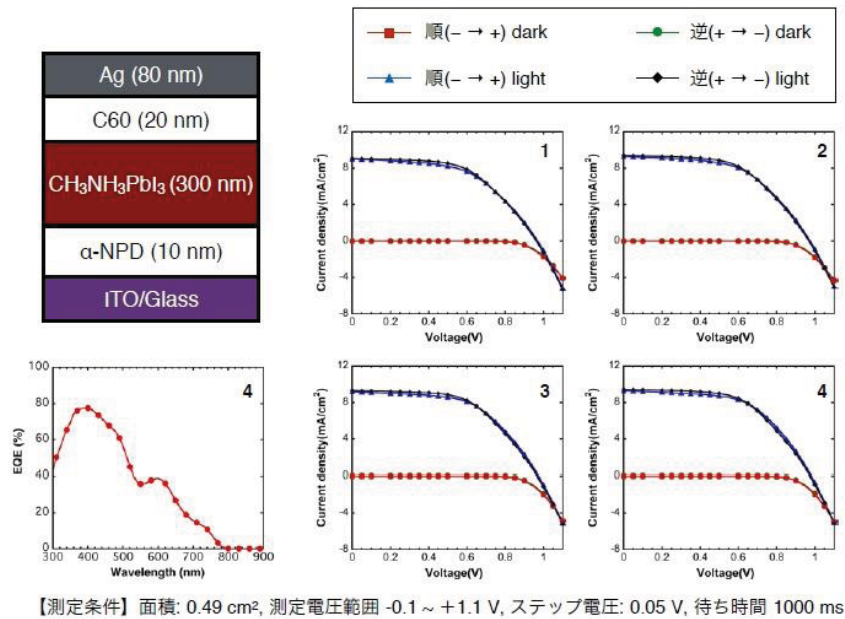


図 1.1.2.6-5 蒸着法で作製したペロブスカイト太陽電池素子の電流密度－電圧特性
(8 素子についてそれぞれ測定電圧を順方向と逆方向に振って電流値を測定)

表 1.1.2.6-2 蒸着法で作製したペロブスカイト太陽電池素子の
太陽電池特性 (8 素子)

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)
A1 (- → +)	9.00	0.97	0.53	4.60	33.5	929
A1 (+ → -)	9.07	0.96	0.54	4.73	34.6	1720
A2 (- → +)	9.29	0.97	0.54	4.88	32.6	1072
A2 (+ → -)	9.41	0.97	0.54	4.92	34.3	1696
A3 (- → +)	9.20	0.97	0.55	4.94	32.0	1040
A3 (+ → -)	9.30	0.97	0.55	5.00	34.0	2017
A4 (- → +)	9.30	0.98	0.56	5.13	30.9	1156
A4 (+ → -)	9.44	0.97	0.56	5.14	33.2	1946

【測定条件】面積: 0.49 cm², 測定電圧範囲 -0.1 ~ +1.1 V, ステップ電圧: 0.05 V, 待ち時間 1000 ms

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)	R_s (Ω cm ²)	R_{sh} (Ω cm ²)
B1 (- → +)	9.38	0.98	0.52	4.80	33.7	928
B1 (+ → -)	9.46	0.97	0.52	4.80	35.7	1435
B2 (- → +)	9.44	0.97	0.53	4.90	32.0	963
B2 (+ → -)	9.57	0.97	0.53	4.89	34.0	1474
B3 (- → +)	9.46	0.98	0.56	5.18	30.9	1167
B3 (+ → -)	9.64	0.97	0.55	5.12	33.3	1755
B4 (- → +)	9.56	0.98	0.56	5.27	30.0	1173
B4 (+ → -)	9.72	0.97	0.55	5.23	32.5	1860

【測定条件】面積: 0.49 cm², 測定電圧範囲 -0.1 ~ +1.1 V, ステップ電圧: 0.05 V, 待ち時間 1000 ms

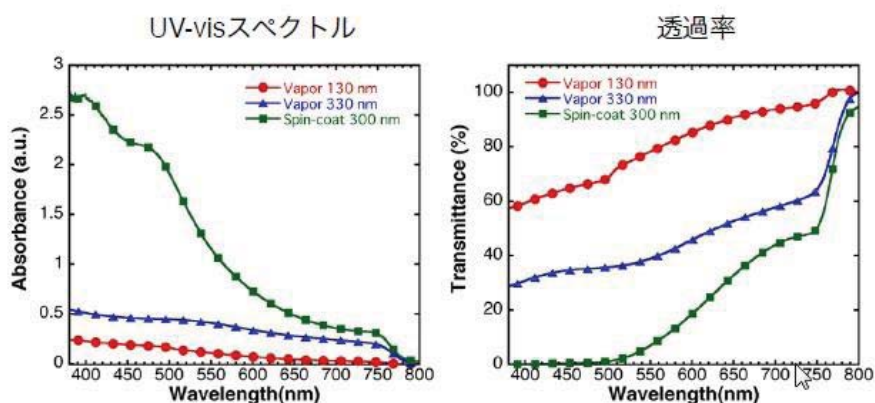
素子特性としては、作製した 8 素子について、4.6~5.2% 程度の変換効率を示した (表 1.1.2.6-2)。溶液法により作製したペロブスカイト太陽電池素子に比べ変換効率が低かったが、これは今回の蒸着プロセスにより作製したペロブスカイト層の吸光度が不十分であり、半分以上の光を透過させてしまっていることが主な要因である。(図 1.1.2.6-6)

蒸着プロセスにより成膜したペロブスカイト層の着色が薄かった点については、蒸着法に特有なものではなく、蒸着条件による部分が大きいと推測しており、今後成膜レート等の緻密な制御など精密な蒸着方法の開発により、ペロブスカイト層の光吸収性能を上げ、特性を改善することが可能と考えている。

[セル構造] ITO/ α -NPD (10 nm)/CH₃NH₃PbI₃ (300nm)/C₆₀ (20 nm)/Ag (80 nm)、
真空蒸着プロセスで作製 (CH₃NH₃PbI₃ ペロブスカイト層は共蒸着)

[素子特性] $J_{sc} = 9.72$ mA/cm², $V_{oc} = 0.97$ V, FF = 0.55, PCE = 5.23%

(代表素子)



Spin-coat膜と比べ吸収量が非常に小さい

図 1.1.2.6-6 蒸着法及び溶液法 (spin-coat 法) で作製したペロブスカイト層の光吸収スペクトル

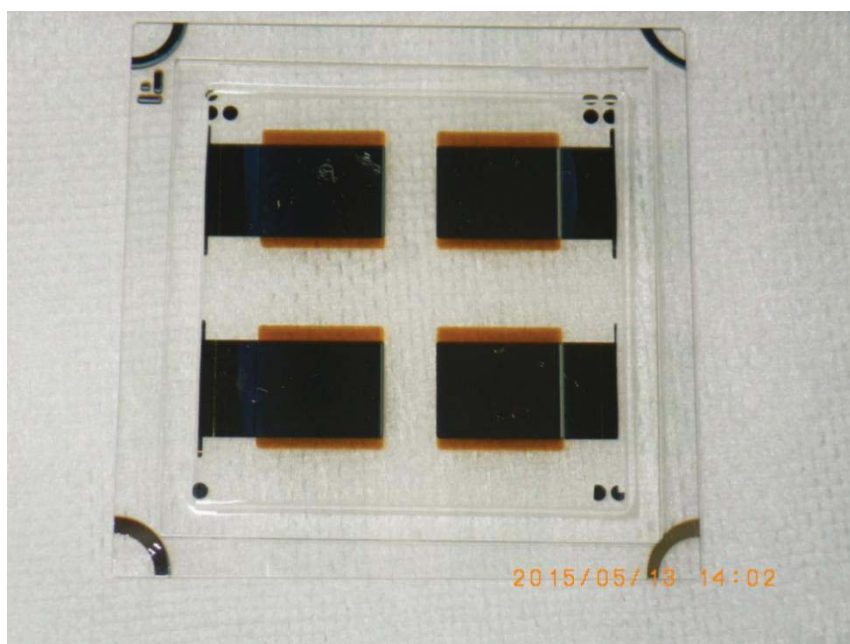


図 1.1.2.6-7 蒸着法で作製したペロブスカイト太陽電池素子の写真

蒸着型ペロブスカイト太陽電池素子の暗所保存特性

蒸着型ペロブスカイト太陽電池の信頼性評価の一環として、封止した素子の暗所保管における特性変化について測定した。以下に結果を示す。(図 1.1.2.6-8 図 1.1.2.6-9)

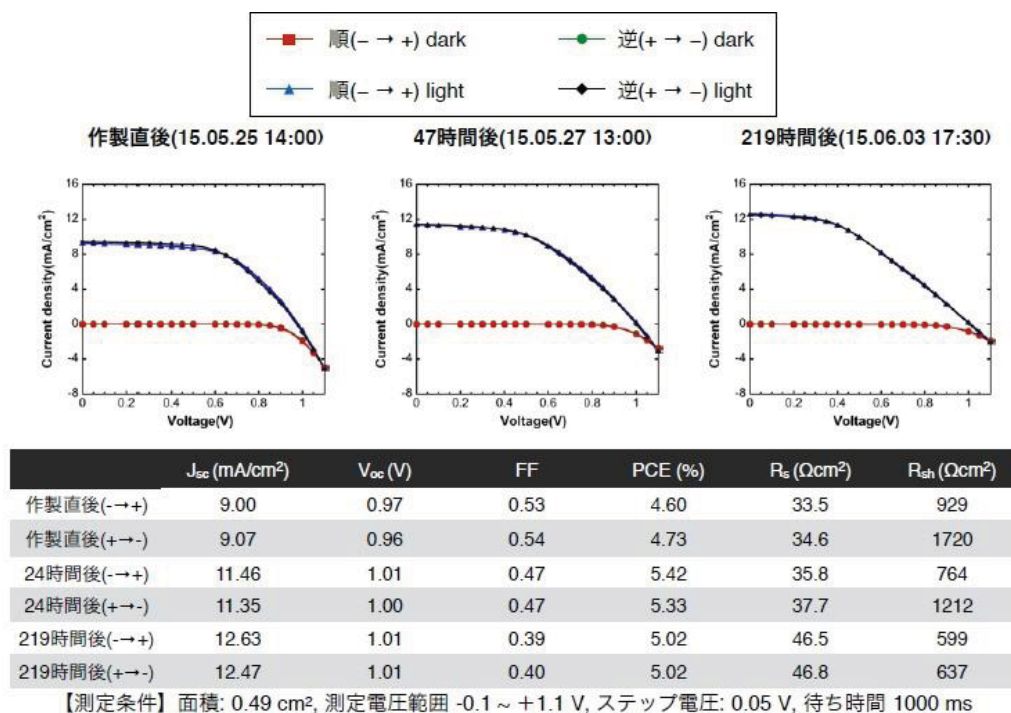


図 1.1.2.6-8 蒸着法で作製したペロブスカイト太陽電池素子の暗所保存素子特

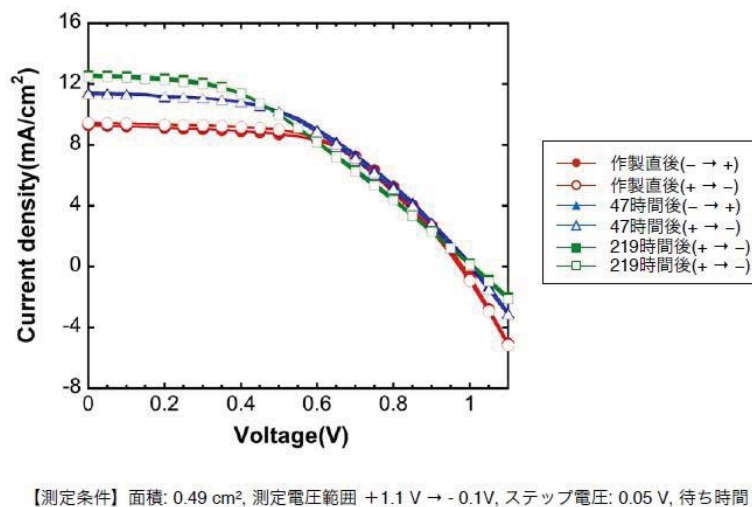


図 1.1.2.6-9 蒸着法で作製したペロブスカイト太陽電池素子の暗所保存 J-V 特性

219 時間の保管において、短絡電流値の増加とフィルファクターの低下が見られた。保管時間に関わらずヒステリシスの少ない安定した J-V カーブが得られた。特性変化の要因については蒸着条件、封止材料、封止方法による影響もあるものと推測しており、今後も検討が必要である。

1.1.2.6.3.4 蒸着型ペロブスカイト太陽電池素子 1SUN 光照射時の特性変化

次に 1SUN 光照射（12 時間光照射－12 時間暗所保管のサイクル）における信頼性評価を行った。以下に結果を示す。（図 1.1.2.6-10）

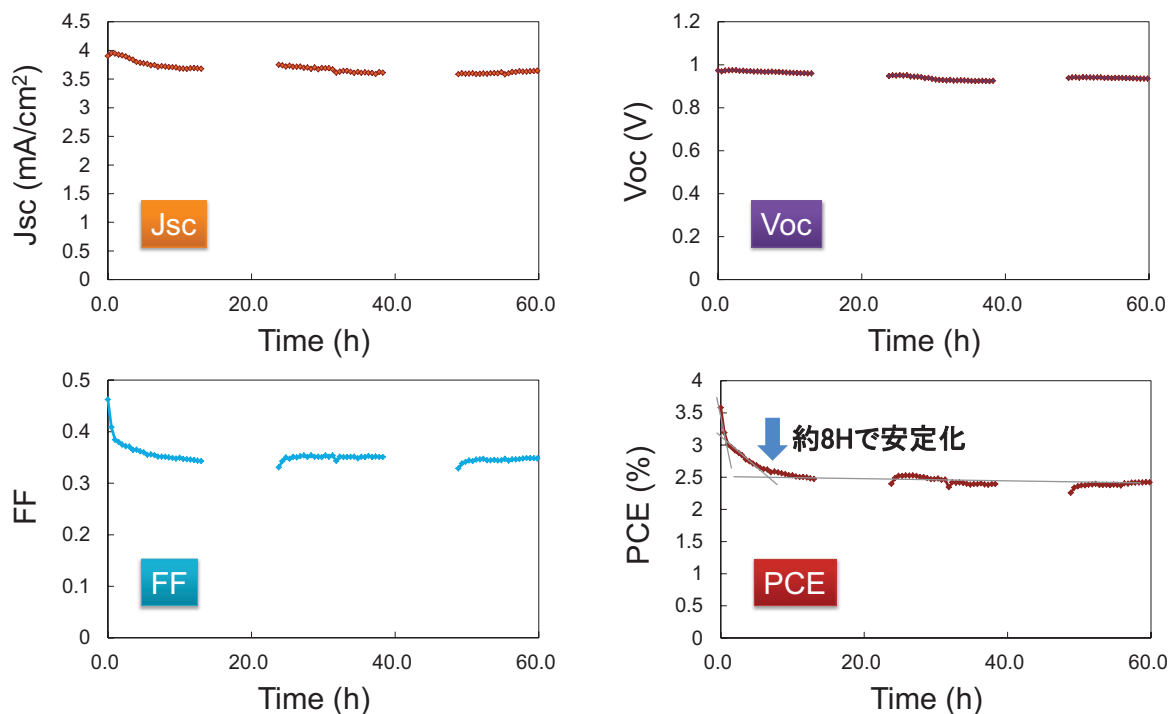


図 1.1.2.6-10 蒸着ペロブスカイト太陽電池素子の 1SUN 12H-12H サイクル光照射試験結果

上図に示した通り、1SUN 12H-12H サイクル照射試験を行った結果、光照射後 8H で初期の約 70%の変換効率まで低下したが、以降 60H まで安定した変換効率を示した。Rsh 低下が変換効率低下の主要因であった。

溶剤やドーパント等によるコンタミを抑えた系では、高い信頼性を有するペロブスカイト太陽電池が得られる可能性を示すことができたものと考えている。

1.1.2.6.4 2段階蒸着法によるペロブスカイト太陽電池素子作製方法

上述した共蒸着法の課題として、MAI がガス化しやすく蒸着レートの制御が難しい点が挙げられる。XRD 上では判断が難しいが、実際には MAI リッチな条件で共蒸着されたものと推測しており、その改良のため、今回新たに発案した二段階蒸着法を検討した。

蒸着ペロブスカイト層 (PVS) の光吸収性能を改善する目的で、PbI₂ を蒸着した後、真空槽中でヨウ化メチルアンモニウム (MAI) 蒸気にさらす方法を考案し、以下の通り実験を行った。その結果、吸光度は、前述の共蒸着法により成膜した PVS に比べて約 2 倍に向上し (PVS 膜厚 300 nm で、波長 400 nm での吸光度が約 1.0)、2 段階プロセスによるストイキオメトリーの改善もしくはペロブスカイト層形成条件の改善が図られたことが示唆された。

この方法により吸光度は改善し、1ステップ塗布法と同様に強く着色したペロブスカイト膜が成膜できるようになった。界面での障壁や抵抗を低減するため、ホール輸送層に PEDOT:PSS を利用[7]した結果、短絡電流(J_{sc}): 20.4 mA/cm²、開放電圧(V_{oc}): 1.02 V、FF : 0.60、変換効率(PCE) : 12.5%が得られた。素子構造及び得られた特性を下図に示す。今後 FF の改善次第ではさらなる効率向上が可能と考えている。

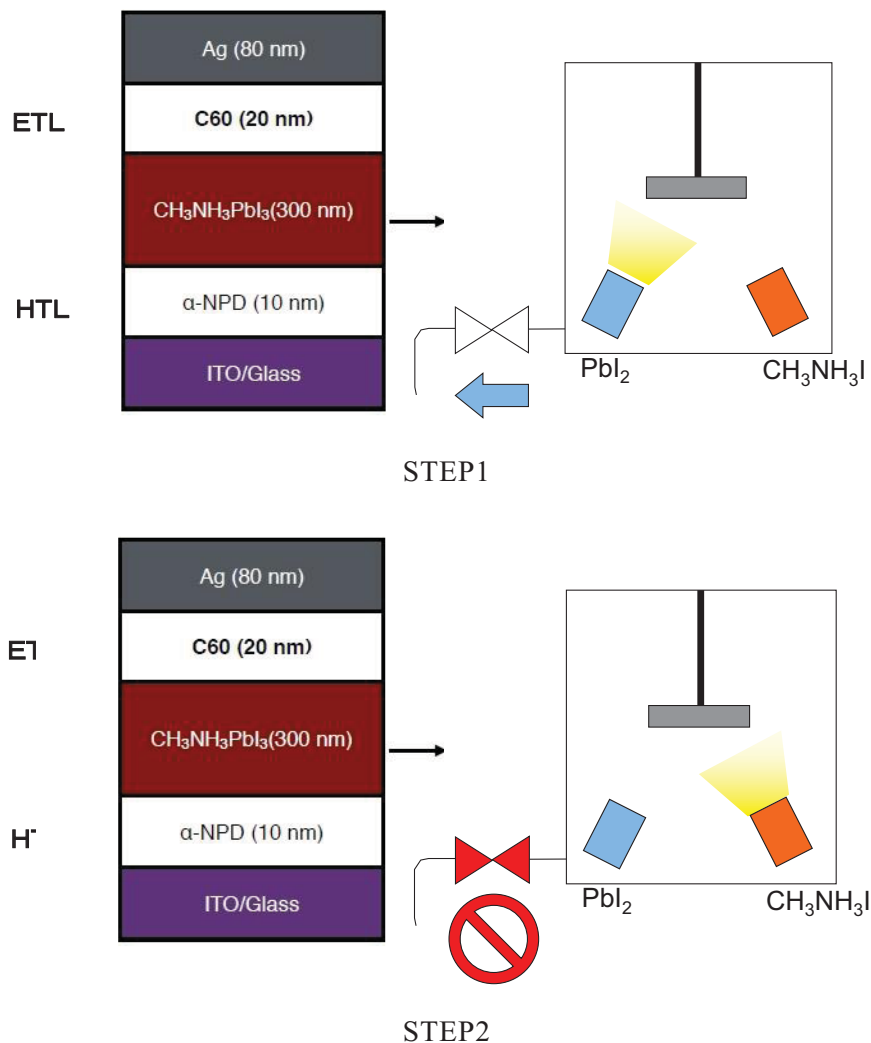


図 1.1.2.6-11 2段階蒸着法によるペロブスカイト太陽電池セル作製方

2段階蒸着法によって作製した素子の特性は以下の通りであった。前述の共蒸着法で作製した素子に比べ、短絡電流値 (17.68 mA/cm²) と変換効率 (8.46%) が大きく向上した。今後蒸着条件やセル構造の最適化によりさらに特性を向上できる可能性があると考えている。

[セル構造] ITO/ α -NPD (10 nm)/ $CH_3NH_3PbI_3$ (300nm)/C60 (20 nm)/Ag (80 nm)

2段階蒸着プロセスで作製

($CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト層が2段階蒸着)

[素子特性] $J_{sc} = 17.68 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 1.02 \text{ V}$, $FF = 0.47$, $PCE = 8.46\%$

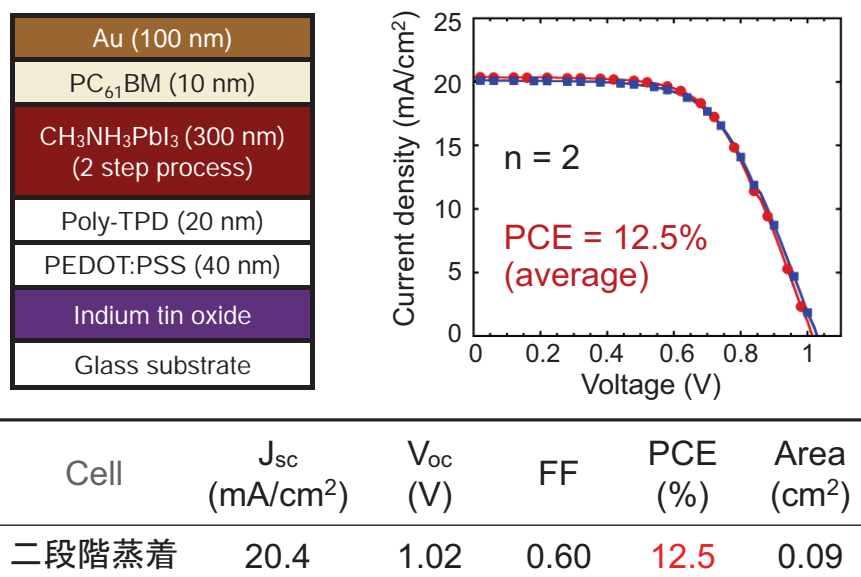


図 1.1.2.6-12 二段階蒸着法で作製した素子の構造及び太陽電池特性の測定結果

1.1.2.6.5 非鉛系ペロブスカイト太陽電池

鉛は RoHS 指令の対象物質でもあり、製品化においては、非鉛系材料の登場が望まれている。現在我々は、蒸着法によるスズ系ペロブスカイト太陽電池の基礎検討を行っている。スズの価数や準位の問題があるが、大気暴露せず窒素中封止まで行う方法で安定した特性の実現を目指している。

蒸着型スズペロブスカイト太陽電池の基礎評価として、以下の素子構造を作製し、評価を行った。SnI₂ と CH₃NH₃I の共蒸着により、スズペロブスカイト層を形成した。

以下の方法により、有機/無機ハイブリッド素子（ペロブスカイト太陽電池素子）を蒸着プロセスにより作製し、評価を行った。

7 mm 幅ストライプのインジウム錫酸化物 (ITO) 透明電極パターンが形成された ITO/ガラス基板 (シート抵抗 10 Ω/□、(株)イーエッチシー製) を、洗剤、純水、有機溶剤でそれぞれ超音波洗浄し、乾燥した後、UV-オゾン洗浄装置により表面を処理した。洗浄した ITO/ガラス基板を真空蒸着装置にセットし、10⁻⁴ Pa 台の高真空まで引いた後、クヌーセンセル方式での真空蒸着を行った。

蒸着プロセスとしては、あらかじめ ITO 上にホール輸送層として成膜された PEDOT 層 (50 nm) の上に、共蒸着法によりペロブスカイト層 (PVS、320 nm) を形成した。PVS 上に電子輸送層として C₆₀ (30 nm)、電極として Ag (80 nm) を成膜した後、真空槽を窒素パージして、グローブボックス側にセルを取出し、封止ガラスと紫外線硬化樹脂による封止を行った。

封止した素子は外部に取り出し、CEP-2000 分光感度測定装置 (分光計器) を用いて太

陽電池特性（電流密度－電圧特性（J-V 特性））の測定を行った。

【素子作製方法】ITO 付ガラス基板上にスピコートにより PEDOT を成膜した後、真空蒸着法を用いて PVS/C₆₀/Ag を順次積層した。

■使用材料

- ・ PEDOT : Heraeus 社製 Clevios PV PAI4083
- ・ PVS 用 : ヨウ化スズ (II) Alfa Aesar 社製
- ・ PVS 用 : ヨウ化メチルアンモニウム (MAI) 和光純薬工業株式会社 132-18262
- ・ C₆₀ : Lumtec 製 をそれぞれ使用

■蒸着源

- ・ K セル : MBE コンポーネント社製 OME 40-2-25-TS

■使用装置

- ・ 誠南工業 (株) 製 低分子蒸着素子作製装置

■成膜プロセス概要

- ・ PEDOT : スピコートをを使用して基板を 2000rpm で回転させ PEDOT を滴下する。
30 秒ほど回転させた後、基盤を恒温槽へ移し 120°C で 30 分乾燥させる。
- ・ PVS : MAI のセットされた K セル 2 の電源を入れる。温度を 278°C に設定し、膜厚計が 0.3Å/sec の成膜レートを示すように温度を微調整する。次にヨウ化スズのセットされた K セル 1 の電源を入れる。温度を 200°C に設定し、チャンバー内圧力が $3.0 \times 10^{-3} \text{Pa}$ になるように温度を微調整する。成膜中の膜厚計の表示は 0.4~0.5Å/sec を示すが、変動が大きいのでプロセス中は K セルの温度とチャンバー内圧力を管理する。上記条件では 320nm の成膜には約 1 時間かかる。
- ・ 必要な薄膜が形成されたら、基板を一度グローブボックスへ戻して、膜面に付着した MAI を除去するため、イソプロピルアルコール (IPA) を使用してスピ洗浄する。
- ・ C₆₀ : IPA 洗浄後の基板を半導体室へ戻し、成膜レート 0.2Å/s (0.02 nm/s) で 30 nm の膜厚となるまで成膜する。
- ・ Ag : 基板を電極室へ移し、成膜レート 0.2~0.5Å/s (0.02~0.05 nm/s) 程度で 80 nm の膜厚となるまで成膜する。
- ・ 以上の成膜を終えた基板をグローブボックス内で封止する。

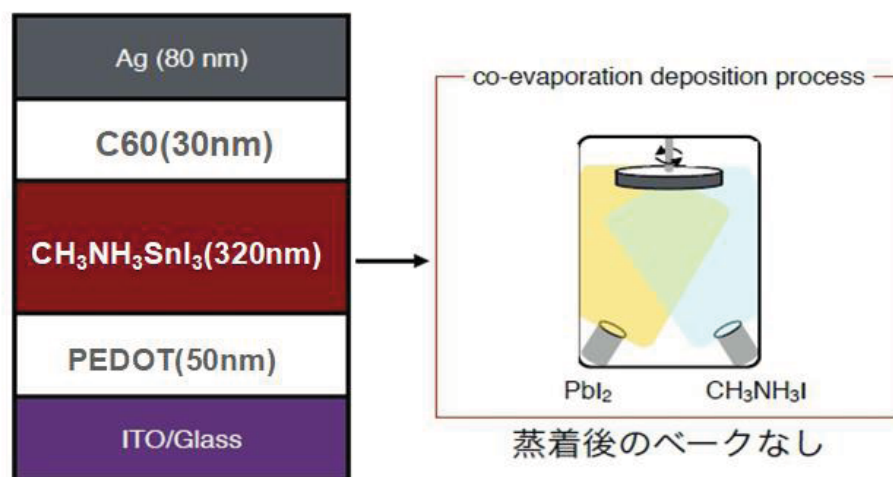


図 1.1.2.6-13 蒸着型スズペロブスカイト太陽電池の作製方法

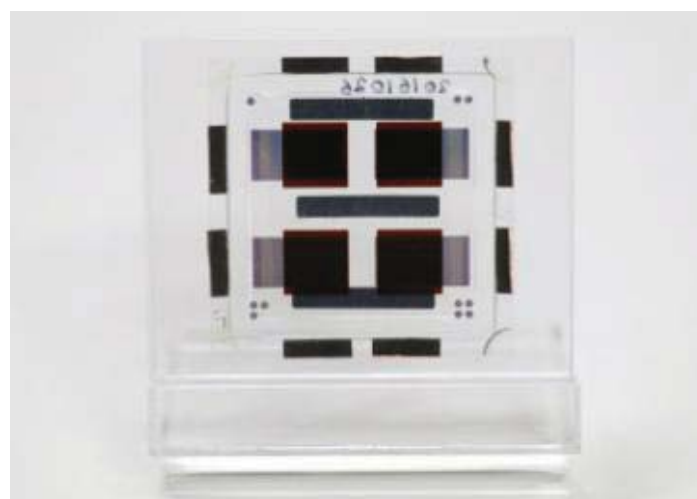
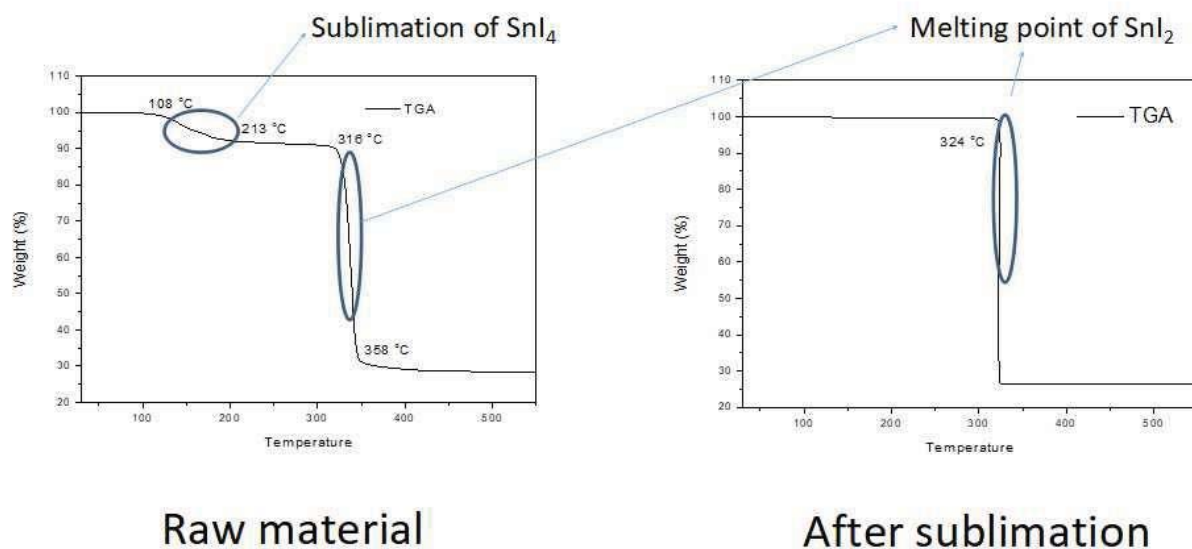


図 1.1.2.6-14 蒸着型スズペロブスカイト太陽電池試作セル

1.1.2.6.6 蒸着型スズペロブスカイト太陽電池の特性評価結果

作製した素子の特性評価結果を以下に示す。スズの原料である SnI_2 は昇華精製を行い、熱分析 (TG-DTA) で単一材料となっていることを確認した後用いた。図 1.1.2.6-15 また市販品においても同等の特性であることを確認して実験に用いた。図 1.1.2.6-16 太陽電池素子特性としては、変換効率 0.3% と低く、開放電圧も 0.26 V と低かった。スズの価数変化が影響し、電圧が低くなってしまったことが考えられる。今後、材料やデバイス構造の改良を行っていく必要がある。

Thermogravimetric analysis (TGA) of SnI_2



- The purity of SnI_2 is improved after one-step sublimation.

図 1.1.2.6-15 昇華精製したヨウ化スズの TG-DTA データ

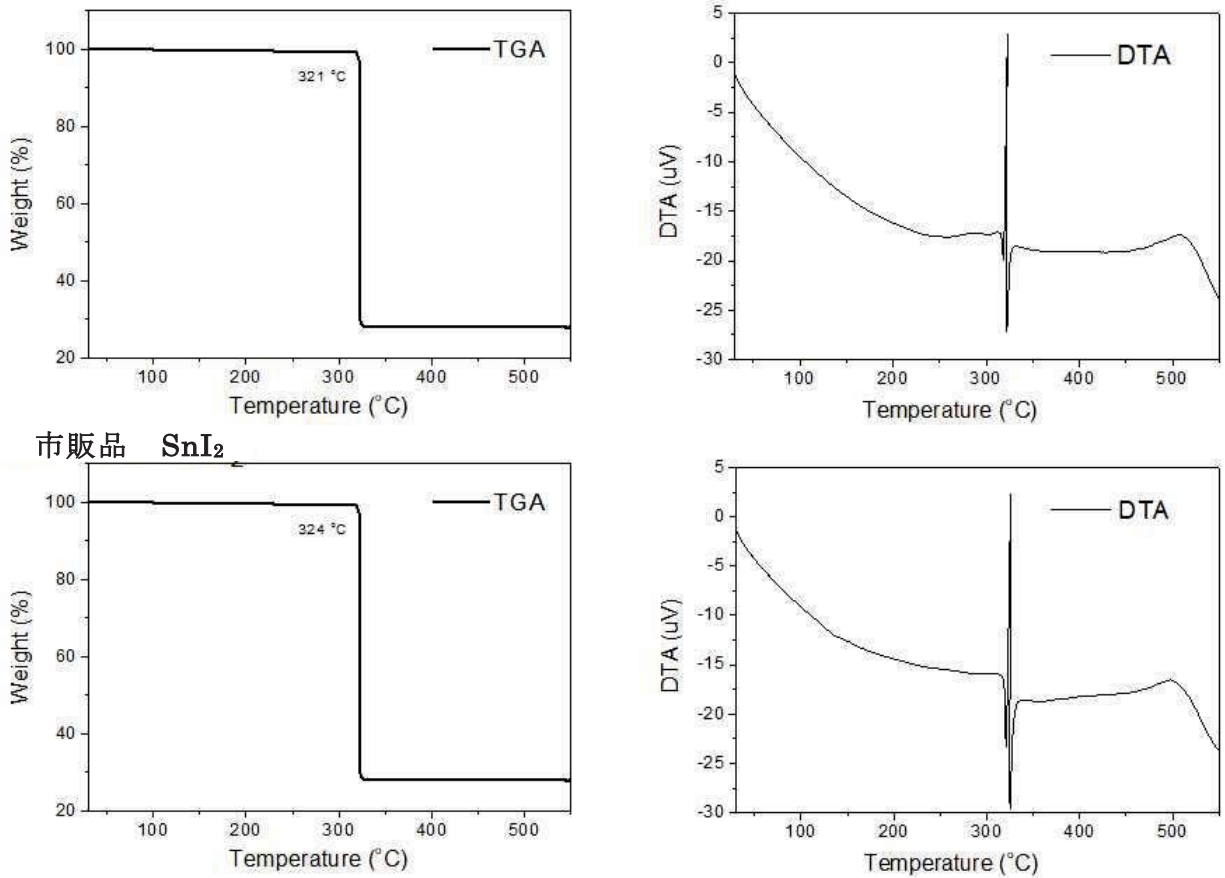
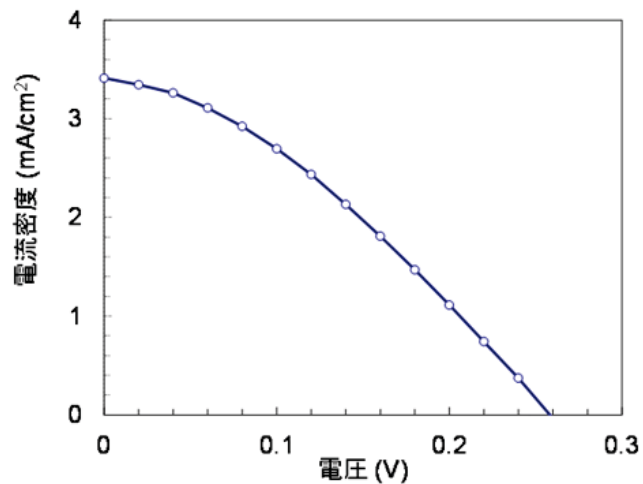
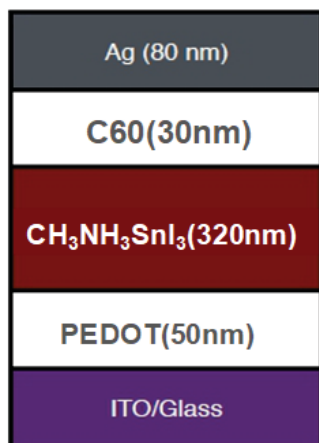


図 1.1.2.6-16 実験に用いたヨウ化スズ（市販品）の TGA データ



Device	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
Snペロブスカイト 共蒸着	0.26	3.41	0.34	0.30

図 1.1.2.6-17 蒸着型スズペロブスカイト太陽電池セルの特性評価結果

1.1.2.6.7 蒸着型ペロブスカイト太陽電池まとめ

蒸着法は、素子設計の自由度が高く、多層化や再現性の点で有利であり、基礎評価や標準的な素子構造の検討に有効な手段である。また今回開発した製法はいずれも100°C以下のプロセスでありプラスチック基板へも適用可能という利点がある。

1.1.2.6.8 まとめ

溶剤やドーパントを含まない蒸着プロセスにより作製したペロブスカイト太陽電池素子について、初期特性、保存特性、1SUN 光照射時の安定性等について評価を行った。このような系では、光照射後数時間で若干の特性変化はあるものの、その後特性が安定する傾向が見られた。

二段階蒸着法により、低温形成の平面接合素子で、12.5%の変換効率が得られた。

参考文献

- [1] NREL Research-Cell Efficiency Chart;
http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg
- [2] A. Kojima *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 6050.
- [3] M. M. Lee *et al.*, *Science* **2012**, 338, 643.
- [4] J. Burschka *et al.*, *Nature* **2013**, 499, 316.
- [5] M. Xiao *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 9898.
- [6] M. Liu *et al.*, *Nature* **2013**, 501, 395.
- [7] O. Malinkiewicz *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **2014**, 4, 1400345.
- [8] S. Mizoi, T. Sano, H. Yokoo, H. Sasabe, and J. Kido, *Proceedings of the 75th JSAP Autumn Meeting 2014*, 19p-A1-9.

1.1.2.7 劣化素子内元素分析

劣化前後の NiO 素子膜厚方向の電素分析を以下の通り実施した。

(測定条件)

ION-TOF TOF-SIMS IV

デプスプロファイル測定

一次イオン Bi³²⁺、加速電圧 25 kV、100/150 μm 角走査、4scan/cycle 積算

スパッタイオン Ar⁺、加速電圧 2 kV、200/300 μm 角走査、20/10 sec/cycle

※ 剥離面からは赤字の条件で、Ag 電極上からは青字の条件で測定

正・負イオン収集 Flood Gun 使用

(試料)

① : glass/ITO/NiO 処理 1/MAPbI₃/PC₆₁BM/BCP/Ag 劣化前

② : glass/ITO/NiO 処理 1/MAPbI₃/PC₆₁BM/BCP/Ag 劣化後

③ : glass/ITO/NiO 処理 2/MAPbI₃/PC₆₁BM/BCP/Ag 劣化前

④ : glass/ITO/NiO 処理 2/MAPbI₃/PC₆₁BM/BCP/Ag 劣化後

※NiO 処理 1 : NiO 処理 NiO 処理 2 : NiO as-depo

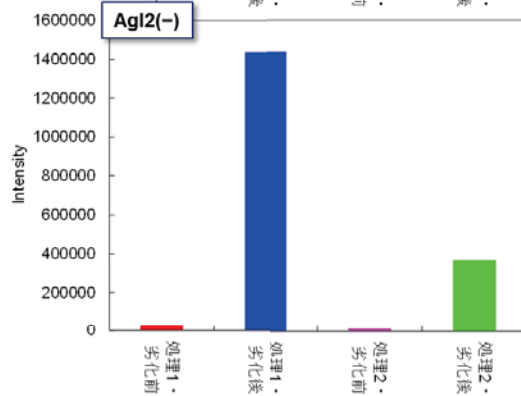
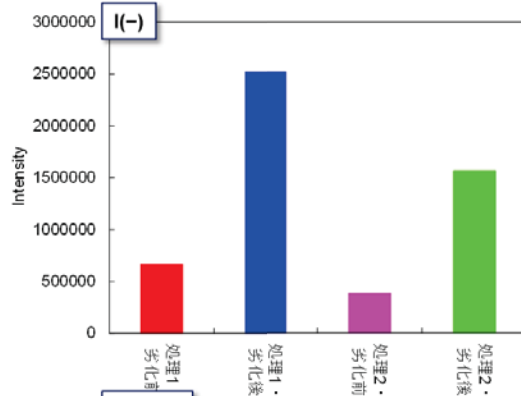
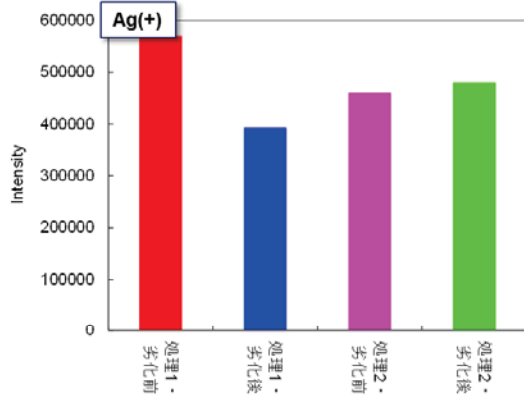
(結果概要)

- ・ MAPbI₃由来の I が Ag 電極を腐食することが劣化の原因と推定される。その程度は NiO 処理 1 < NiO 処理 2 ...処理 1 では膜の緻密性が低く、局所的に電流が集中して腐食を促進している可能性がある。
- ・ 試料はすべて BCP~PC₆₁BM 付近で剥離していた。

劣化後は以下のような特徴が見られた。

- ・ Ag 電極表面で I(-), AgI₂(-)が強く検出された。
- ・ 強度は②の方が大きいですが、④では表面に多数のスポットが発生し、デプスプロファイルで膜厚が薄く検出されるほど表面の不均一性が顕著であった。
- ・ 剥離面では④のみ強い。
- ・ 有機層~MAPbI₃層で AgI₂(-)が検出された。
- ・ 有機層内の S(-)が強い ...NiO 由来のものが移動している。
- ・ ②の Ag 電極表面は他の試料に比べて付着物が多かった。

Ag電極表面のイオン強度（平均値）



剥離面のイオン強度（平均値）

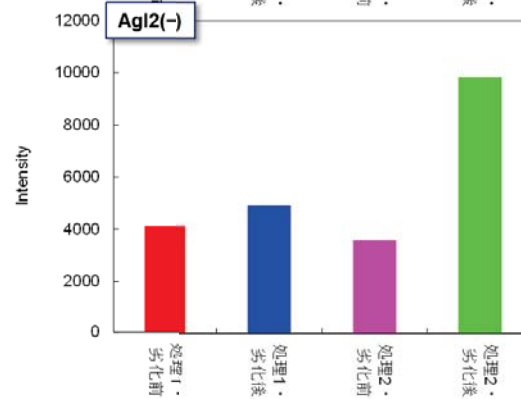
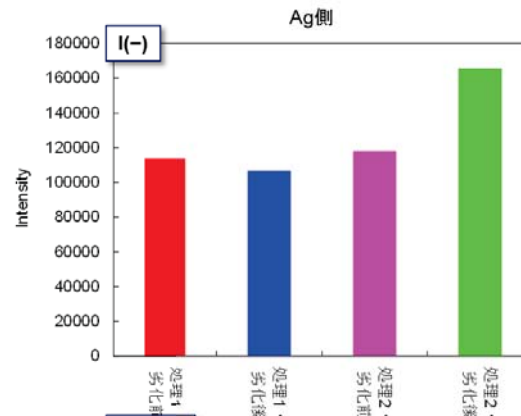
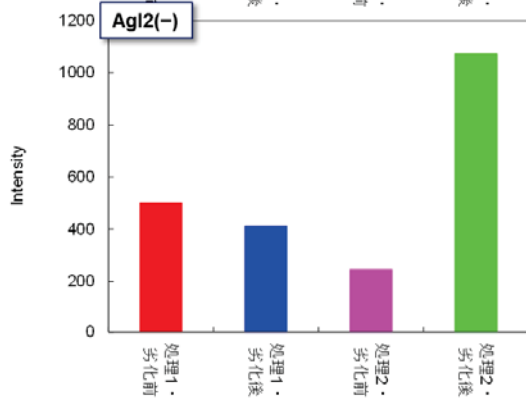
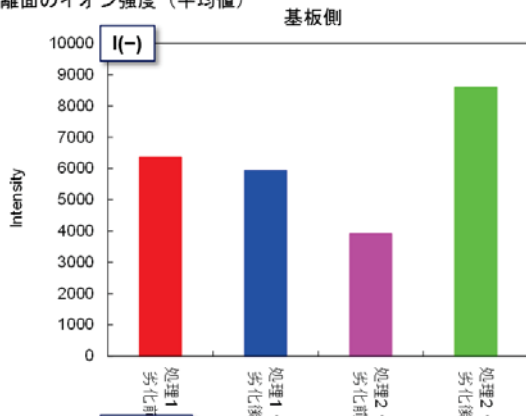


図 1.1.2.7-1 銀電極側ならびに基板側の各剥離界面表面近傍における元素分析結果

Field of view: 202.1 x 202.2 μm²

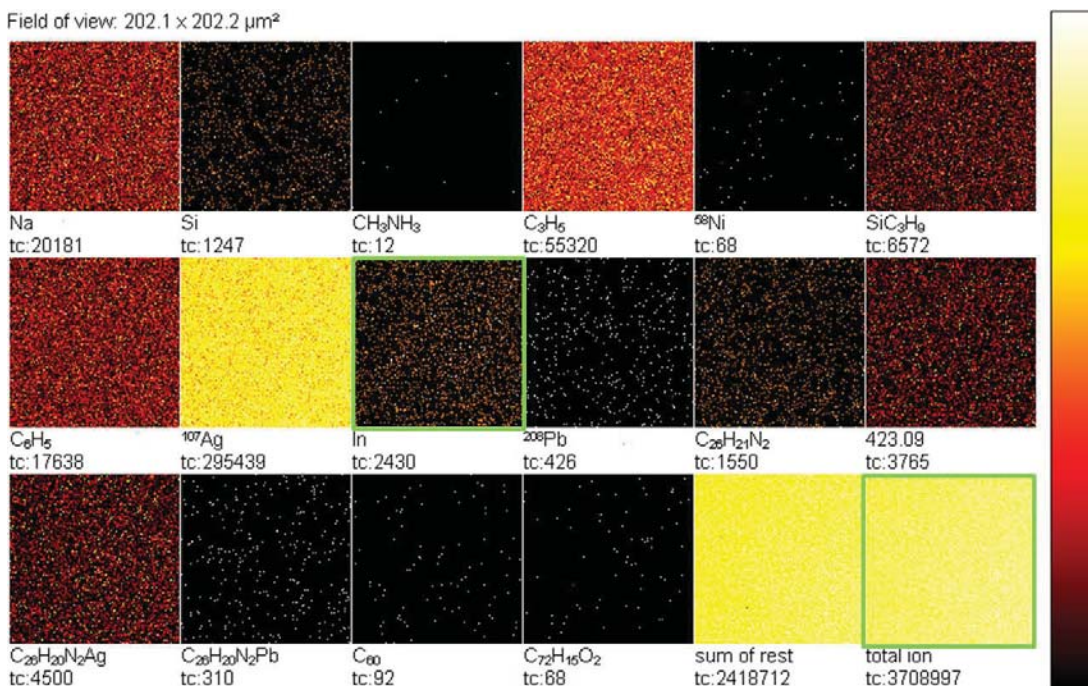


図 1.1.2.7-2 ToF-SIMS 正イオン像 : Ag 電極上サンプル③ NiO 処理 2 (as-depo) 劣化前

Field of view: 202.1 x 202.2 μm²

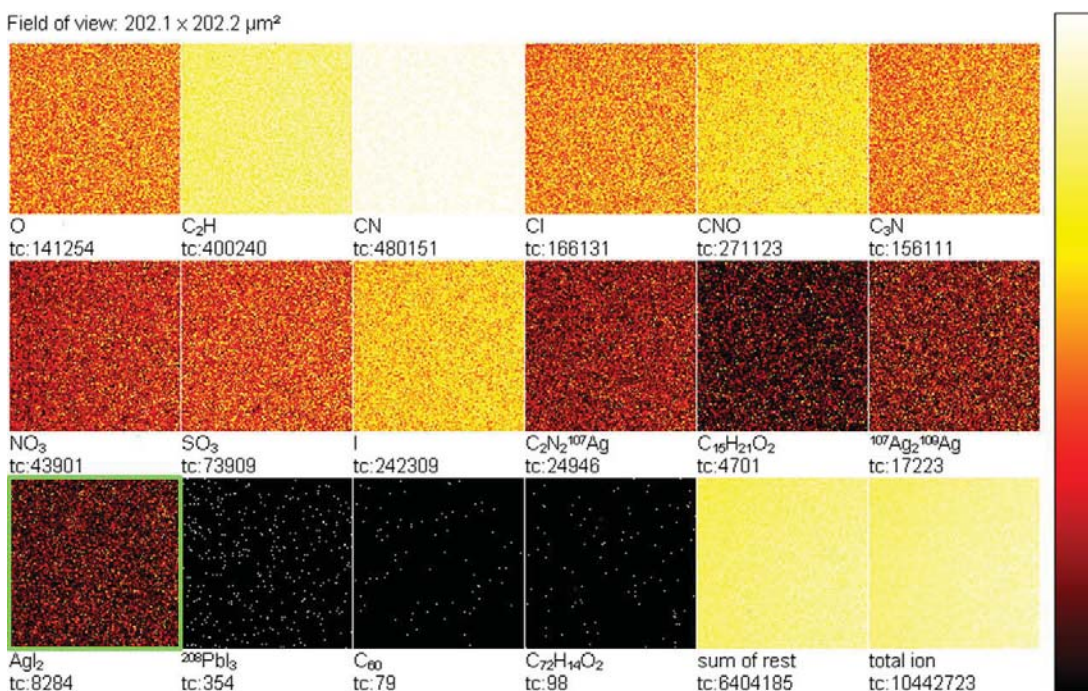


図 1.1.2.7-3 ToF-SIMS 負イオン像 : Ag 電極上サンプル③ NiO 処理 2 (as-depo) 劣化前

装置カメラ像 (赤色レーザー使用)

Field of view: 202.1 × 202.2 μm²

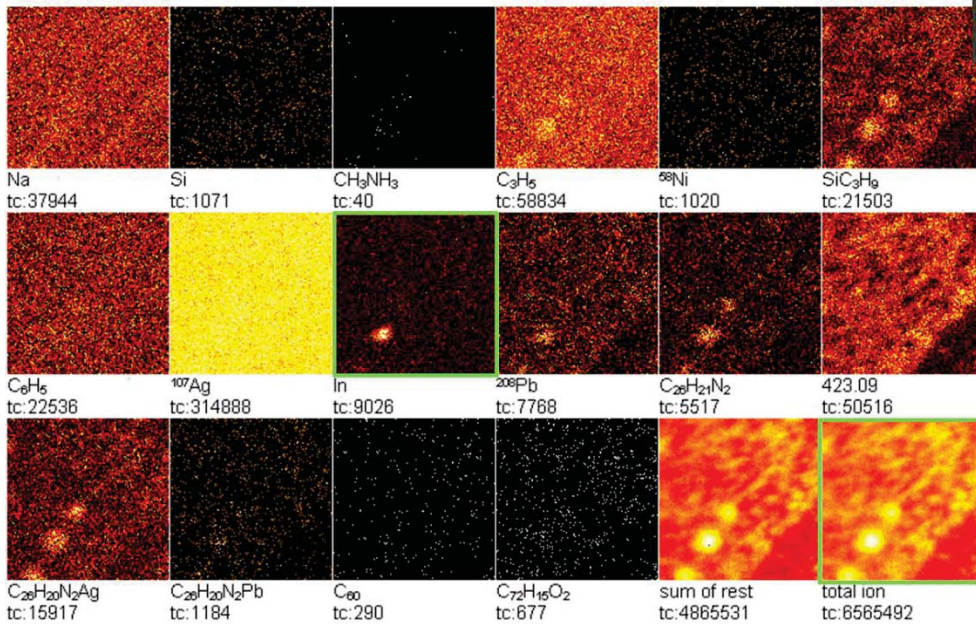


図 1.1.2.7-4 ToF-SIMS 正イオン像 : Ag 電極上サンプル④ NiO 処理 2 (as-depo) 劣化後

装置カメラ像 (赤色レーザー使用)

Field of view: 202.1 × 202.2 μm²

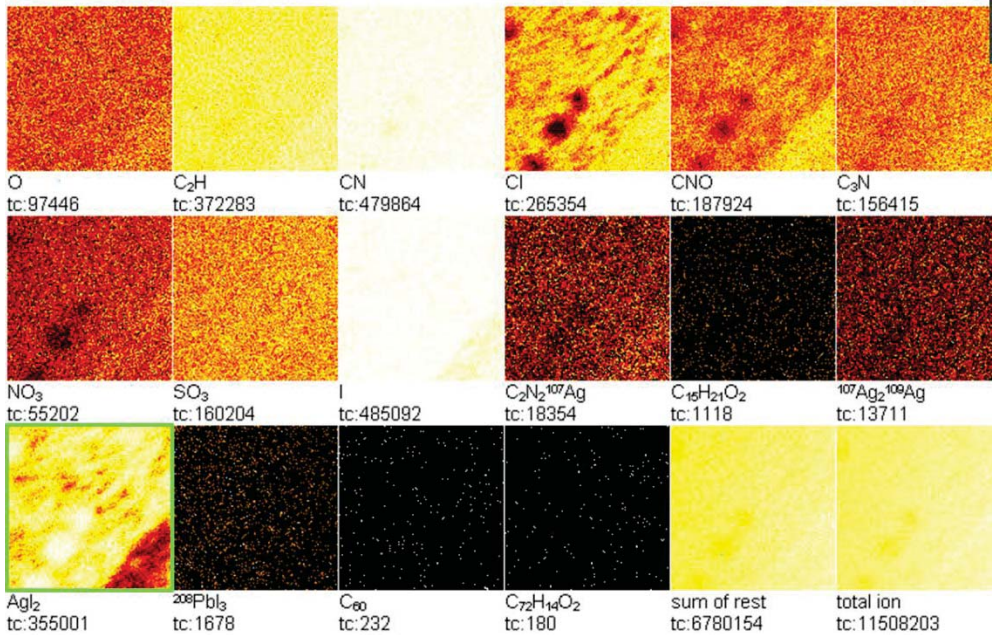


図 1.1.2.7-5 ToF-SIMS 負イオン像 : Ag 電極上サンプル④ NiO 処理 2 (as-depo) 劣化後

異物欠陥が観測されるエリア

装置カメラ像 (赤色レーザー使用)

Field of view: 202.1 × 202.2 μm²

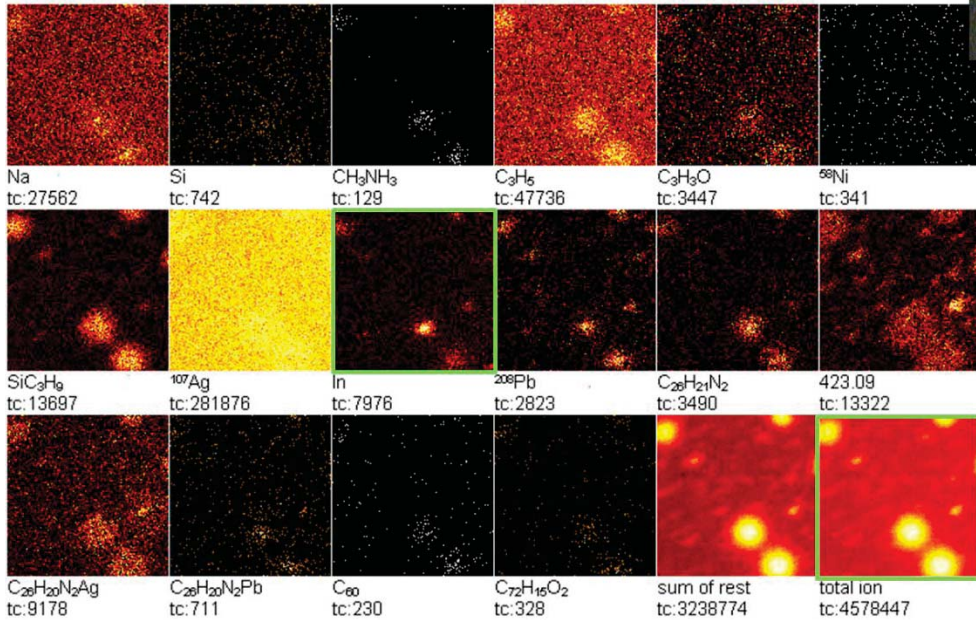


図 1.1.2.7-6 ToF-SIMS 正イオン像 : Ag 電極上サンプル④ NiO 処理 2 (as-depo) 劣化後

異物欠陥が観測されるエリア

装置カメラ像 (赤色レーザー使用)

Field of view: 202.1 × 202.2 μm²

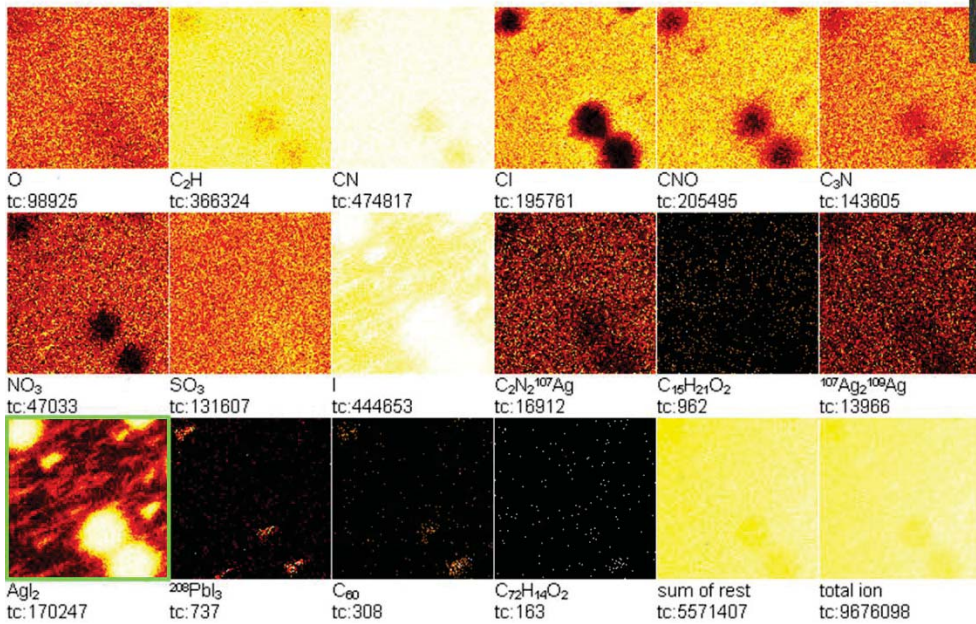


図 1.1.2.7-7 ToF-SIMS 負イオン像 : Ag 電極上サンプル④ NiO 処理 2 (as-depo) 劣化後

Ag 電極上で In(+)や AgI₂(-)スポットが検出されているすなわち、Ag 上に I が出てきているだけでなく、電極に穴が開いている。異物位置はイオン像と光顕像で異なっており必ずしも対応していないことに注意が必要である。

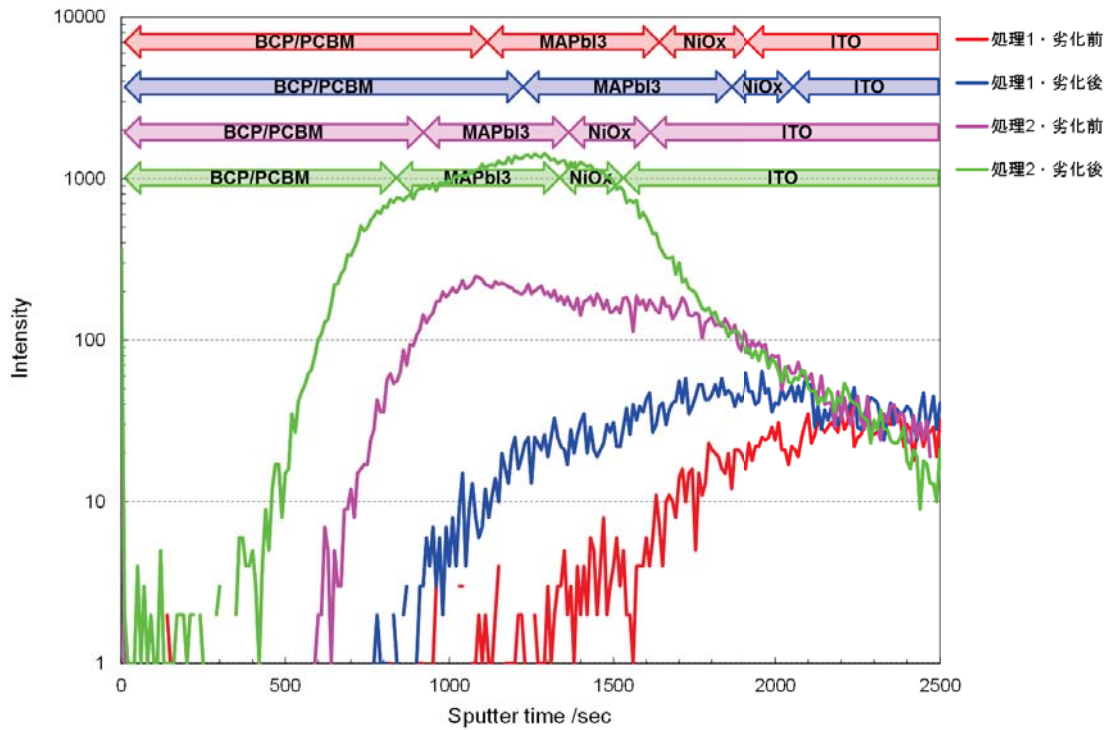


図 1.1.2.7-8 AgI₂(-)デプスプロファイル：剥離面から・基板側

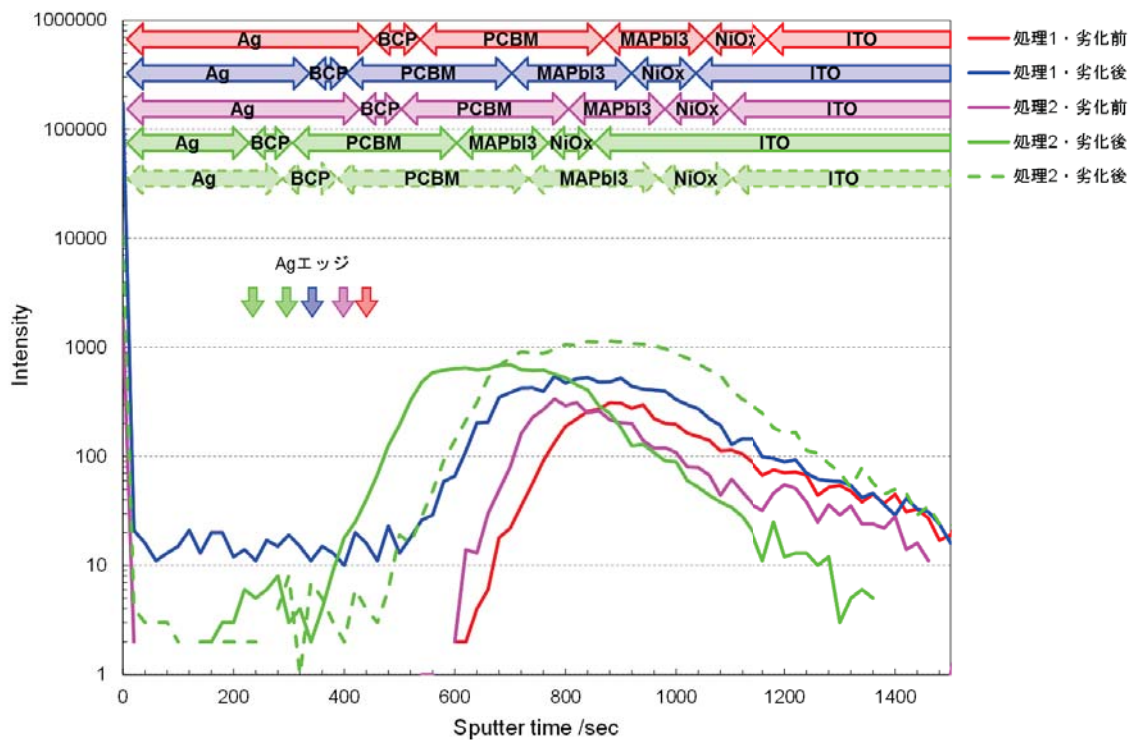


図 1.1.2.7-9 AgI₂(-)デプスプロファイル：Ag 電極上から

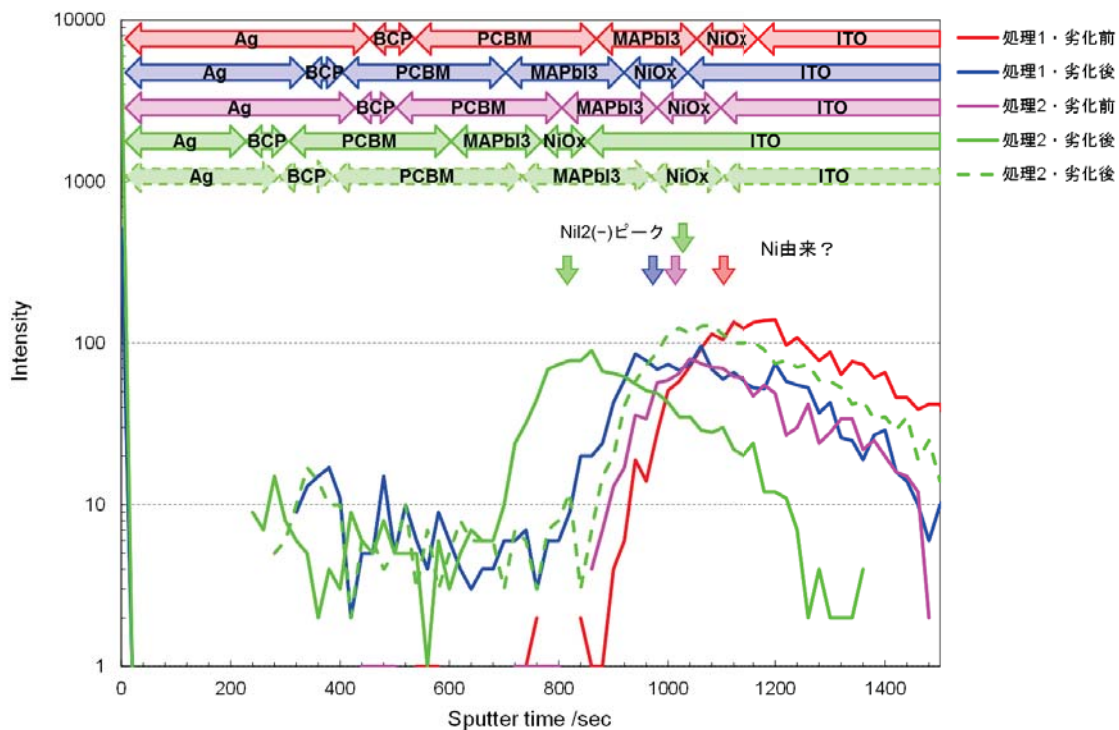


図 1.1.2.7-10 S(-)デプスプロファイル：Ag 電極上から

以上より、ToF-SIMS の膜厚深さ方向の元素分析結果では、特に NiO 未処理素子で AgI₂ イオンが検出されやすくなっており、これは電極成分の銀が基板側へ拡散しつつ、NiO 上のペロブスカイトが分解されて PbI₂ になってイオン化したヨウ素組成が銀と反応したと推測される。

1.1.2.8 Bi系有機/無機ハイブリッド材料基準セルの開発

ハイブリッド CPbX₃ (C=Cs,CH₃NH₃; X=Br,I) ペロブスカイトは、実際の素子評価にて変換効率が 22%以上の優れた光起電力特性に恵まれているが、Pb による高い毒性が実用的な適用を妨げている。この Pb の毒性の課題を解決するために Pb 以外の候補である Sn と Ge を用いたペロブスカイトを利用する太陽電池が検討されているが、残念なことにも両金属カチオンは、大気により酸化されやすく不安定であり変換効率も低いといった問題を有していた。

一方、Sn と Ge 金属カチオンを用いないペロブスカイトを利用する素子も検討されており、例えば C₂ABX₆ (C=Cs,MA; A=A,Cu; B= Bi,Sb; X=Br,I) などのように、1 価金属カチオン (A) を中心金属に有する八面体 (AX₆) と 3 価金属カチオン (B) を中心金属に有する八面体 (BX₆) を使用して、AX₆ と BX₆ が交互にコーナー共有されたペロブスカイト (ダブルペロブスカイト) を使用する素子の研究が行われている、しかしながらダブルペロブスカイトの光物性は間接遷移性でありまたバンドギャップは 2eV 以上と広いため、高い変換効率を期待することができず、新規のペロブスカイト結晶構造を見出すことが極めて困難な状況にある。

上記の状況を鑑み、CEREBA では、AX₆ および BX₆ の八面体がエッジ共有された疑似ペロブスカイト結晶構造からなる新規光電特性ハロゲン化物 AaBbX_x (ここで、A=Ag, Cu, B=Bi,Sb; X=Br,I および x=a+3b) を導入した。その結果 Ag₃Bi₆、AgBiI₄、AgBi₂I₇、CuBiI₄ などの多くの新規候補化合物を見出ことができるようになった。そしてこれら化合物の原型酸化物である NaVO₂ は Walter von Rudorffite によって発見された為、新しいハロゲンハライド化物 AaBbX_x を “ルドルフファイト” と命名した [1]。

Ag-Bi-I および Cu-Bi-I ルドルフファイトは 1.8 から 1.83eV の直接遷移型バンドギャップを有することを特徴とし、1.2V の開放電圧と最適化された太陽電池の光損失およびフィルファクターに関する仮定を用いると、約 27% の理論的光変換効率、約 18% の実用光変換効率が期待される。本開発では、大気下で製作されたハイブリッド FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Ag-B-I/PTAA/Au からなるルドルフファイト太陽電池素子において、Ag₃BiI₆、Ag₂BiI₅、AgBiI₄ それぞれの最高値 PCE=4.3, 1.1, 1.3% が得られ、ルドルフファイトが大気に安定で、且つ光電変換特性を有することを実証した。さらに Ag の組成比率が高い Ag₃BiI₆ は、結晶内の空孔が少なく金属カチオンとハロゲンからなる p 軌道共有結合ネットワークが密になるため、電荷移動が向上し高光電変換特性を示したものと考えられる。

CEREBA では、さらにルドルフファイト太陽電池のさらなる光電変換効率の高効率化の指針を得る為に、JASRI が運営する世界高出力放射線エネルギー (8GeV) の大型放射線施設 (Spring8) による、新規化合物ルドルフファイト; Ag₃BiI₆、Ag₂BiI₅、AgBiI₄、AgBi₂I₇ の同定を行った。Ag-B-I ルドルフファイトの結晶格子は、R3-m 対称性であることから、結晶単位のサイズは Ag₃BiI₆、Ag₂BiI₅、AgBiI₄、AgBi₂I₇ が最も小さく熱力学的に安定である。

今回は産業利用 BL19B2 ビームラインにて 0.2 mm 径のガラスキャピラリー内に充填した Ag-B-I 紛体結晶に 0.5A の硬 X 線ビーム (0.3x3 mm) を照射し、結晶試料による X 線吸収の影響を極めて低く抑えることで、通常の X 線源では得られない高解像性の

X線回析ピークを得た。またさらに、 Ag_2BiI_6 に関して300から500Kまでセルの温度環境を変化させ回析ピークの測定を行った。

その結果、室温においては現行の結晶作成条件で得られる AgBiI_4 と AgBi_2I_7 は純粋な結晶として存在する調和融解組成であったが、 Ag_3BiI_6 および Ag_2BiI_5 では不純物としてのAgIの回析ピークと、結晶格子が縮み高角シフトしたルドルフファイトの回折ピークが観測され非調和融解組成となっていることが明らかになった。また、高い変換効率の Ag_3BiI_6 に関して300から500Kまで試料結晶セルの温度環境を変化させ回析ピークを測定したところ、試料セル温度を室温から昇温させるに伴い室温で観測されたAgIの回析ピークは徐々に減少し、500Kにおいては純粋な Ag_3BiI_6 結晶の回折ピークとなることが分かった。特にAgの割合が高い Ag_3BiI_6 は、4.3%の変換効率を発生させるにもかかわらず欠陥が発生しやすく半導体特性に不利な歪んだ結晶構造であり、この歪みを除くことでさらなる変換効率の向上が期待できることが分かった。

今回のSpring8を用いた高解像放射X線回析ピークとその回折ピークのセル温度依存性の結果から、高解像な放射X線解析結果をベースにルドルフファイト結晶原料有機溶液の溶媒種、原料濃度、塗布・乾燥条件などに関わる結晶膜作成工程と、得られた粗結晶膜の後加熱処理及び放冷条件の最適化を行い Ag_3BiI_6 などの高いAg含有率結晶の高純度結晶製膜技術の確立と、その高純度結晶膜を利用した素子構成要素の最適化を進める、ルドルフファイト太陽電池高効率化検討の為の指針を得ることができた。

参考文献

[1] I. Turkevych et al., ChemSusChem, 2017, 10, 3754.

1.1.3 周辺部材の性能・寿命評価技術の開発 (CEREBA)

1.1.3.1 封止性能評価のための酸素透過率及び水分透過性能評価技術の構築

光有機デバイスにおいて、外部から侵入する水・酸素は電極材料自体、あるいは有機材料と電極界面での劣化を引き起こし、素子性能を低下させる要因と考えられている^[1]。特に水や酸素の影響は深刻であり、フレキシブルデバイスでの長寿命化において、より高度な封止技術の開発が課題となっている。

光有機デバイスの発展と共に封止材としてハイバリアフィルムの開発も活発に進められている。封止材の水蒸気透過度および酸素透過度を評価する測定技術については、様々な手法が提案されてものの、トレーサビリティが保障された高精度・高感度なガスバリア性評価法は確立されていないのが現状である。

1.1.3.1.1 酸素透過性能評価技術の開発

CEREBA では平成 22 年度から 28 年度にかけて、次世代材料評価基盤技術開発／研究開発項目①有機 EL 材料の評価基盤技術開発において水蒸気透過度の高信頼性測定技術、および水蒸気バリア性能と素子寿命との相関評価を確立してきた。しかしながら、酸素については明らかになっていない。本項では酸素透過度の精密測定技術を確立し、酸素と水蒸気の透過度を定量的に区別することを目的とする。

1.1.3.1.1.1 ガス透過の概要と測定装置の分類

一般的にガスバリア性の評価は、フィルムを通じてガス分子がどの程度透過されるかを測定する。フィルムを挟んで片側を供給側、反対側を透過側（あるいは検出側）とする。初期状態ではフィルム内部を含む系全体は乾燥状態とする。供給側にガスを添加すると図 1.1.3.1-1 に示すようにガス分子がフィルム内に溶解し移動する。透過の駆動力はガスの分圧差（濃度差）である。

図 1.1.3.1-2 にガス添加時を初期状態とした微分型透過曲線の模式図を示す。時間が経つにつれガス分子はフィルム反対面に到達し、透過側から脱離するため、ガス透過度は増加していく。供給側および透過側のガス濃度を一定に保持した場合、透過側から出てくるガスの透過度が一定（定常状態）に近づいていく。定常状態での値をガス透過度（Gas Transmission Rate: GTR）とする。なお、ガス透過度は測定したガス透過量を単位面積（ 1m^2 ）、単位時間（1 日）あたりに換算した値である。また、単位面積（ 1m^2 ）あたりの透過量を累積した積分型透過曲線で表す場合もある。積分型透過曲線では傾きが一定となった状態が定常状態である。なお、積分型透過曲線の定常状態における接線と時間軸との交点における時間は遅れ時間と定義されている。

ガス透過を評価する物性値としては水蒸気の場合水蒸気透過度（Water vapor transmission rate）、酸素の場合は酸素透過度（Oxygen transmission rate）が一般的に用いられている。単位はそれぞれ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ および $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ である。

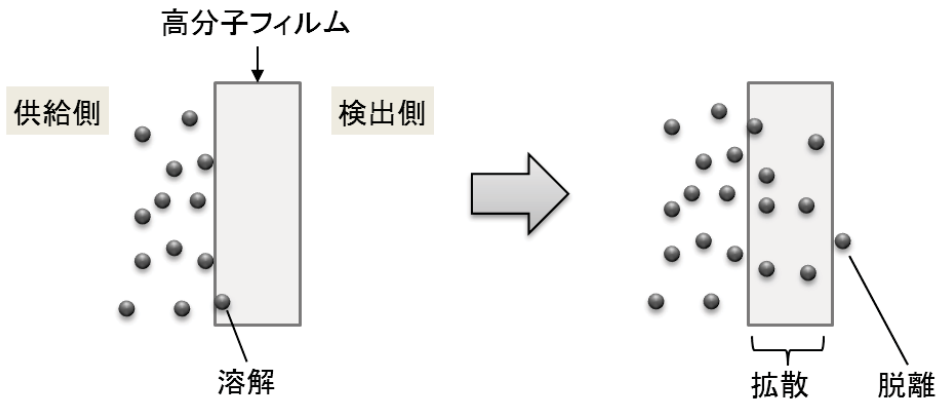


図 1.1.3.1-1 フィルムを通じてのガス透過の概念図

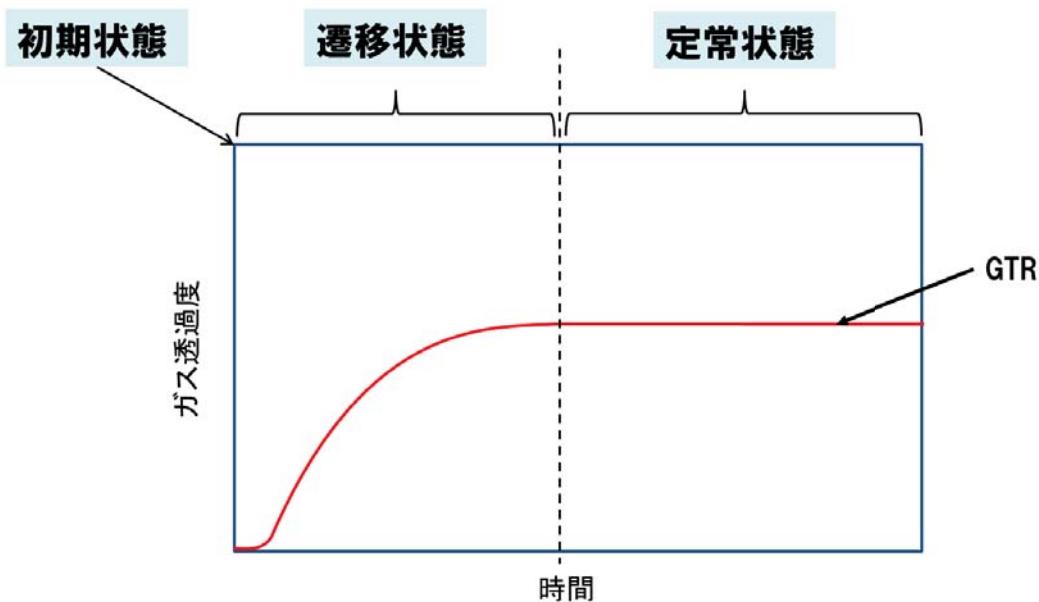


図 1.1.3.1-2 ガス透過曲線(微分型)

1.1.3.1.1.2 ガス透過装置の種類と分類

ガス透過度測定方法の分類を図 1.1.3.1-3 にまとめる。一般的には、差圧法と等圧法の 2 つに大別される。それぞれ、フィルムを挟んで供給側と透過（検出）側の全圧が異なる場合と同じ場合である。差圧法では検出側の全圧が常に供給側の全圧より低い。等圧法では、供給側と検出側は等しい。いずれの手法も検出対象となるガスの分圧は供給側が高く検出器側は十分低い状態となっており、これが透過の駆動力となる。

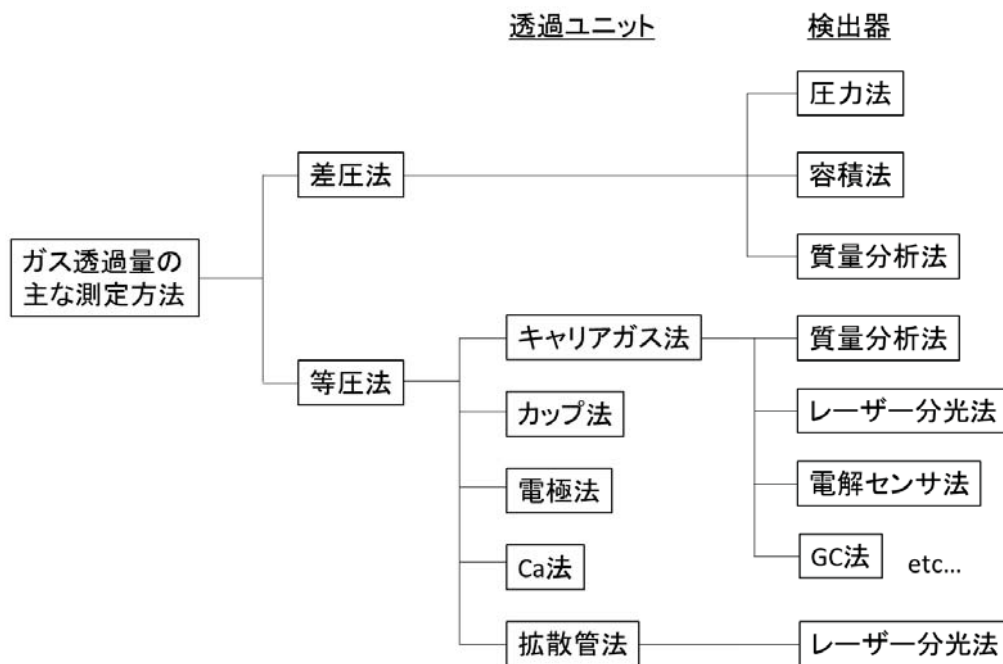


図 1.1.3.1-3 ガス透過度の測定方法の分類

差圧法と等圧法の原理に基づいて制定されている規格を表 1.1.3.1-1 に示す。技術の進歩に伴い、規格の改廃や制定が行われてきているが、表中には改定前の規格番号もカッコ内に示している。既存の JIS 規格や ASTM 規格、そして ISO 規格はフィルムのガス透過度測定において限定された評価方法であり、それ以外の試料には限定されていない。また、近年のセンサの精度や測定の自動化等の技術の進歩は目覚しく、JIS、ASTM そして ISO で制定された規格でも、その本質的な内容を順守しつつ、最新の技術を用いて実験を行うのが好ましいとされている。

表 1.1.3.1-1 気体・水蒸気の透過量測定方法の規格一覧

透過物	差圧法 (圧力法)			等圧法		
	JIS	ASTM	ISO	JIS	ASTM	ISO
ガス	K7126-1 (K7126A、 旧 Z1707)	D1434M D1434V (容積法)	15105-1 (2556)	K7126-2 (K7126B)	D3985	15105-2
水蒸気 限定	K7129C		15106-4、5	K7129A、B Z0208	F1249 E96 F372	15106-1、2、 3、6、7

1.1.3.1.1.3 バリアフィルムの酸素透過度測定における技術課題の抽出

有機薄膜太陽電池のバリア性評価では、水蒸気以外に酸素の透過度を評価すること

も重要とされているが、酸素透過度評価では統一された評価方法や評価基準フィルムが存在していない。各メーカーや研究機関が独自の手法で評価を行っているのが現状である。まずは、測定原理の異なる 4 種類のバリア性評価装置によってバリアフィルムの酸素透過度を測定し、酸素透過度測定における技術課題を抽出することとした。

(a) 試験条件および測定方法

表 1.1.3.1-2 に評価に使用した 2 種類のバリアフィルムの仕様を示す。バリアフィルムは、基材となる透明フィルム上に複数のバリア層を接着剤によって貼り合わせた積層構造となっており、それぞれ別のメーカーから入手したものである。メーカー独自の評価手法による酸素透過度 (OTR) [cc/m²/day/atm] は、評価サンプル A が 10⁻¹ オーダー、サンプル B が 10⁻² オーダーとされている。サンプル A は食品包装用、サンプル B は PV 用として使用されているものである。

表 1.1.3.1-2 評価サンプルデータシート (カタログ値)

名称	サンプル A	サンプル B
全体膜厚 [μm]	12	60
OTR [cc/m ² /day/atm]	1.0×10 ⁻¹	~10 ⁻²
WVTR [g/m ² /day] 40°C90%RH	1.0×10 ⁻¹	3.0×10 ⁻³
Thermal Shrinkage(MD) [%]	70	75
Total Light Transmittance [%]	89.0	85.6
Haze [%]	2.2	8.2

(b) 測定装置と測定条件

表 1.1.3.1-3 にバリアフィルム評価に用いた 4 種類の酸素透過度測定装置を示す。

表 1.1.3.1-3 酸素透過度測定装置

メーカー	ILLINOIS	GTR-TEC	Technolox	(株) TI
装置名	Model 8001	GTR-2000	DELTAPERM	(仮) TI 社製評価装置
測定手法	等圧法	差圧法		
検出器	クーロメトリックセンサー	CG & 電界センサー法	圧力センサー	四重極型質量分析計

(1) SYSTEC illinois 社製酸素透過率測定装置 Model 8001

ILLINOIS 社製酸素透過率測定装置は、米国 ASTM や JIS 規格に対応した測定を行う

ことができる装置であり、装置本体と制御用 PC から構成される。キャリアガスは、窒素ガスを使用している。Model 8001 は等圧法により測定が行われ、フィルムを透過した酸素はクーロメトリックセンサーに運ばれ酸素濃度が算出される。本クーロメトリックセンサーは、使用の際、触媒や特殊混合ガスは不要であり、センサー飽和時においても一時的であれば窒素パージによって再生が可能である。また、キャリブレーションにより装置の校正が可能である

(2) GTR-TEC 社製 GTR-2000XCER

GTR-TEC 社製酸素透過度測定装置 GTR-2000 は、JIS 法や ISO 法に準拠したガスクロマトグラフにより、酸素以外にも窒素や水蒸気の透過率測定を行うことが可能である。GTR-2000 は、差圧法によって酸素透過度測定を行う。フィルムの片側から一定圧で酸素を供給し、反対側では真空ポンプによって排気をしている。排気されたガスはガスクロマトグラフに送られ、分離、検出される。

(3) Technolox 社製 DELTAPERM

Technolox 社製 DELTAPERM は、制御用装置、恒温恒湿槽、真空ポンプから構成されている。恒温恒湿槽内部に透過セル、検出器、ガス発生源等を設置しているため、装置の大部分の温度が一定に保たれるという特徴がある。DELTAPERM は差圧法に分類される装置であり、フィルムの片側から透過ガス ($O_2 \cdot H_2O$ 等) を添加し、もう一方を減圧することで圧力差を駆動力とする。フィルムを透過したガスにより透過側セル内の圧力が上昇する。圧力増加分を高精度圧力センサーにより計測しガス透過度を算出する。

(4) TI 社製ガス透過率測定装置

本装置は、ガス透過率測定装置オメガトランスのプロトタイプである。ステンレス製多孔質体からなるガス導入素子 (標準コンダクタンスエレメント) を用いた質量分析器の校正が特徴である。差圧法に分類され、透過セル内はターボ分子ポンプにより強力に排気される。質量分析器を使用しているため、水蒸気と酸素の透過率を同時に測定することが可能である。

表 1.1.3.1-4 に測定条件をまとめる。

表 1.1.3.1-4 測定装置概要と測定条件

メーカー	ILLINOIS	GTR-TEC	Technolox	(株) TI
装置名	Model 8001	GTR-2000	DELTAPERM	(仮) TI 社製評価装置
測定温度	23℃	23℃	23℃	23℃
測定湿度	0%RH	0%RH	0%RH	0%RH
試料サイズ /面積	10 cm φ	15.2 cm ²	50 cm ²	50 cm ²

(c) 測定結果および考察

(1) OTR 値の比較 (サンプル A)

サンプル A の微分型透過曲線の定常状態から算出した酸素透過度の測定結果を表 1.1.3.1-5 に示す。ILLINOIS、GTR-TEC、TI 社の装置は OTR が 10^{-1} cc/m²/day/atm レベルの水準であったが最大で 2~3 倍程度の差が見られた。Technolox 社の装置では 10^{-2} レベルと他社の装置と一桁程度の差が見られた。この結果により、OTR が 10^{-1} cc/m²/day/atm レベルと評価されているバリアフィルムでも測定装置によりばらつきがあるという知見が得られた。

表 1.1.3.1-5 サンプル A 評価結果

メーカー	ILLINOIS	GTR-TEC	Technolox	(株) TI
装置名	Model 8001	GTR-2000	DELTAPERM	(仮) TI 社製評価装置
OTR #1 [cc/m ² /day/atm]	1.5×10^{-1}	3.3×10^{-1}	4.0×10^{-2}	3.8×10^{-1}
OTR #2 [cc/m ² /day/atm]	1.45×10^{-1}	4.0×10^{-1}	定量下限以下	4.8×10^{-1}

(2) OTR 値の比較 (サンプル B)

サンプル B の微分型透過曲線の定常状態から算出した酸素透過度の測定結果を表 1.1.3.1-6 に示す。GTR-TEC 社の装置では OTR が 10^{-2} レベルであった。Illinois 社の装置は検出器の定量下限 (0.01 cc/m²/day/atm) 以下であった。Technolox 社の装置も定量下限以下であったが、これは試料のアウトガスが多く透過酸素との切り分けが出来なかったためである。

表 1.1.3.1-6 サンプル B 評価結果

メーカー	ILLINOIS	GTR-TEC	Technolox	(株) TI
装置名	Model 8001	GTR-2000	DELTAPERM	(仮) TI 社製評価装置
OTR #1 [cc/m ² /day/atm]	定量下限以下	3.5×10 ⁻²	定量下限以下	未測定
OTR #2 [cc/m ² /day/atm]	定量下限以下	4.6×10 ⁻²	定量下限以下	未測定

(3)酸素透過度測定における技術的課題の抽出

- ・ OTR が 10⁻¹ cc/m²/day/atm レベルのフィルム測定では、装置間で OTR 値に有意な差が生まれるため、ばらつき要因の検証が必要である。
- ・ 10⁻² 台のフィルム評価では、酸素バリア性を正確に評価できる装置が少なく、バックグラウンドの低減等、高感度評価のための対策が必要である。

1.1.3.1.1.4 酸素透過度測定におけるばらつき要因の検討

前項における同一バリアフィルムの装置間比較結果において、OTR が 10⁻¹ cc/m²/day/atm レベルのフィルム測定では、装置間で OTR 値に有意な差があった。ばらつき要因としてバリアフィルムの個体差が考えられるため、研究開発項目①有機 E L 材料の評価基盤技術開発において開発した参照試料を用いてばらつきの検討を行った。

(a) 参照試料を用いたばらつき要因の検討について

1) 測定試料

AL-PET (アルミ箔と PET の貼り合せフィルム) に開口部を設けた参照試料を作製し (図 1.1.3.1-4 参照)、測定を行うことによりばらつき要因の検証を行った。

なお、通常のバリアフィルム測定では、同一フィルムを繰り返し評価した場合にフィルムの劣化等に起因する評価値の相違が懸念されるが、本参照試料は強固なバリア層構造を備えているため、繰り返し評価にも十分耐えられる。

参照試料の開口径及び開口面積は下記表 1.1.3. 1-7 の通りである。

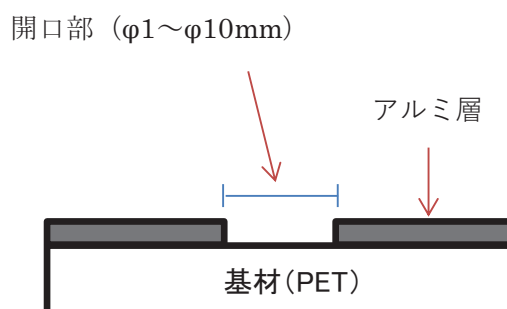


図 1.1.3.1-4 開口径によりバリア性を制御した参照試料の構成

表 1.1.3.1-7 参照試料の一覧

No.	試料	開口径 [mm]	開口面積 [m ²]
1	PET	φ 80	5.00 × 10 ⁻³
2	参照試料	φ 10	7.30 × 10 ⁻⁵
3	参照試料	φ 5	1.90 × 10 ⁻⁵
4	参照試料	φ 4	1.26 × 10 ⁻⁵
5	参照試料	φ 3	7.07 × 10 ⁻⁶
6	参照試料	φ 2	3.10 × 10 ⁻⁶
7	参照試料	φ 1	1.00 × 10 ⁻⁶

2) 測定装置

本検討では、MOCON 社製 OX-TRAN 2/21ML を使用した。等圧法の酸素透過度の測定装置である。サンプルを 2 枚設置するセルと透過した酸素を検出するためのクーロメトリックセンサーが設置されている。また、環境温度を制御するための恒温槽が付属している。高温条件下では、恒温槽内部にフィルムサンプルを設置し、OX-TRAN 本体のセンサーによって透過酸素を検出する。

測定の際には、酸素とキャリアガスをセル内に供給する。キャリアガスは、窒素と水素の混合ガス (N₂ : H₂ = 98 : 2) をポンベから供給している。酸素検出側のセルでは、フィルムを透過した酸素とポンベより供給したキャリアガスがクーロメトリックセンサーに運ばれる。クーロメトリックセンサーの内部は、グラファイト電極とカドミウム電極から成る電池のような構造となっており、ガスが供給されると式 1.1.3.1-1 及び式 1.1.3.1-2 で示す化学反応により電流が発生する。酸素分子 1 mol から電子 4 mol が生成されるため、外部抵抗によって測定した電流値から透過した酸素のモル数を算出することが可能である。下記の反応は不可逆反応であるため、使用寿命が存在する。



3) 測定条件

- ・ 試料設置セル：OX-TRAN 本体セル、恒温槽内セル
- ・ 測定温度：23℃、40℃、85℃
- ・ 測定湿度：0 % (DRY)

4) 測定結果

開口面積[m²]に対して OTR[cc/m²/day/atm]をプロットしたものを図 1.1.3.1-5 に示す。各温度とも OTR は開口面積に比例しており、理論的に期待されたものとなった。よって、測定の妥当性が示された。また、OTR 値についても 10⁻²~10² cc/m²/day/atm の範囲で理論値からの差は±35%以内と比較的小さいことから、試料起因のばらつきがなければ評価装置起因のばらつきも少ないことが伺える。前項の装置間比較におけるばらつき要因としてはバリアフィルムの個体差である可能性が大きいと考えられる。

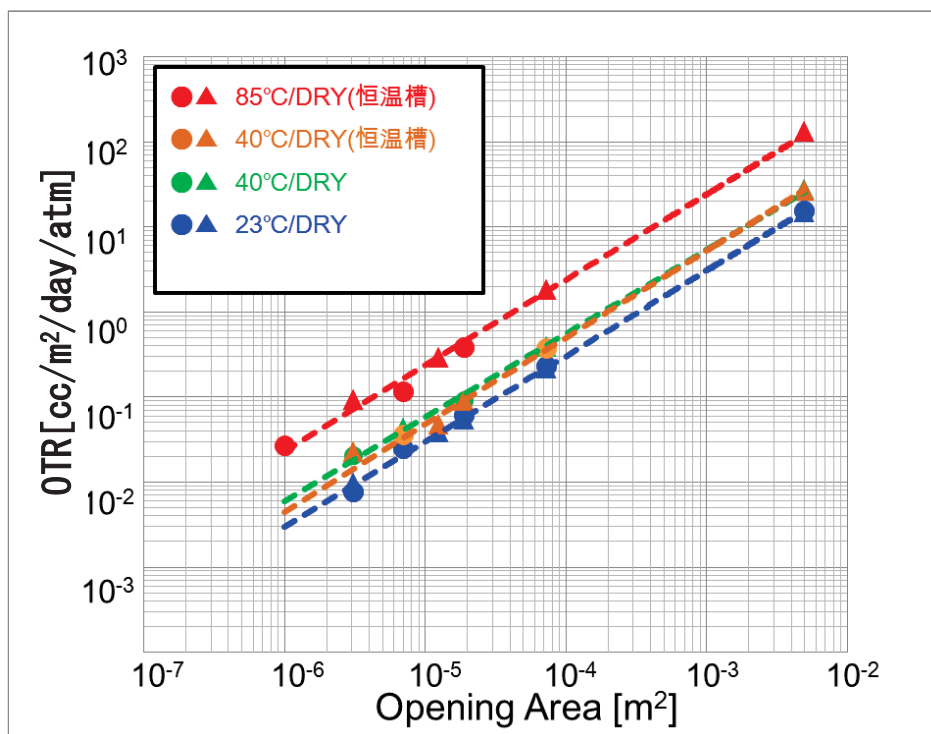


図 1.1.3.1-5 開口面積に対する酸素透過度 (OTR)

1.1.3.1.1.5 参照試料を用いたばらつき要因の検討結果

装置間比較におけるばらつき要因としてバリアフィルムの個体差が有力視されたため、繰り返し評価が可能な参照試料を用いてばらつき要因の絞り込みを試みた。OX-TRAN による系統的な評価により、開口面積と OTR に対して理論的に妥当な関係

が見られたため、バリアフィルムの個体差に起因する要因がなければばらつきは少ないことが分かった。よって、主なばらつき要因はバリアフィルムの個体差に起因するものであることが示唆された。

1.1.3.1.2 酸素透過度測定における高感度化のための検討

同一バリアフィルムの装置間比較結果において、 10^{-2} cc/m²/day/atm 台のフィルム評価では、酸素バリア性を正確に評価できる装置が少なく、高感度評価のための対策が必要であることが分かった。

通常、OTR 値は温度上昇と共に増加するため、低温側では検出下限以下でも高温側では測定可能になる場合が考えられる。従って、高温での評価結果からアレニウスプロットの外挿により値の予測が可能であるか検討を行った。

1.1.3.1.2.1 アレニウスプロットの外挿による推測精度検証

高温側での測定結果からアレニウスプロットを外挿することにより、低温側で測定下限以下の透過量も予測することが可能であるかどうか検討を行った。

(a) 測定条件

表 1.1.3.1-8 に示す条件にて測定を行った。

表 1.1.3.1-8 酸素透過度測定条件

試料設置セル	温度	試料	湿度	バックグラウンド
本体セル	23℃ 40℃	参照試料 (開口径： 3、4 mm)	0%N ₂ (DRY)	測定温度にて供給側に N ₂ を流して測定した値
恒温槽内セル	40℃ 60℃ 85℃			測定温度にて SUS 板を測定した値

(b) 測定結果

それぞれの試料および温度における酸素透過度(OTR)測定結果を、表 1.1.3.1-9 に示す。また、得られた測定値から作成したアレニウスプロットを図 1.1.3.1-6 に、そこから求めた各試料の活性化エネルギーを表 1.1.3.1-10 に示す。どの試料においても直線に乗っており、アレニウス関係式に従うことが分かる。また、活性化エネルギーは 28.1~32.7 kJ/mol と 15%程度の範囲内であった。傾きがやや大きくなったφ2 mmを除くと、その差は 13%となり、30%程度の範囲で 85℃から 23℃の値を推測することが可能である。

表 1.1.3.1-9 酸素透過度測定結果

試料	開口径 mm	試料設置セル		温度	OTR
				°C	cc/m ² /day/atm
参照試料	80	本体	A	23	15.3
			B	23	15.0
			B	40	27.7
		恒温槽	B	40	27.1
			B	85	131.0
	10	本体	A	23	0.230
			B	23	0.217
			B	40	0.389
		恒温槽	A	40	0.369
			B	85	1.850
	5	本体	A	23	0.061
			B	23	0.054
			A	40	0.090
		恒温槽	B	40	0.090
			A	85	0.379
	4	本体	A	23	0.047
			B	23	0.040
			A	40	0.078
		恒温槽	B	40	0.065
			B	60	0.132
			B	85	0.291
	3	本体	A	23	0.025
			A	40	0.044
		恒温槽	A	40	0.035
			A	60	0.070
A			85	0.157	
2	本体	A	23	0.008	
		B	23	0.010	
	恒温槽	A	40	0.021	
		B	85	0.094	
1	恒温槽	A	85	0.027	

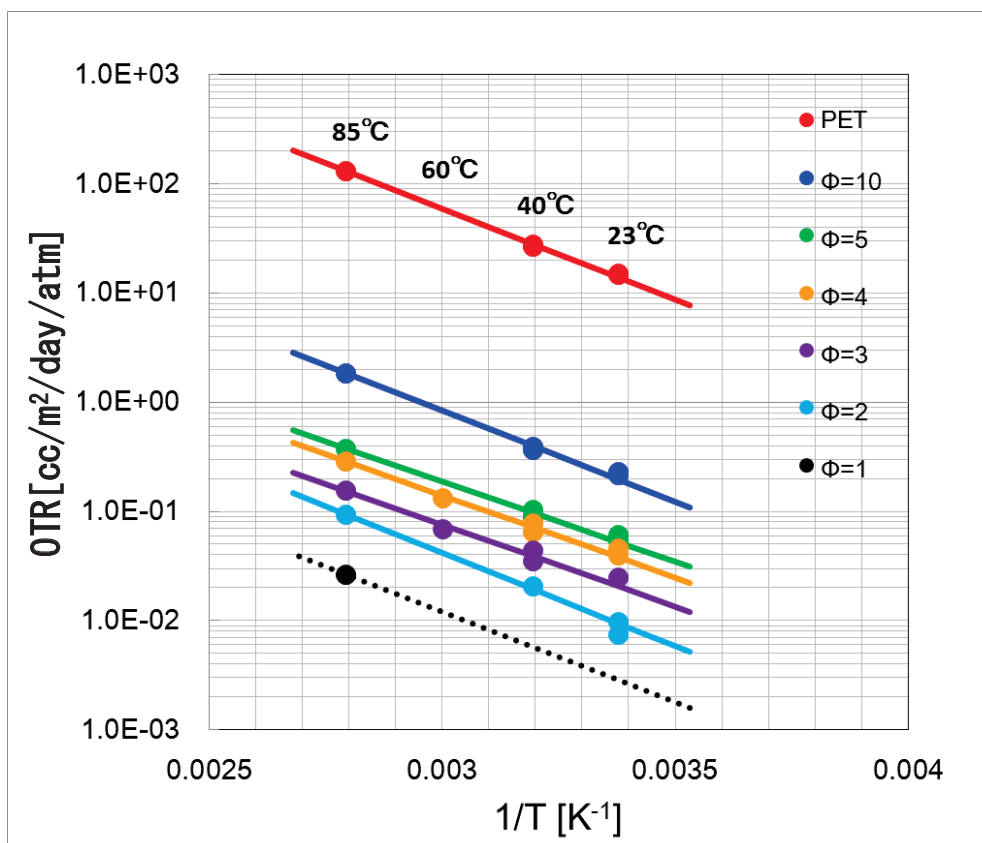


図 1.1.3.1-6 酸素透過度のアレニウスプロット

表 1.1.3.1-10 アレニウスプロットから求めた活性化エネルギー

ϕ [mm]	E_a [kJ/mol]
80	31.8
10	31.8
5	28.1
4	28.8
3	28.7
2	32.7

1.1.3.1.2.2 アレニウスプロットの外挿による推測精度検証結果

酸素透過度測定における高感度化のための検討として、アレニウスプロットを利用した高温測定結果からの外挿による予測の妥当性検討を実施した。温度条件を変えた測定結果はほぼアレニウスプロット則に従っており、活性化エネルギーの差異は 15%程度と見積もられた。よって、85°Cの OTR から 23°Cを外挿した場合、30%程度の差異で OTR を予測できると考えられる。

1.1.3.1.3 酸素および水蒸気透過度の定量的区別可能なバリア性評価技術開発

フレキシブル有機薄膜太陽電池ではバリアフィルムによる封止がなされるが、その際、酸素と水蒸気のどちらが侵入しやすいかを確認するため、同一フィルムにおいて酸素および水蒸気透過度を比較することにした。

1.1.3.1.3.1 水蒸気透過度と酸素透過度の比較

水蒸気透過度 (WVTR) が既知の参照試料を用いて酸素透過度 (OTR) を評価し比較を行った。WVTR については研究開発項目①有機 EL 材料の評価基盤技術開発での評価結果を引用した。

(a) 測定装置

- ・ OTR : OX-TRAN 2/21ML
- ・ WVTR : ①CRDS、②API-MS、③DELTAPERM

①CRDS

CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) 法は等圧法に分類される測定手法である。CRDS 検出器は 2 枚の高反射率ミラーで構成された光学キャビティ内をレーザーが往復し数 km もの有効光路長を得ることで検出感度を高めており、ppb オーダーの微量水分が測定可能である。CRDS 検出器は唯一国際単位系へのトレーサビリティが確保された微量水分計である。

②API-MS

API-MS (Atmospheric Pressure Ionization / Mass Spectrometry) 法は等圧法に分類される測定手法である。キャリアガスには高純度 N₂ ガス (H₂O 濃度 : 100ppt 以下) を用い、透過セルに取り付けた試料の一方に加湿 N₂ を通気し (供給側)、検出側に乾燥 N₂ ガスを通気して、供給側と検出側のセル内圧力を等圧に保つ。試料を透過した水分を濃縮せずに API-MS 検出器に導入し検出する。本手法の特徴は大気圧でイオン化が可能な API-MS 検出器を取り入れたため、質量分析計を用いた装置としては数少ない等圧法システムが達成できているところにある。

③DELTAPERM

1.1.3.1.1.3 項参照。

(b) 測定条件

OTR 測定

- ・ 試料設置セル：本体内容セル
- ・ 試料：PET、参照試料（φ10、φ5、φ3、φ2 mm）
- ・ 測定温度：40℃
- ・ 測定湿度：0%（DRY）

WVTR 測定

- ・ 試料：参照試料（φ10、φ5、φ3、φ2、φ1、φ0.4、φ0.2、φ0.1 mm）
- ・ 測定温度：40℃
- ・ 測定湿度：90%RH

(c) 測定結果

下記に測定結果を表 1.1.3.1-11 に示す。このデータは OTR と WVTR で単位が異なることから、同一の単位 (mol/m²/day) に換算したものを GTR とし、換算結果を表 1.1.3.1-12 に示す。換算式を式 1.1.3.1-3 及び 1.1.3.1-4 に示す。

- ・ OTR の換算式

$$\text{GTR} [\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}] = \text{OTR} [\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}] \times 10^{-6} [\text{m}^3/\text{cc}] \times P [\text{Pa}] / R [\text{J}/\text{K}/\text{mol}] / T [\text{K}] \quad (1.1.3.1-3)$$

P：測定圧力（大気圧）

R：気体定数（8.314）

T：測定温度

- ・ WVTR の換算式

$$\text{GTR} [\text{mol}/\text{m}^2/\text{day}] = \text{WVTR} [\text{g}/\text{m}^2/\text{day}] / 18 [\text{g}/\text{mol}] \quad (1.1.3.1-4)$$

開口面積[m²]に対して GTR[mol/m²/day]をプロットしたものを図 1.1.3.1-7 に示す。PET 基材を用いたフィルムの場合、単位換算すると WVTR よりも OTR のほうが 2 桁以上低いことが分かった。このことから PET 基材のバリアフィルムで封止した場合、素子劣化に対して外部から侵入する酸素の影響は水蒸気よりも小さいことが推測される。ただし、素子劣化については化学反応速度の影響も考慮する必要があるため更なる検証が必要である。

表 1.1.3.1-11 OTR と WVTR の測定結果

40°C			OTR [cc/m ² /day]	WVTR [g/m ² /day]				
試料	開口径	開口面積		OX-TRAN	CRDS		API	
	Φ [mm]	S [m ²]	N=1		N=2	N=1	N=2	
基材(PET)	80	5.00E-03	2.77E+01					
AIPET	10	7.30E-05	3.89E-01	7.10E-02				
	5	1.90E-05	8.98E-02	1.90E-02				1.70E-02
	4	1.26E-05						
	3	7.07E-06	4.30E-02					
	2	3.10E-06	2.06E-02	3.20E-03		1.80E-03		3.00E-03
	1	1.00E-06		1.00E-03		1.10E-03		8.20E-04
	0.4	1.26E-07		2.80E-04		3.10E-04		2.90E-04
	0.2	4.30E-08		1.30E-04	8.50E-05	1.50E-04	1.00E-04	1.10E-04
	0.1	7.85E-09		6.00E-05		4.10E-05		

表 1.1.3.1-12 OTR と WVTR の測定結果 (mol に換算)

40°C			OX-TRAN	GTR [mol/m ² /day]				
試料	開口径	開口面積		CRDS		API		DeltaPerm
	φ [mm]	S [m ²]	N=1	N=2	N=1	N=2		
基材(PET)	80	5.00E-03	1.08E-03					
AIPET	10	7.30E-05	1.51E-05	3.94E-03				
	5	1.90E-05	3.49E-06	1.06E-03				9.44E-04
	4	1.26E-05						
	3	7.07E-06	1.67E-06					
	2	3.10E-06	8.02E-07	1.78E-04		1.00E-04		1.67E-04
	1	1.00E-06		5.56E-05		6.11E-05		4.56E-05
	0.4	1.26E-07		1.56E-05		1.72E-05		1.61E-05
	0.2	4.30E-08		7.22E-06	4.72E-06	8.33E-06	5.56E-06	6.11E-06
	0.1	7.85E-09		3.33E-06		2.28E-06		

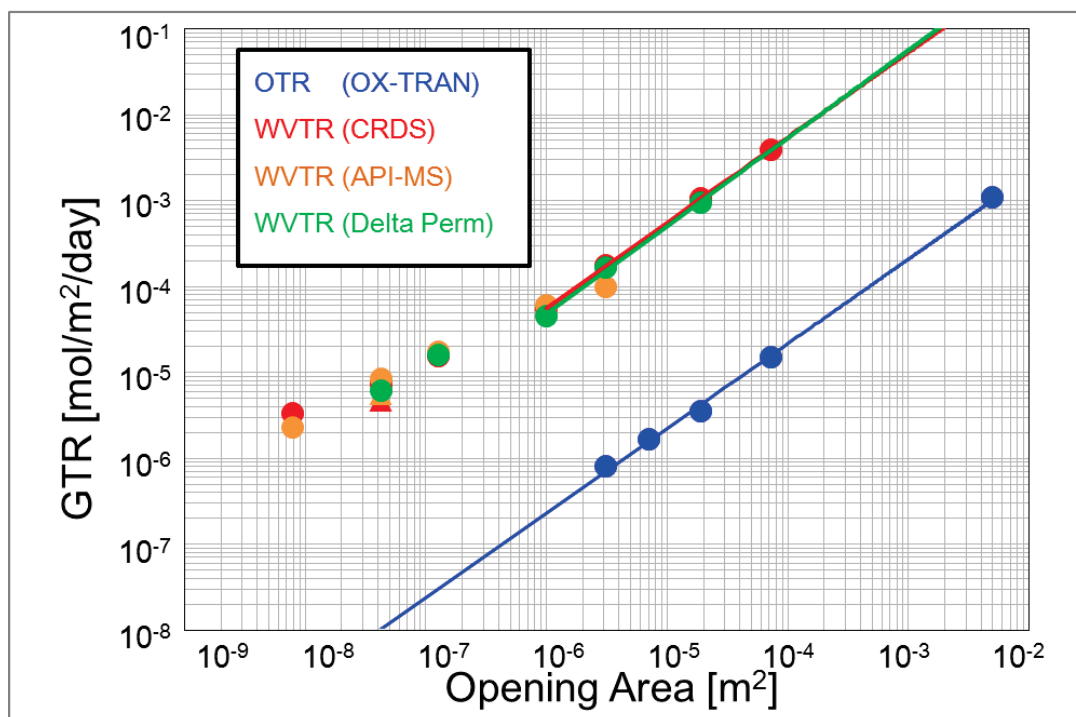


図 1.1.3.1-7 水蒸気透過度 (WVTR) と酸素透過度 (OTR) の比較

1.1.3.1.3.2 水蒸気透過度と酸素透過度の比較結果

バリアフィルムを通して素子内に酸素と水蒸気のどちらが侵入しやすいかを検討するため、同一参照試料 (PET 基材) で OTR および WVTR の比較をした。同一単位に換算すると OTR のほうが 2 桁以上低いことが分かった。このことから PET 基材のバリアフィルムを用いた場合、素子劣化に対して外部から侵入する酸素の影響は水蒸気よりも小さいことが示唆された。

1.1.3.1.4 有機薄膜太陽電池用バリアフィルム基板の評価

バリア性が素子劣化に与える影響を調べるため、まずは、有機薄膜太陽電池の素子作製に使用するバリアフィルム基板の測定を行った。併せて評価手法の確立、問題点の抽出を行った。

1.1.3.1.4.1 バリアフィルムの酸素透過度測定

(a) 測定条件

- ・ 測定装置：OX-TRAN 2/21ML
- ・ 試料設置セル：本体セル
- ・ 試料：表 1.1.3.1-13 に示す 4 つのバリアフィルム基板を測定
構成は図 1.1.3.1-8 参照
- ・ 測定温度：40°C

- ・ 測定湿度：0% (DRY)
- ・ バックグラウンド測定方法：測定条件毎に供給側に N₂ を流して測定

表 1.1.3.1-13 測定試料

試料 No.	フィルム構成	作製時期
#1	PET/平滑層/SiN	2015年4月
#2		2015年6月
#3	PEN/平滑層/SiN	2015年3月
#4		2015年3月

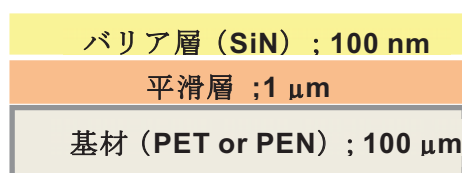


図 1.1.3.1-8 評価試料の構成

(b) 結果

それぞれの測定結果を表 1.1.3.1-14 に示す。基材が PET、PEN いずれも測定値が得られた試料と装置の検出下限以下となった試料があった。OX-TRAN 本体セルでの測定下限は 1×10^{-2} cc/m²/day/atm であるので、それぞれの試料は $10^{-3} \sim 10^{-2}$ cc/m²/day/atm の間でばらつきがあると考えられる。研究開発項目①有機 EL 材料の評価基板技術開発にて測定した同じ構成のバリア基板の水蒸気透過度 (WVTR) でも、ロット間でのばらつきが大きい (WVTR @40°C、90%RH ; $5.5 \times 10^{-3} \sim 3.7 \times 10^{-2}$ g/m²/day) という結果が得られている。

表 1.1.3.1-14 測定結果

試料 No.	フィルム構成	OTR [cc/m ² /day/atm]
#1	PET/平滑層/SiN	5.93.E-02
#2		下限値以下
#3	PEN/平滑層/SiN	3.07.E-02
#4		下限値以下

1.1.3.1.4.2 バリアフィルムの高温測定

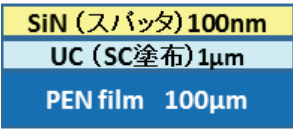
酸素透過度は装置検出下限 (1×10^{-2} cc/m²/day/atm) 付近またはそれ以下のバリアフィルム (水蒸気透過度 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ g/m²/day レベル) について、高温での測定を行い、妥当な測定値が得られるか確認することを目的とした。

(a) 水蒸気透過度 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ g/m²/day レベルのバリアフィルム測定

1) 測定装置及び測定条件

表 1.1.3.1-15 に測定装置と測定条件を示す。測定温度を徐々に上げていき、最後に温度変化によるクラック等が生じていないか確認するため、再度 40℃にて測定を行った。

表 1.1.3.1-15 測定装置及び測定条件

酸素透過度測定装置	Mocon 社製 OX-TRAN2/21ML
測定試料	構造 : PEN/UC/SiN  WVTR : $5.5 \times 10^{-3} \sim 3.7 \times 10^{-2}$ g/m ² /day@40℃、90%RH
試験温度	28℃→40℃→60℃→85℃→40℃の順に測定
試験湿度	DRY

2) 結果

各温度での測定結果を表 1.1.3.1-16 に、透過曲線を図 1.1.3.1-9 に示す。28℃で検出下限値以下であっても 85℃まで温度を上げることによって、 10^{-1} cc/m²/day/atm 前半と比較的ばらつきが小さく安定した測定値を得ることが出来た。また、この結果から得られたアレニウスプロットを図 1.1.3.1-10 に示す。これより求めた活性化エネルギーは 24.2 kJ/mol であった。図 1.1.3.1-11 より求めた PEN 単体の活性化エネルギー 34.6 kJ/mol とは値に開きがあったが、どちらの測定についても 1 回ずつの測定結果から求めた値であるため、測定点数を増やしていくことで差が小さくなる可能性もある。PEN については更にアレニウスプロットの精度を上げて値の妥当性を検証する必要があるが、高温にすることで測定値を推測できる可能性があることは確認出来た。また、PET 基板のフィルムについては高温測定から低温の酸素透過度をある程度予測できると考えられる。

表 1.1.3.1-16 各温度での測定結果

測定順	測定温度	酸素透過度(OTR) cc/m ² /day/atm
1	28℃	測定下限値以下
2	40℃	3.0×10^{-2}
3	60℃	7.3×10^{-2}
4	85℃	1.1×10^{-1}
5	40℃	3.9×10^{-2}

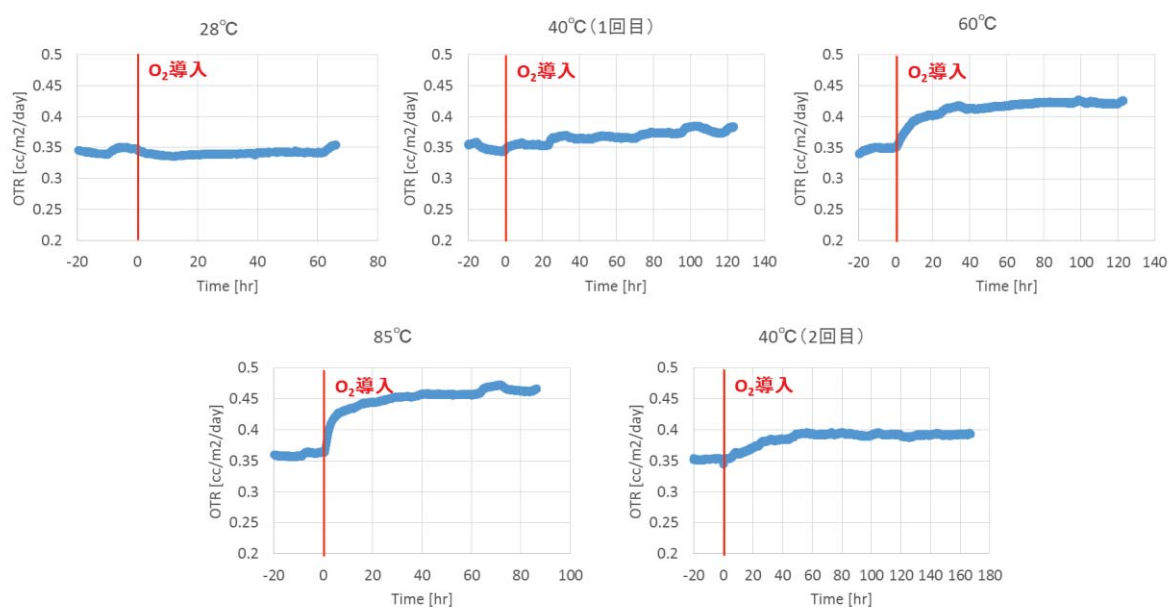


図 1.1.3.1-9 各温度での透過曲線

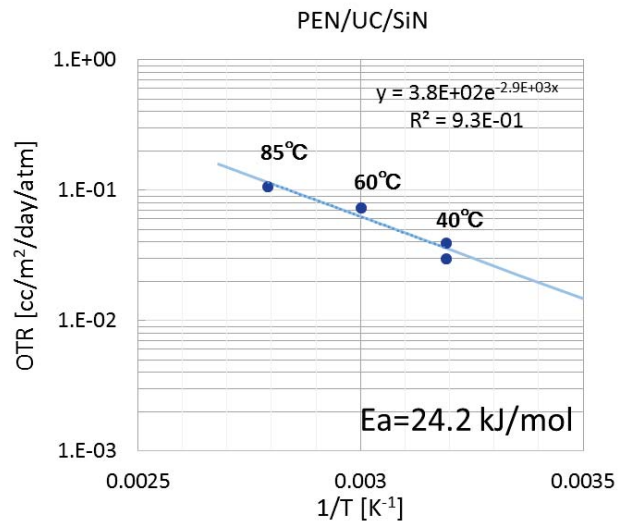


図 1.1.3.1-10 バリアフィルムのアレニウスプロット

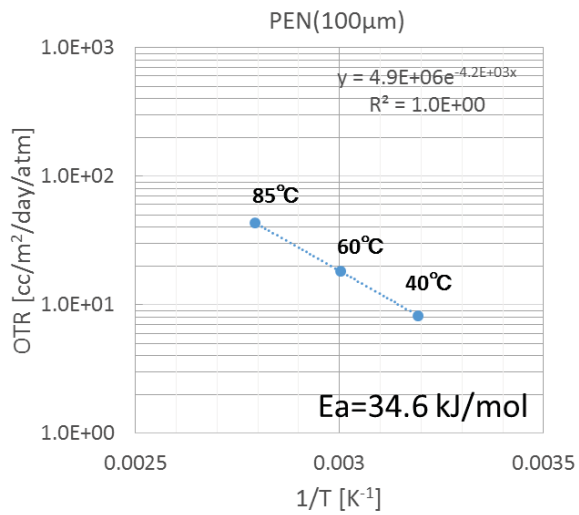


図 1.1.3.1-11 PEN のアレニウスプロット

(b) バリアフィルムの高温測定まとめ

水蒸気透過度 $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ レベルのバリアフィルムの酸素透過度を測定したところ、低温では測定下限値であったが、高温にすることで値を得ることが出来た。高温で測定した値とフィルム基板のアレニウスプロットから低温の値を推測可能であることが示唆された。

1.1.3.1.5 酸素ガス透過度評価のまとめ

1. 測定原理の異なる酸素透過度測定装置を活用し、種々の実験条件で測定、比較することで技術課題を抽出した。装置間比較におけるばらつき要因の検討ため、繰り返し評価が可能な参照試料を用いて検証したところ、バリアフィルム個体差が有力視された。
2. バリアフィルムを通して素子内に酸素と水蒸気のどちらが侵入しやすいかを検討するため、同一参照試料（PET 基材）で OTR および WVTR の比較をしたところ、素子劣化に対して外部から侵入する酸素の影響は水蒸気よりも小さいことが示唆された。
3. 酸素透過度測定における高感度化のための検討として、アレニウスプロットを利用した高温測定結果からの外挿評価の妥当性を示すことができた。
4. バリア性能と素子劣化の相関を調べる前段階として、有機薄膜太陽電池の素子作製に使用するバリア基板の酸素透過度測定を行った。40℃での測定では OX-TRAN の検出下限付近の OTR であり、かつ、ばらつきがあることが分かった。40℃で検出下限以下の試料については、高温にすることで測定が可能となる可能性がある

1.1.3.1.6 水蒸気透過度評価

SEMPA SYSTEMS 製 HiBarSens による水蒸気透過度評価を行った。

1.1.3.1.6.1 HiBarSens 装置概要

SEMPA SYSTEMS 製 HiBarSens は、本体、PreConCells、サーモスタット、パワーボックスから構成されている。本体上部の測定部は、水蒸気濃度を一定に保つチャンバー上室とダイオードレーザー吸収分光法にて測定を行う下室（検出器側）で測定試料を挟み込む構造となっている。試料の性能に合わせて3種類の測定モード（1.キャリアガスモード、2.拡散制御モード、3.組合せモード）を選択することが出来る。PreConCellsは希望の温度、湿度で前処理を行う装置である。これを使用して測定前における程度定常状態に近づけておくことにより、測定時間の短縮が期待できる。

1.1.3.1.6.2 水蒸気バリア性評価の装置性能比較

本項では参照試料を用い、HiBarSens と API-MS 法との装置間比較を行った。API-MS による水蒸気透過度(WVTR)測定結果は研究開発項目①有機 EL 材料の評価基盤技術開発での評価結果を引用した。また、同研究開発では API-MS の測定値がその他の装置の測定値が一致していることが確認されている。

(a) 測定装置

- ・ HiBarSens
- ・ API-MS

(b) 測定条件

- ・ 試料：参照試料（開口径；0.15、0.2、0.4、1、2 mm）
- ・ 測定温度：40°C
- ・ 測定湿度：90%RH
- ・ 透過有効径：API-MS：135 mm（面積 143 cm²）
HiBarSens：131 mm（面積 135 cm²）
- ・ 測定モード：
 - API-MS：キャリアガス法
 - HiBarSens：透過量に応じキャリアガス法又は拡散制御法を選択した。
（詳細は表 1.1.3.7-2 に示す。）
- ・ 測定前処理：
 - API-MS：
高純度 N₂（水蒸気濃度：100ppt 以下）中、60°Cで4日間乾燥。その後、高純度 N₂ 中でバックグラウンド値を測定し、水蒸気透過試験の測定値からバックグラウンド値を差し引いた値 WVTR とする。
 - HiBarSens：
API-MS とは異なり高温での乾燥は行わず、試料取付け直後から測定温度、湿度条件に設定。1日程度チャンバー内のパージを行った後測定を開始する。バックグラ

ウンド値は差し引かず、水蒸気透過試験の検出値そのものを WVTR とする。

(c) 測定結果及び考察

API-MS における WVTR 測定結果を表 1.1.3.1-17 に、HiBarSens における測定結果を表 1.1.3.1-182 に示す。また、開口面積に対して水蒸気透過度をプロットした結果を図 1.1.3.1-11 に示す。なお、API-MS と HiBarSens の透過有効面積は異なるため、API-MS の測定値を HiBarSens の透過有効面積に換算した値を示している(換算式は式 1.1.3.1-5 参照)。その結果、HiBarSens と API-MS の値は 10^{-4} g/m²/day 台後半以上で一致したが、それ以下では HiBarSens の方が高い値が出る傾向にあった。

この要因として HiBarSens はバックグラウンドを差し引いていないことが考えられる。そのため、暫定的に装置導入時に SUS 板にて測定した値 (1.8×10^{-5} g/m²/day) を測定値から差し引いたところ、API-MS の結果に近づいた。バックグラウンドとして検出される水蒸気には試料内やチャンバー内に吸着していたものが考えられるが、これは試料を透過した水蒸気ではないため、試料の WVTR を求める上で区別が必要である。HiBarSens ではバックグラウンドと試料を透過した水蒸気と区別されずに WVTR として検出された為に API-MS よりも値が大きくなったと考えられる。

$$API-MSの測定値 \times \frac{API-MSの透過有効面積143cm^2}{HiBarSensの透過有効面積135cm^2} \quad (1.1.3.1-5)$$

表 1.1.3.1-17 API-MS における WVTR 測定結果

No.	開口径	開口面積	WVTR (測定値) [g/m ² /day]	WVTR (換算値※) [g/m ² /day]
	[mm]	[m ²]		
1	2.00	3.1E-06	1.9.E-03	2.0.E-03
2	1.03	8.4E-07	4.3.E-04	4.6.E-04
3	0.38	1.1E-07	9.4E-05	9.9.E-05
4	0.23	4.2E-08	6.3E-05	6.7.E-05
5	0.18	2.6E-08	4.4E-05	4.7.E-05

表 1.1.3.1-18 HiBarSens における WVTR 測定結果

No.	開口径 [mm]	開口面積 [m ²]	測定モード	WVTR [g/m ² /day]
1	5.00	2.0.E-05	キャリアガス 3.0 ml/min	9.44E-03
2	2.01	3.2.E-06	キャリアガス 3.0 ml/min	1.72E-03
3	1.02	8.1.E-07	キャリアガス 3.0 ml/min	6.11E-04
			拡散制御	5.58E-04
4	0.40	1.2.E-07	拡散制御	1.08E-04
5	0.23	4.2.E-08	拡散制御	
6	0.16	2.1.E-08	拡散制御	6.35E-05

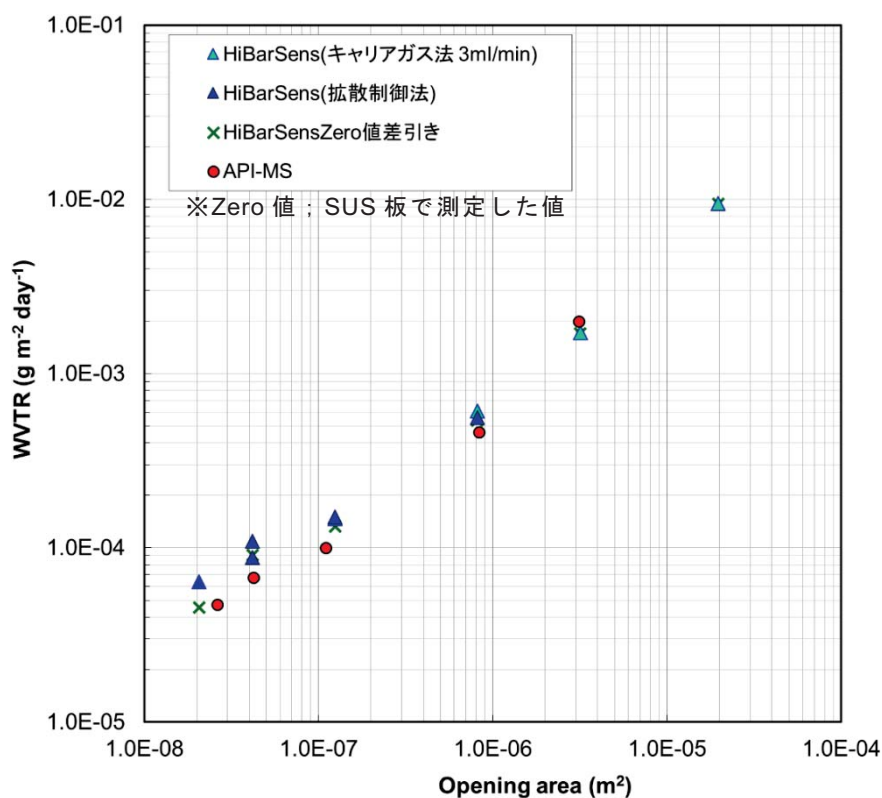


図 1.1.3.1-11 WVTR 値の装置間比較

1.1.3.1.6.3 試料・チャンバーの乾燥状態による値への影響

10⁻⁴ g/m²/day 台前半以下では HiBarSens の測定値が高く出る傾向であった。その原因としてバックグラウンドの影響が考えられるため、その検証を行った。

(a) 試料・チャンバー内の水分の切り分け

値の差異がバックグラウンドの影響である事を確認する為、API-MS と同様にバックグラウンドを差し引く方法（水蒸気添加前に十分乾燥させた後検出した試料の水蒸気透過度をバックグラウンドとし、水蒸気を添加した後、定常状態での水蒸気透過度検出値から差し引く方法）で実験を行った。こうすることで試料内やチャンバーから脱離してきた水分を切り分けて考えることが可能である。

1) 測定条件

- ・ 試料：参照試料（開口径；0.2 mm）
 - ・ 測定温度：40°C
 - ・ 測定湿度：90%RH
- ・ 透過有効径：131 mm （面積 135 cm²）
- ・ 測定モード：拡散制御法
- ・ 測定前処理：DRY N₂ 中（純度；99.999%以上）、40°Cで乾燥。
その後、DRY N₂ 中でバックグラウンド値を測定し、水蒸気透過試験の測定値からバックグラウンド値を差し引いた値を WVTR とする。

2) 測定結果及び考察

表 1.1.3.1-19、図 1.1.3.1-12 に測定結果を示す。乾燥させて測定したバックグラウンドを差し引いた結果は API-MS の測定結果とほぼ一致する。これよりバリア性の高い試料の測定には、バックグラウンド測定によりチャンバー内や試料からのアウトガスを切り分けることが重要であることが分かった。しかし、本装置ではバックグラウンド測定に約 10 日かかるため、測定時間の短縮が課題となる。

表 1.1.3.1-19 水蒸気透過度測定結果

水蒸気透過度	測定値 [g/m ² /day]
①バックグラウンド値	2.22E-05
②水蒸気添加後の検出値	8.81E-05
②－①	6.59E-05
API-MS の結果	6.34E-05

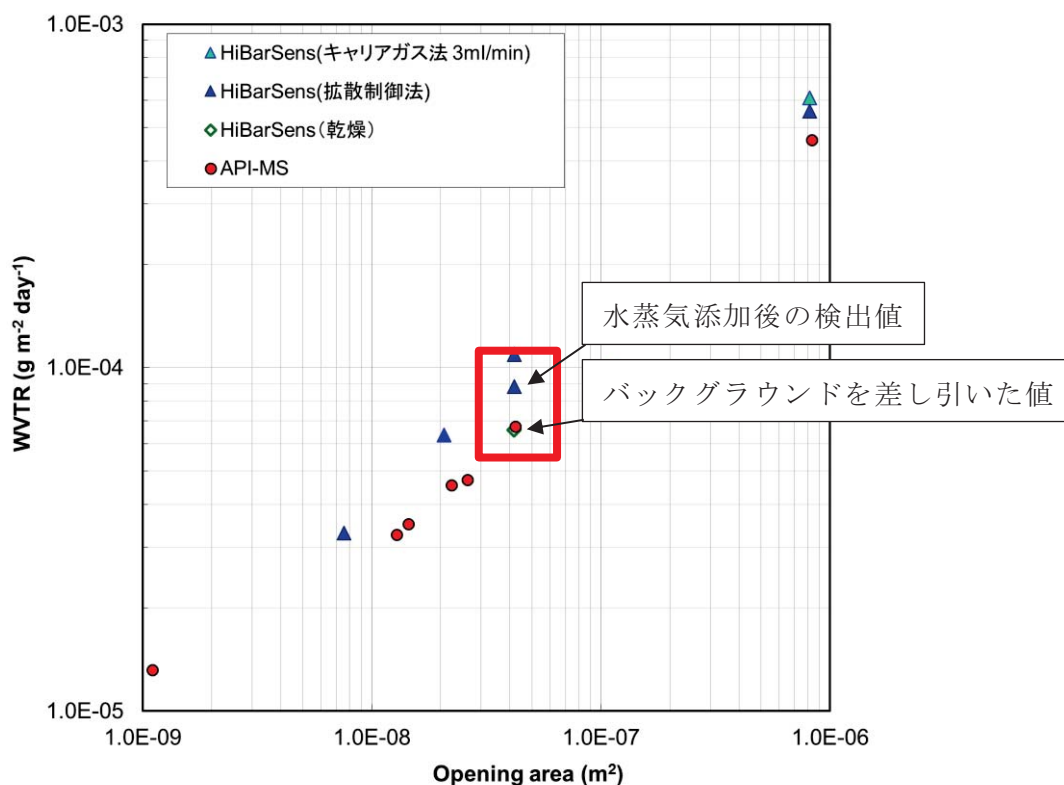


表 1.1.3.1-12 バックグラウンドを差し引いた測定結果

(b) パージ時間の水蒸気透過度への影響

(a) で述べた通り、正確な測定を行うにはバックグラウンドを測定し、定常状態での水蒸気透過度検出値から差し引くことが必要であることが分かったが、この方法は本装置では測定に時間がかかりあまり現実的ではない。そこで、バックグラウンド測定をしなくても真の値に近い値を得る方法として、測定前に検出器側チャンバーのパージ時間を長くってから測定を開始する方法を検討した。パージ時間を長くすることで、試料からのアウトガスやチャンバー内等に吸着していた水分をより多く排出し、バックグラウンドを小さくすることで測定誤差を低減する効果が期待できる。

1) 測定条件

- ・ 試料：参照試料（開口径：φ0.1）
- ・ AL-PET（開口部なし）
 - ・ 測定温度：40°C
 - ・ 測定湿度：90%RH
- ・ 透過有効径：131 mm（面積 135 cm²）
- ・ 測定モード：拡散制御法
- ・ 測定方法：パージ ⇒ 測定 ⇒ パージ ⇒ 測定 これを数回繰り返す。

2) 測定結果及び考察

図 1.1.3.1-13 にパージ時間を変えた時の参照試料の透過曲線、図 1.1.3.1-14 に透過面積に対する WVTR を示す。パージ時間によって水蒸気透過度が一定となる値に違いがあることが分かる。パージが短い測定では予測される値よりもかなり高い値で一定となった。これは、試料からのアウトガス又は内壁・配管から脱離してきた水蒸気量と拡散管によって排出される量が一時的に釣り合ってしまうことによって起こっており、水蒸気透過の定常状態とは異なると考えられる。①②の状態から更に長く測定を続けると値が低下し、徐々に真の値に近づくものと考えられる。また、その後パージを十分にすることによって③の結果は API-MS の測定結果に近づいた。

また、バックグラウンドとして検出された水蒸気が試料からのアウトガスか、若しくはチャンバー内壁や配管から脱離してきた水分かの切り分けを行うために、試料自体からのアウトガスを無視することができる AL-PET で同様の測定を行った結果を図 1.1.3.1-15 に示す。試料からのアウトガスがない場合においても、同様の傾向が見られた。よって、パージ不足により水蒸気透過度が増加する原因はチャンバー内に吸着していた水分の脱離であると考えられる。

パージ時間を十分にとる方法はバックグラウンド測定を行う方法よりトータルの測定時間が短くなるが、完全にバックグラウンドの影響を排除することは難しく真の値が得られているか判断が難しい。また、必要なパージ時間は試料や装置の状態によっても異なるため、具体的な数値を示すことは難しい。よって、WVTR が小さい範囲においてこのパージ時間を十分にとることで真の値に近づくが、バックグラウンドを差し引かないため誤差が含まれていることに留意する必要がある。

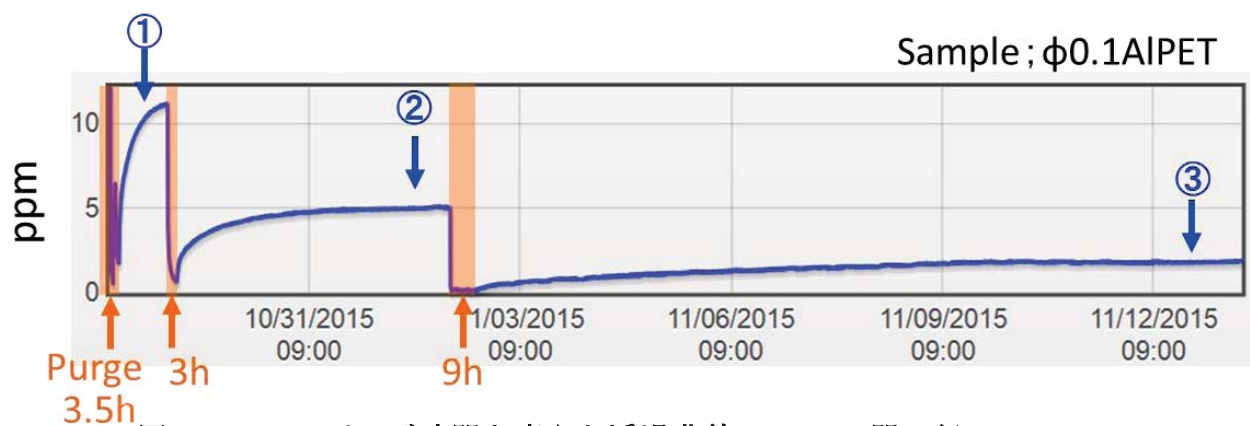


図 1.1.3.1-13 パージ時間を変えた透過曲線(AL-PET;開口径 0.1 mm)

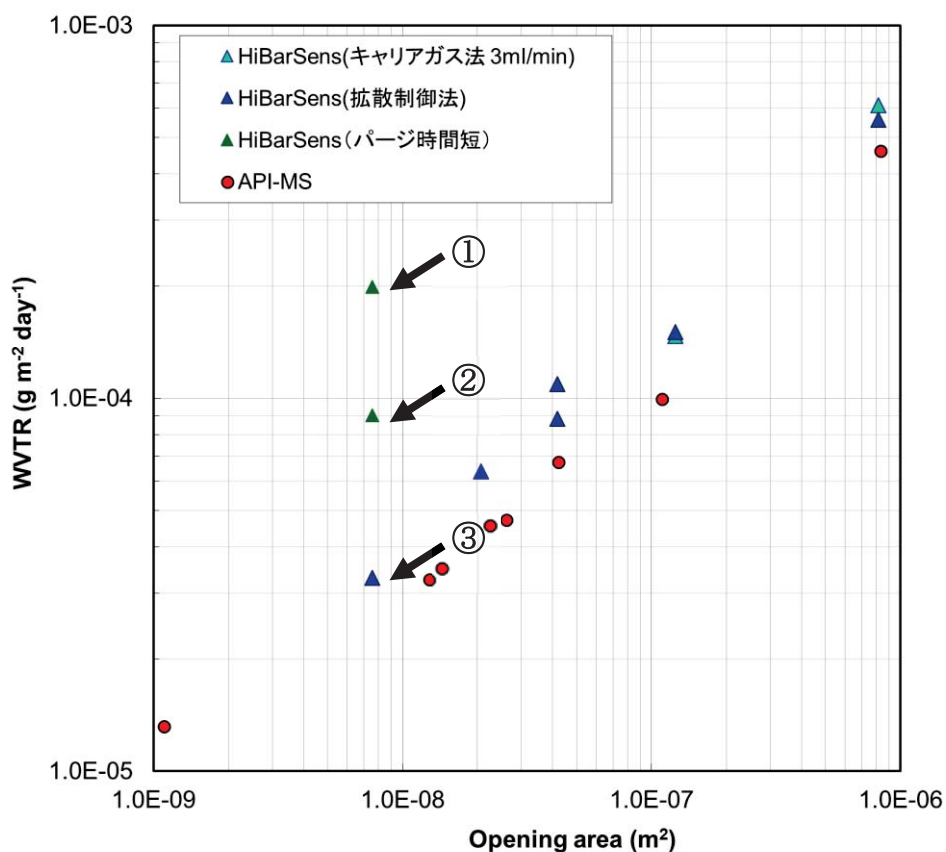


図 1.1.3.1-14 開口面積に対する WVTR

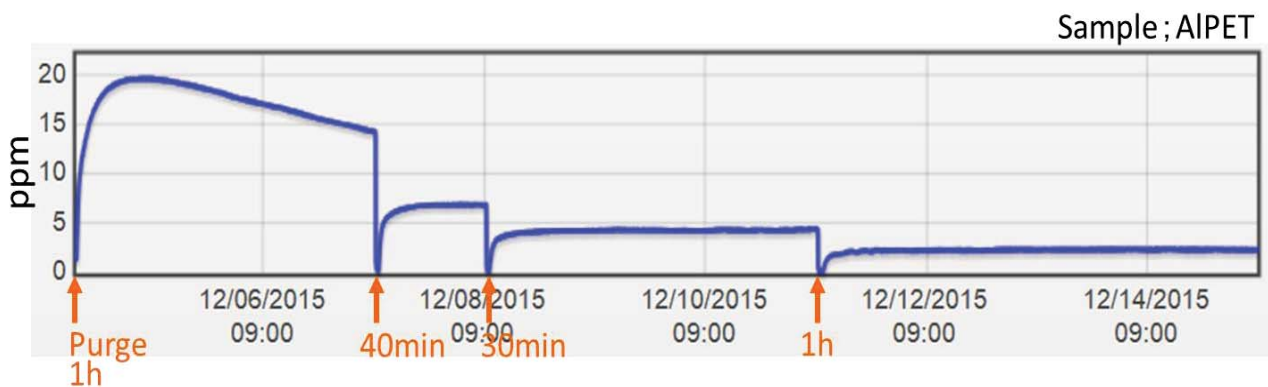


図 1.1.3.1-15 パージ時間を変えた透過曲線(AL-PET)

1.1.3.1.6.4 水蒸気透過評価実験まとめ

水蒸気透過度測定装置である HiBarSens と API-MS での測定結果を比較したところ、WVTR が 10⁻⁴ g/m²/day 前半以下のハイバリアの範囲で HiBarSens の値が若干高くなった。そこで、バックグラウンドを測定し定常状態での検出値から差し引く方法で WVTR

を算出したところ、API-MS の値とほぼ一致した。よって、バックグラウンド測定にて試料の透過以外の水蒸気発生要因（試料のアウトガス、チャンバー内壁・配管に吸着していた水蒸気の脱離）を切り分けることが重要であることが分かった。また、アウトガスが発生しない試料による検証により、透過以外の水蒸気発生要因は、チャンバー内壁や配管に吸着していた水蒸気が脱離してきたものであることが明らかになった。

1.1.3.1.7 封止性能評価のための酸素透過率及び水分透過性能評価技術の構築まとめ

本項では下記の通り、成果を得た。

1. 室温で装置検出下限付近またはそれ以下の OTR である試料に対して、高温測定からの外挿で OTR を推定出来ることを示した。
2. 有機太陽電池素子作製に用いるバリアフィルムについて酸素透過度評価における課題を抽出した。水蒸気バリア性がそれほど高くない（WVTR で 10^{-2} g/m²/day レベル）のバリアフィルムであっても OTR は装置検出下限付近またはそれ以下であった。これらのフィルムの測定を可能にするため、上記高温測定からの外挿が有効であると考えられる。
3. 水蒸気透過度測定装置 HiBarSens と API-MS との測定結果比較を実施したところ、ハイバリアの領域で HiBarSens は高い WVTR 値が出る傾向が見られた。その要因として、チャンバー内壁や配管から脱離してきた水蒸気が WVTR 値に加算されていることが考えられる。これらの水蒸気が試料を透過した水蒸気と区別できるような評価プロセスを検討する必要がある。

参考文献

- [1] G. Rossi and M. Nulman, "Effect of local flaws in polymeric permeation reducing barriers", J. Appl. Phys. 74, 5471 (1993)

1.1.3.2 封止性能が基準素子の信頼性に与える影響の評価

フレキシブル太陽電池素子において、フレキシブル基板の透過による外部から水分や酸素の侵入は大きな劣化要因の一つとなりうる。これは太陽電池セルを高湿下、又は酸素存在下に置いた際に劣化が加速することからも明らかである。本項ではバルクヘテロ接合太陽電池に対する水分、酸素の影響について検討した。まずは、基準セル2種類（B1及びB5）について水分、酸素による素子寿命への影響を検討するため経時劣化試験を実施した（1.1.3.2.1項）。次に、フレキシブル素子に対して同様に検討した（1.1.3.2.2項）。

1.1.3.2.1 基準セルでの酸素・水分による影響評価

BHJ 基準セル2種類（B1及びB5）の酸素及び水分による影響を調査するために小型複合劣化加速装置を用いて、短絡電流密度（ J_{sc} ）、開放電圧（ V_{oc} ）、曲線因子（FF）及び変換効率（PCE）の経時変化を測定した。経時劣化試験を行ったセルの基板仕様及び基板ジオメトリを表1.1.3.2.1-1及び図1.1.3.2.1-1に示す。

表 1.1.3.2.1-1 経時劣化試験実施セルの基板仕様

項目	仕様
ITO 基板	テクノプリント製 $10\Omega/\text{cm}^2$ ，基材ガラス：無アルカリ 基板サイズ $42\text{mm}(\text{W})\times 42\text{mm}(\text{D})\times 0.7\text{mm}(\text{T})$
発電部寸法	$7\text{mm}\times 7\text{mm}$ 、1 基板に発電セル 4 個

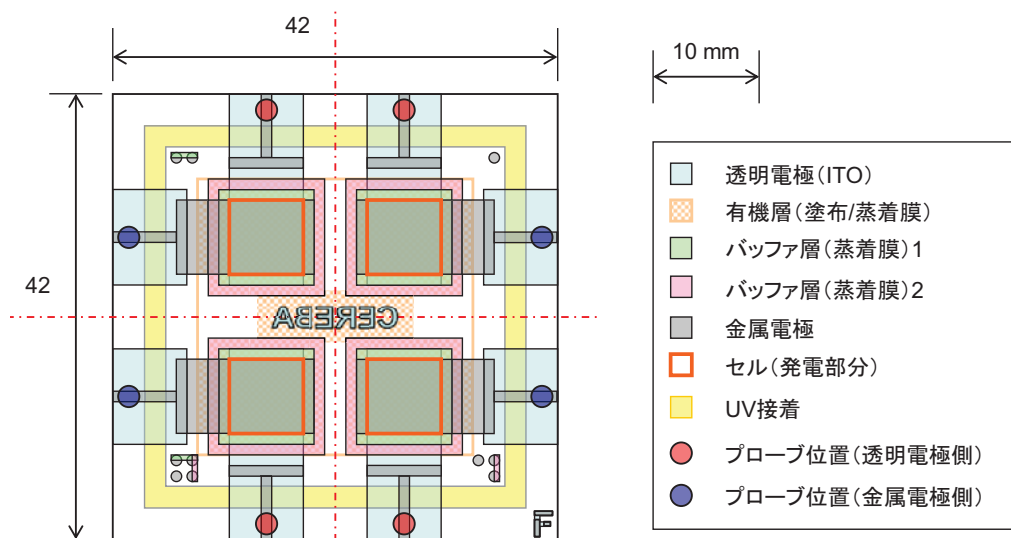


図 1.1.3.2.1-1 評価基板ジオメトリ

1.3.2.2.1.1 基準セル B1 における酸素・水分の影響

基準セル B1 における酸素あるいは水分（湿度）雰囲気での単独劣化試験、及び各雰囲気において 1sun 光を当てた複合劣化試験を行い、劣化後のセル状態の観察を行った。基準セル B1 の層構成を図 1.1.3.2.1-2 に示す。

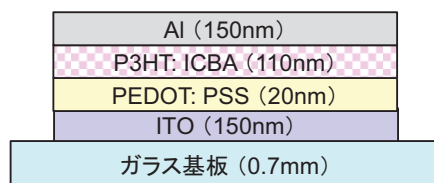


図 1.1.3.2.1-2 基準セル B1 の層構成 ※酸素や水分に曝露させる為、封止なし。

(a) 酸素 20%の単独劣化

基準セル B1 における酸素の影響を見る目的で、表 1.1.3.2.1-2 に示す測定条件にて試験を行った。その際、測定光 (AM1.5G) によって劣化が促進される恐れがある為、2枚のセルのうち一方は測定開始時と終了時の 2 回のみ測定し、この 2 回の測定時以外は小型複合劣化装置チャンバーの窓を遮光する処置を行った。もう一方のセルはインターバル測定を行い、それぞれの差異を確認した。また、インターバル測定間（待機時）の回路状態を開放にしたものと短絡にしたものそれぞれで劣化挙動が異なるか併せて調査した。その結果を図 1.1.3.2.1-3 及び図 1.1.3.2.1-4 に示す。

表 1.1.3.2.1-2 基準セル B1 酸素 20%単独劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50°C (ソーラーシミュレーター消灯時の基板表面温度)
酸素濃度	20.0% (窒素と圧縮空気のガスラインで濃度調整)
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-0.1~1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	504 時間
測定間隔	<セル No.1> 3 時間/回 (0~24 時間), 24 時間/回 (24~504 時間) <セル No.2> 0 時間 (初期) と 504 時間 (最終) の 2 回測定のみ ※上記測定時以外は測定光の影響を受けないようにチャンバーの窓を遮光した。
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放 / 短絡 (各半数) (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

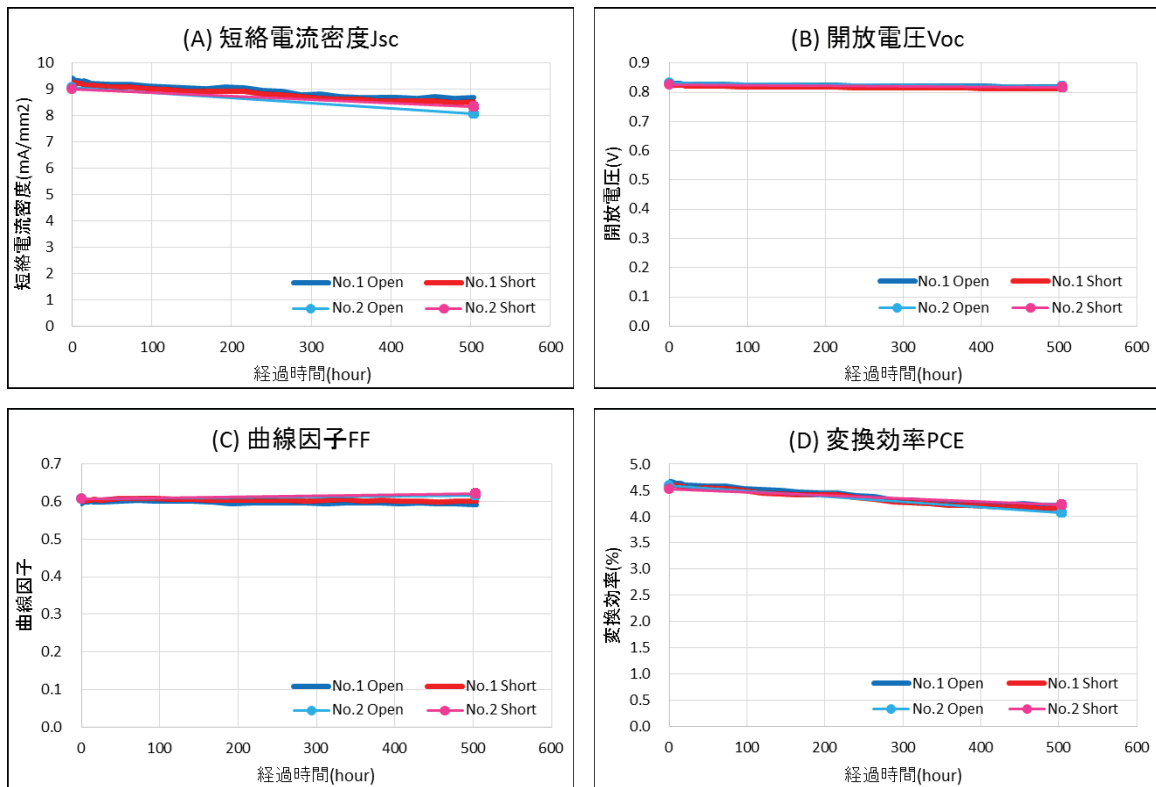


図 1.1.3.2.1-3 基準セル B1 酸素 20%単独劣化試験の各種特性の経時変化（絶対値）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

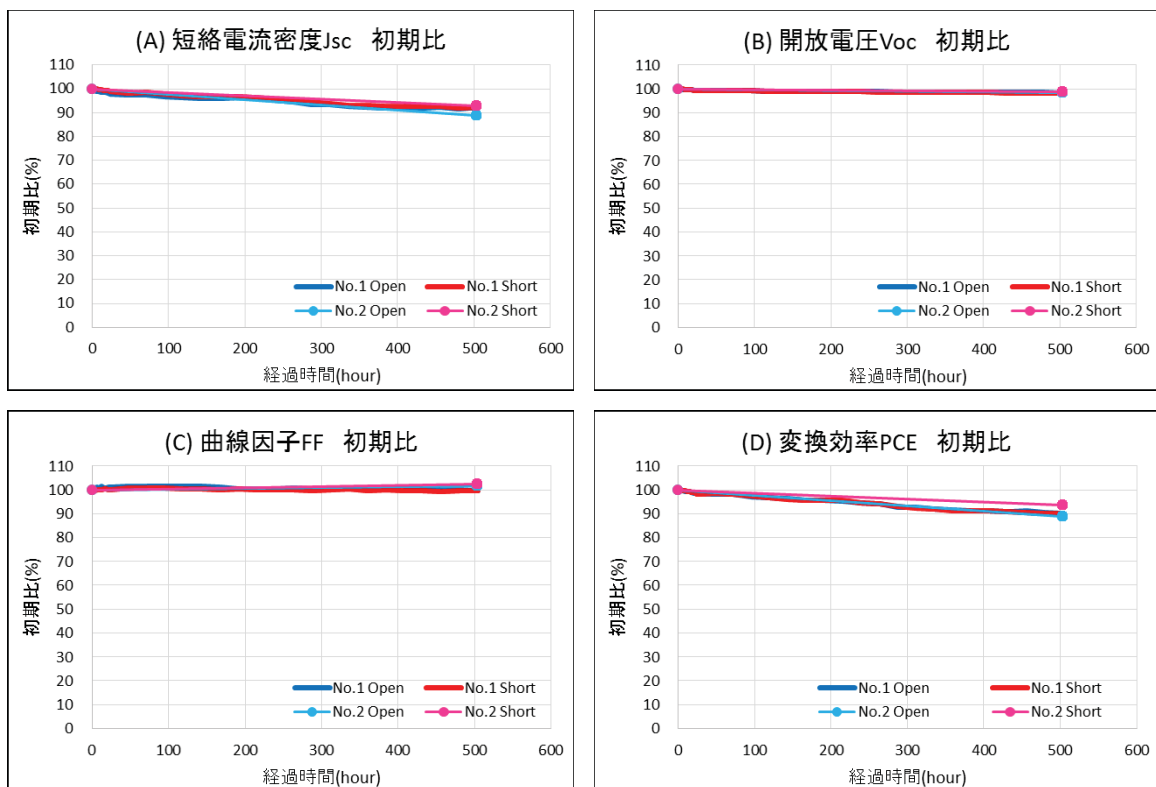


図 1.1.3.2.1-4 基準セル B1 酸素 20%単独劣化試験の各種特性の経時変化（初期比）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B1 の酸素 20%単独劣化試験では、変換効率が 500 時間で約 10%劣化した。この劣化は短絡電流密度 (J_{sc}) の劣化が主要因となっており、開放電圧 (V_{oc}) や曲線因子 (FF) は 500 時間経ってもほとんど変化していなかった。

また、測定光については、インターバル測定したサンプル (No.1) と、初期及び終了時の 2 回のみ測定したサンプル (No.2) で有意差が認められなかったことから、今回設定した測定条件では劣化に影響が無いと考えられる。

さらに、待機時の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動の差異も当該環境下では見られなかった。

(b) 酸素 20%+1sun 光連続照射の複合劣化

酸素 20%と 1sun 光の複合因子による劣化挙動を把握する目的で、表 1.1.3.2.1-3 に示す測定条件にて複合劣化試験を行い、A 項記載の酸素 20%単独劣化試験及び C 項記載 (後述) の 1sun 単独劣化試験結果と比較した。また、測定間 (待機時) の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動の変化も併せて調査した。試験における各種特性の経時変化を図 1.1.3.2.1-5 及び図 1.1.3.2.1-6 に示す。

表 1.1.3.2.1-3 基準セル B1 酸素 20%+1sun 光連続照射複合劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃ (1sun 光照射時の基板表面温度)
酸素濃度	20.0% (窒素と圧縮空気のガスラインで濃度調整)
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0～1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	108 時間
測定間隔	3 時間/回 (0～24 時間), 12 時間/回 (24～108 時間)
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放 / 短絡 (各半数) (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

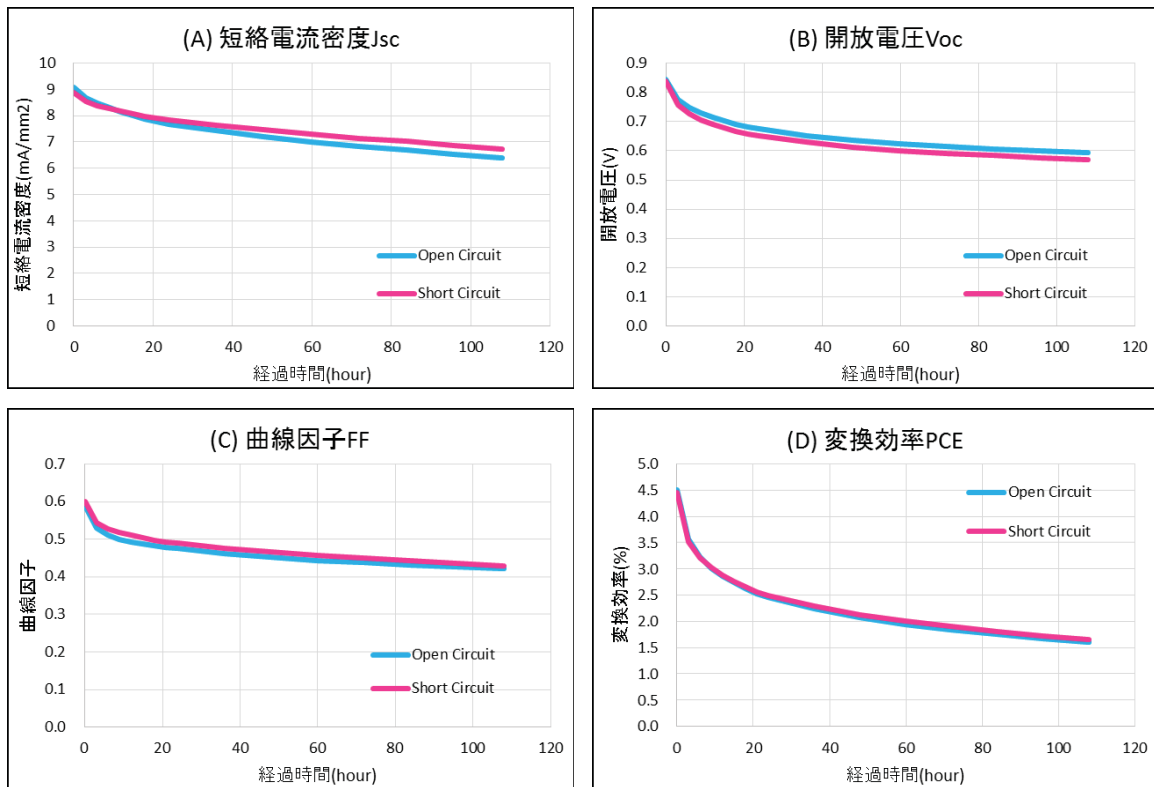


図 1.1.3.2.1-5 基準セル B1 酸素 20%+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化(絶対値)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

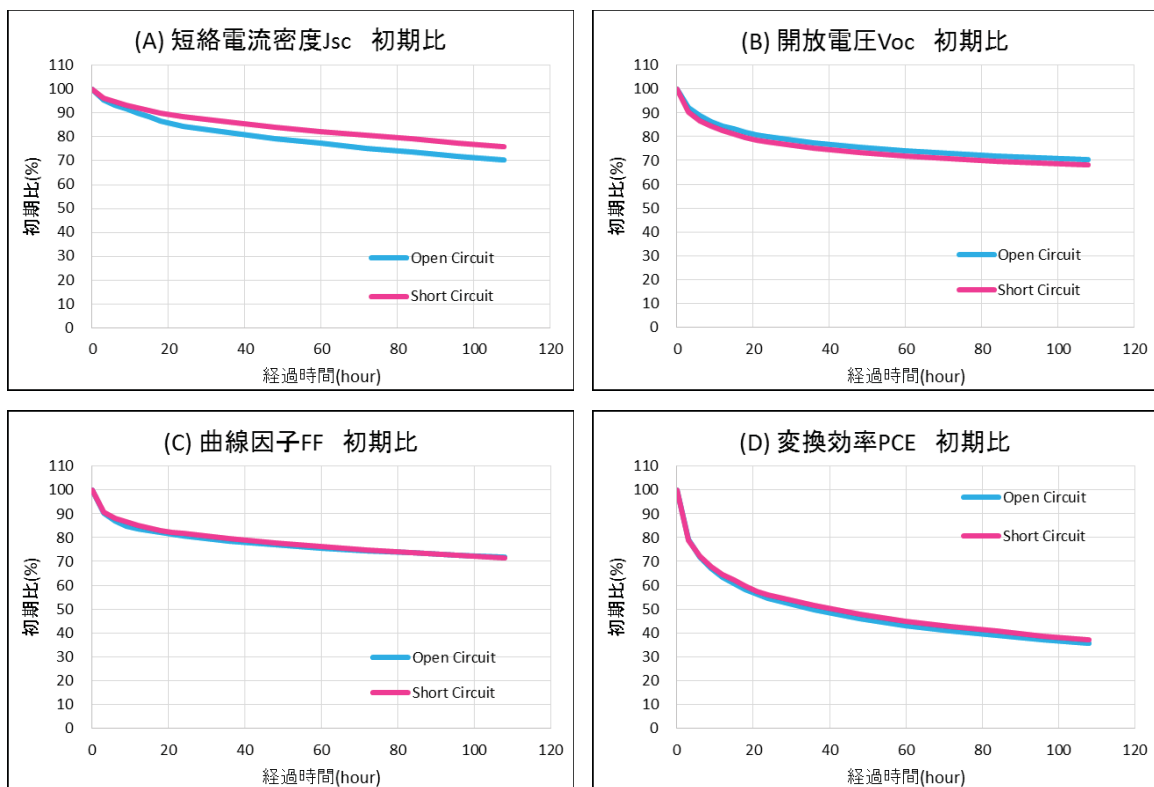


図 1.1.3.2.1-6 基準セル B1 酸素 20%+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化(初期比)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B1 の酸素 20%+1sun 複合劣化試験では、変換効率が約 40 時間で半減する結果となった。この劣化は短絡電流密度 (J_{sc}) の劣化が主要因となっており、開放電圧 (V_{oc}) や曲線因子 (FF) は 500 時間経ってもほとんど変化していなかった。

待機時の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動については、変換効率においては差異が見られなかったものの、短絡電流密度 (J_{sc}) では開放の方が、開放電圧 (V_{oc}) は反対に短絡の方が、若干劣化が大きい結果となった。待機時の回路状態の違いによって、キャリアトラップの状態に変化が生じているものと推測される。

(c) 酸素 20%+1sun 光連続照射の複合劣化と各単独劣化試験との比較

酸素 20%と 1sun 光の複合劣化試験結果に対して、酸素 20%単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果との比較を行った。1sun 単独劣化試験については、表 1.1.3.2.1-4 に示す測定条件にて行った。複合要因における相乗効果の有無を検証するため、以下の式 (1.1.3.2.1-1) で計算した値を相乗効果が無い場合の基準値と想定した。比較結果を図 1.1.3.2.1-7 に示す。

$$\text{酸素 20\%+1sun 計算値} = (\text{酸素 20\%単独初期比}) \times (\text{1sun 単独初期比})$$

式 (1.1.3.2.1-1)

※同一経過時間のデータ同士を用いることとする。

表 1.1.3.2.1-4 基準セル B1 1sun 光連続照射単独劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃ (1sun 光照射時の基板表面温度)
セルの封止	有 (酸素及び水分の影響を除外)
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0~1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	72 時間
測定間隔	30 分/回 (0~12 時間), 60 分/回 (12~72 時間)
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放のみ

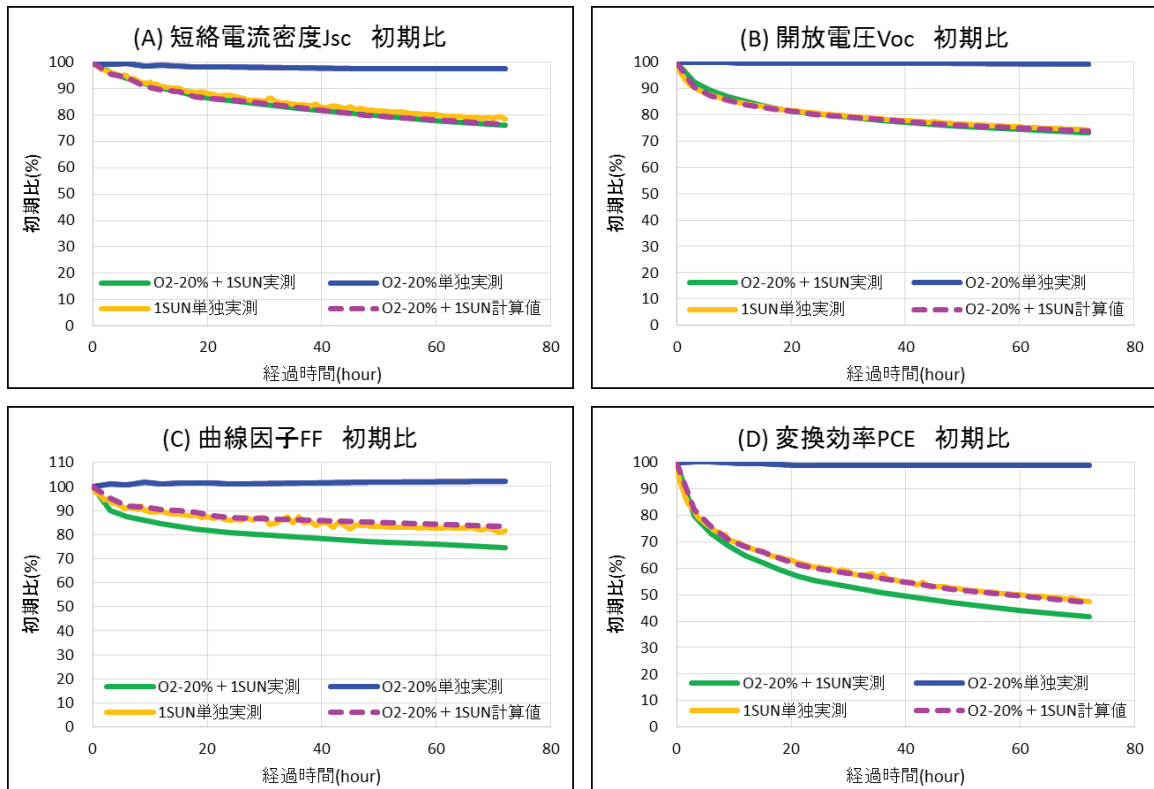


図 1.1.3.2.1-7 基準セル B1 酸素 20% + 1sun 複合劣化試験と各単独劣化試験の比較 (初期比)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

※各条件のデータは開放の測定データを使用。

基準セル B1 の酸素 20%+1sun における劣化カーブは各要素共に、1sun 光の劣化カーブと概ね一致することから、1sun 光の影響が支配的であることが窺える。また、式 (1.1.3.2.1-1) で計算される劣化カーブと実測値の比較においては、短絡電流密度 (J_{sc}) や開放電圧 (V_{oc}) は概ね一致したが、曲線因子 (FF) においては若干実測値の劣化が大きい結果となった。この差分は酸素+光の相乗効果により新たな劣化モードが発現していると推察される。

(d) 基準セル B1 における水分の影響

1) 50℃・50%RH の単独劣化

基準セル B1 における水分（湿度）の影響を見る目的で、表 1.1.3.2.1-5 に示す測定条件にて試験を行った。その際、測定光（AM1.5G）によって劣化が促進される恐れがある為、2 枚のセルのうち一方は測定開始時と終了時の 2 回のみ測定し、この 2 回の測定時以外は小型複合劣化装置チャンバーの窓を遮光する処置を行った。もう一方のセルはインターバル測定を行い、それぞれの差異を確認した。また、測定間（待機時）の回路状態を開放にしたものと短絡にしたものそれぞれで劣化挙動が異なるか併せて調査した。その結果を図 1.1.3.2.1-8 及び図 1.1.3.2.1-9 に示す。

表 1.1.3.2.1-5 基準セル B1 50℃・50%RH 単独劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃（ソーラーシミュレーター消灯時の基板表面温度）
湿度	50.0%RH（鏡面冷却式露点計温度が 36.7℃になるように小型精密調湿発生器を調整）
気体種類	窒素
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-0.1～1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	144 時間
測定間隔	<セル No.1> 3 時間/回（0～24 時間），24 時間/回（24～144 時間） <セル No.2> 0 時間（初期）と 144 時間（最終）の 2 回測定のみ ※上記測定時以外は測定光の影響を受けないようにチャンバーの窓を遮光した。
インターバル測定間（待機時）の回路状態	開放 / 短絡（各半数） （8 サンプル切替リレーボックスにて設定）

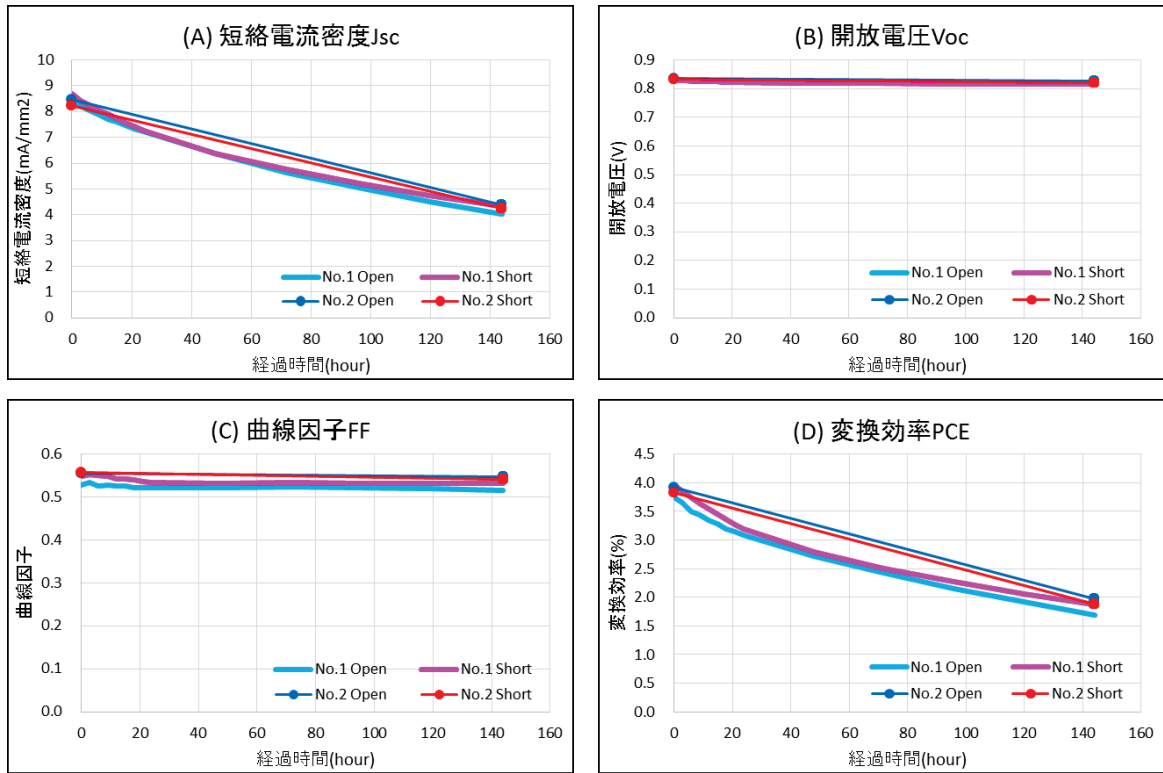


図 1.1.3.2.1-8 基準セル B1 50°C・50%RH 単独劣化試験の各種特性の経時変化（絶対値）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

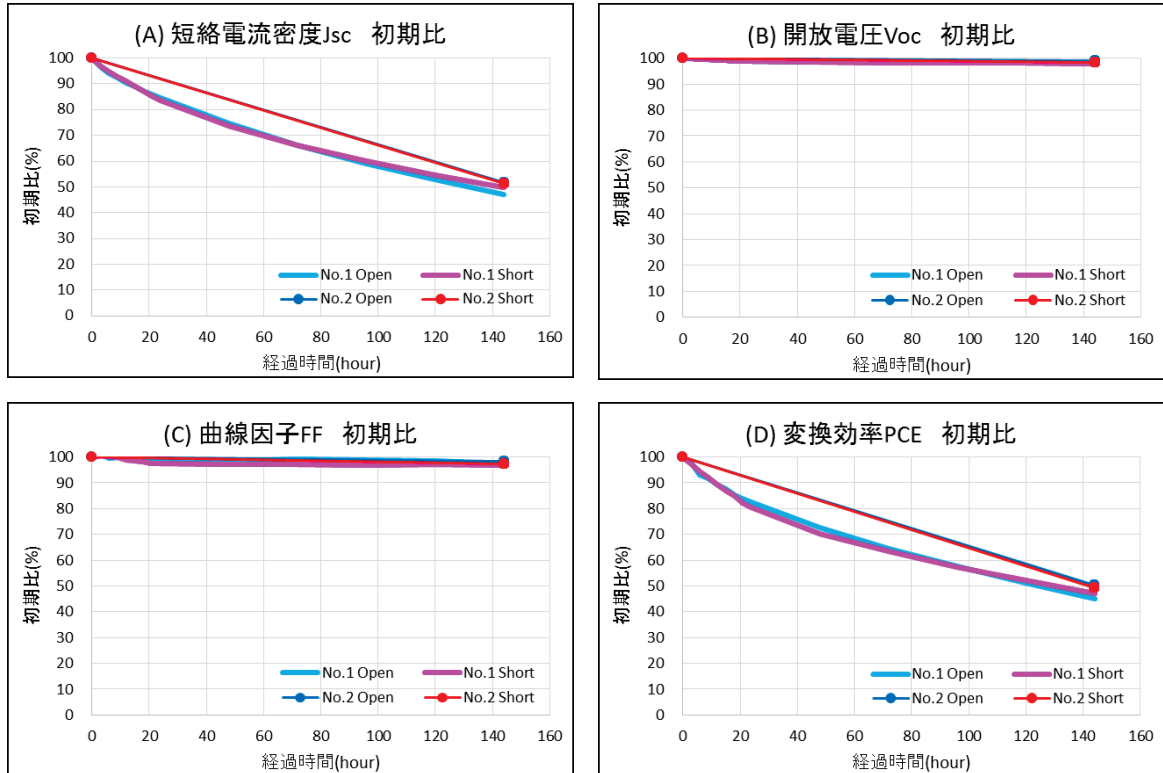


図 1.1.3.2.1-9 基準セル B1 50°C・50%RH 単独劣化試験の各種特性の経時変化（初期比）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B1 の 50℃・50%単独劣化試験では、変換効率が 144 時間で約 50%劣化（半減）した。この劣化は短絡電流密度 (J_{sc}) の劣化が主要因となっており、開放電圧 (V_{oc}) や曲線因子 (FF) は 144 時間経ってもほとんど変化していなかった。

また、各インターバル測定時に照射されるソーラーシミュレーターの光 (AM1.5G) による劣化の影響については、各インターバルで測定したサンプル (No.1 サンプル) と、初期及び終了時の 2 回のみ測定したサンプル (No.2 サンプル) で有意差が無かった。このことから、今回設定した測定条件では測定光の影響がほとんど無いことが判明した。

そして、待機時の回路状態（開放と短絡）の違いによる劣化挙動の差異も当該環境下では見られなかった。

測定終了後のサンプルに変化が見られたため顕微鏡観察を行った。その写真を図 1.1.3.2.1-10 に示す。

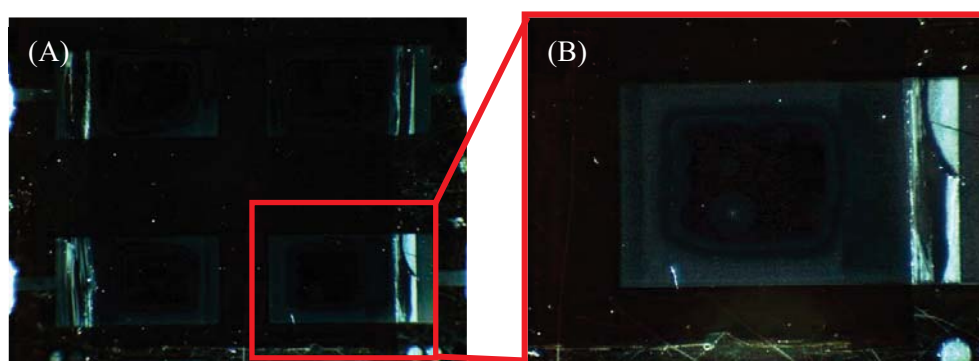


図 1.1.3.2.1-10 基準セル B1 50℃・50%RH 単独劣化試験後（144 時間）のセル顕微鏡観察
(A)：セル基板全体（成膜面から撮影）
(B)：(A)の□部分拡大

発電領域の周囲部は白濁しており、中央部にも円状の白濁部分が数か所存在した。白濁部分における発電への影響を調べるため、レーザー光分布評価装置 (LBIC) で量子効率の分布測定を行った。その結果を図 1.1.3.2.1-11 に示す。なお、LBIC は 488nm の単色光レーザーを用いた。

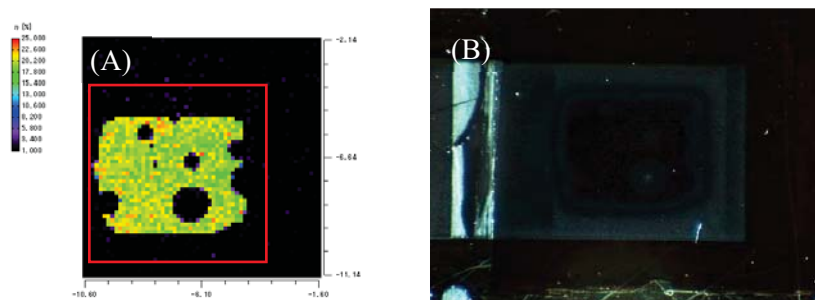


図 1.1.3.2.1-11 基準セル B1 50°C・50%RH 単独劣化試験後セルの LBIC 測定結果 (488nm 単色光レーザーで測定)

(A) : LBIC 測定での量子効率分布 (□は元の発電領域)

(B) : 測定したセル(A)の写真 ((A)と対比させる為、画像を左右反転)

LBIC 測定で量子効率が見られなかったことから (図 1.1.3.2.1-11(A))、周囲の白濁部は水分(湿度)の影響により、発電しなくなったと考えられる。一方、正常部(図 1.1.3.2.1-11(B)における中央の黒い領域)は、LBIC で測定した発電領域分布と形状が概ね一致していた。また、中央部にある円状の白濁部分も発電していなかった。白濁した要因及びメカニズムについては不明であるので、分析で明らかにする必要がある。

2) 50°C・50%RH+1sun 光連続照射の複合劣化

50°C・50%RH と 1sun 光の複合因子による劣化挙動を把握し、先述の 50°C・50%RH 単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果と比較する目的で、表 1.1.3.2.1-6 に示す測定条件にて試験を行った。また、測定間(待機時)の回路状態(開放と短絡)の違いによる劣化挙動の変化も併せて調査した。まず、複合劣化試験結果を図 1.1.3.2.1-12 及び図 1.1.3.2.1-13 に示す。

表 1.1.3.2.1-6 基準セル B1 50°C・50%RH+1sun 光連続照射複合劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50°C (1sun 光照射時の基板表面温度)
湿度	50.0%RH (鏡面冷却式露点計温度が 36.7°Cになるように小型精密調湿発生器を調整)
気体種類	窒素
J-V 特性測定	測定電圧範囲 : -0.1~1.0V ステップ電圧 : 0.01V 遅延時間 : 10ms
トータル試験時間	84 時間
測定間隔	30 分/回 (0~24 時間), 60 分/回 (24~84 時間)
インターバル測定間(待機時)の回路状態	開放 / 短絡 (各半数) (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

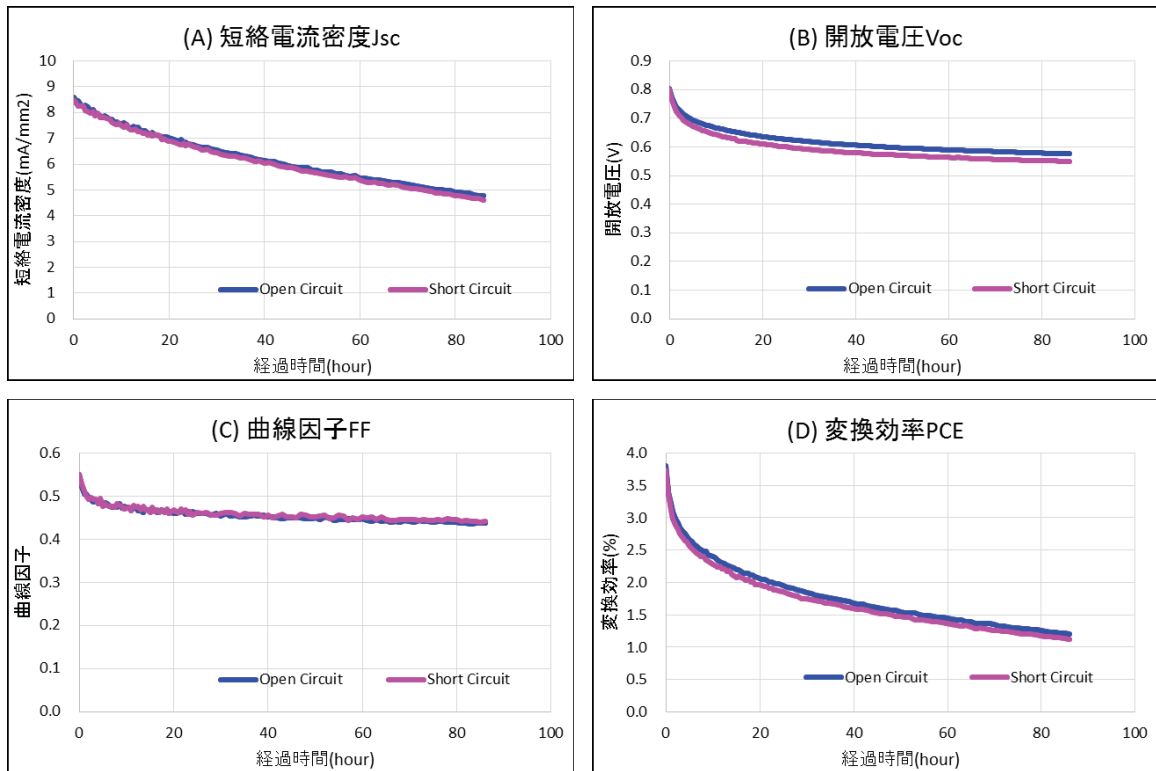


図 1.1.3.2.1-12 基準セル B1 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化 (絶対値), (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

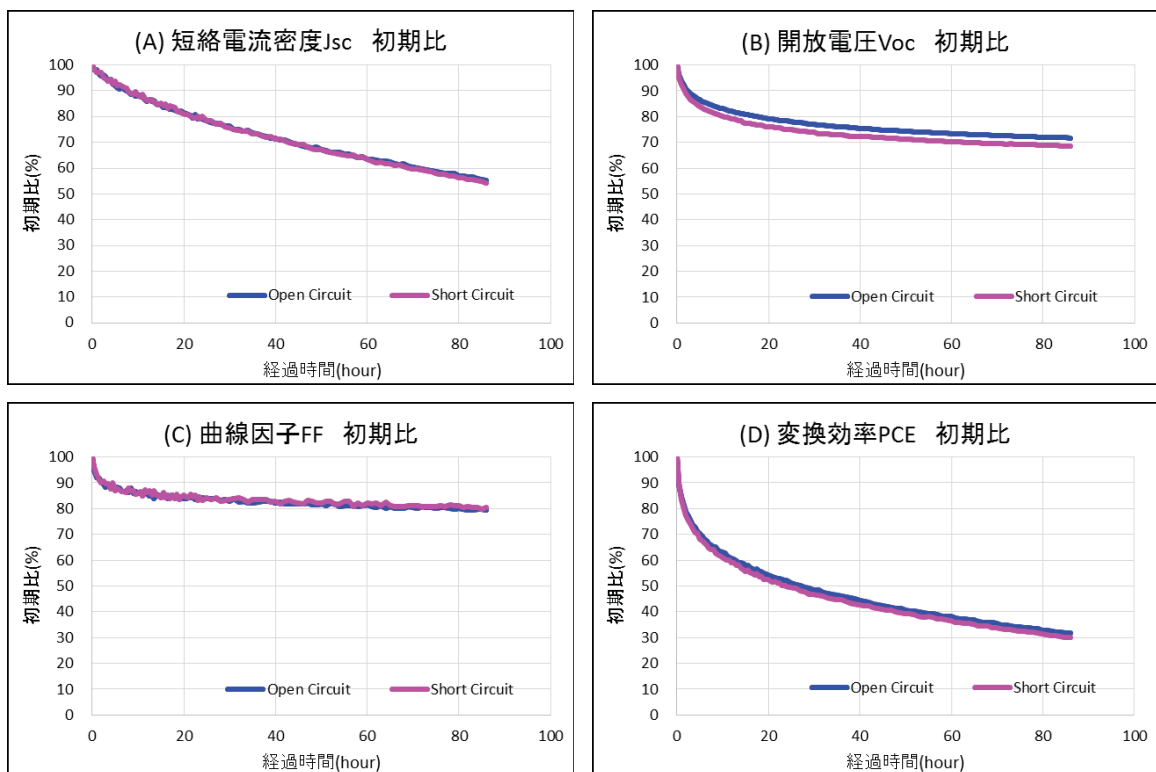


図 1.1.3.2.1-13 基準セル B1 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化 (初期比), (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B1 の 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験では、変換効率が約 24 時間で半減する結果となった。この劣化については、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) 全てに影響しており、特定の要素のみ劣化しているものではなかった。

待機時の回路状態 (開放と短絡) の違いについてはほとんど差異が見られなかった。

3) 50°C・50%RH+1sun 光連続照射の複合劣化と各単独劣化試験との比較

50°C・50%RH と 1sun 光の複合劣化試験結果に対して、先述の 50°C・50%RH 単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果と比較を行った。比較の際、以下の式 (1.1.3.2.1-2) で計算した値と実際の試験結果が合致するかどうか併せて検証した。その結果を図 1.1.3.2.1-14 に示す。

$$50^{\circ}\text{C} \cdot 50\%\text{RH} + 1\text{sun 計算値} = (50^{\circ}\text{C} \cdot 50\%\text{RH 単独初期比}) \times (1\text{sun 単独初期比})$$

式 (1.1.3.2.1-2)

※同一経過時間のデータ同士を用いることとする。

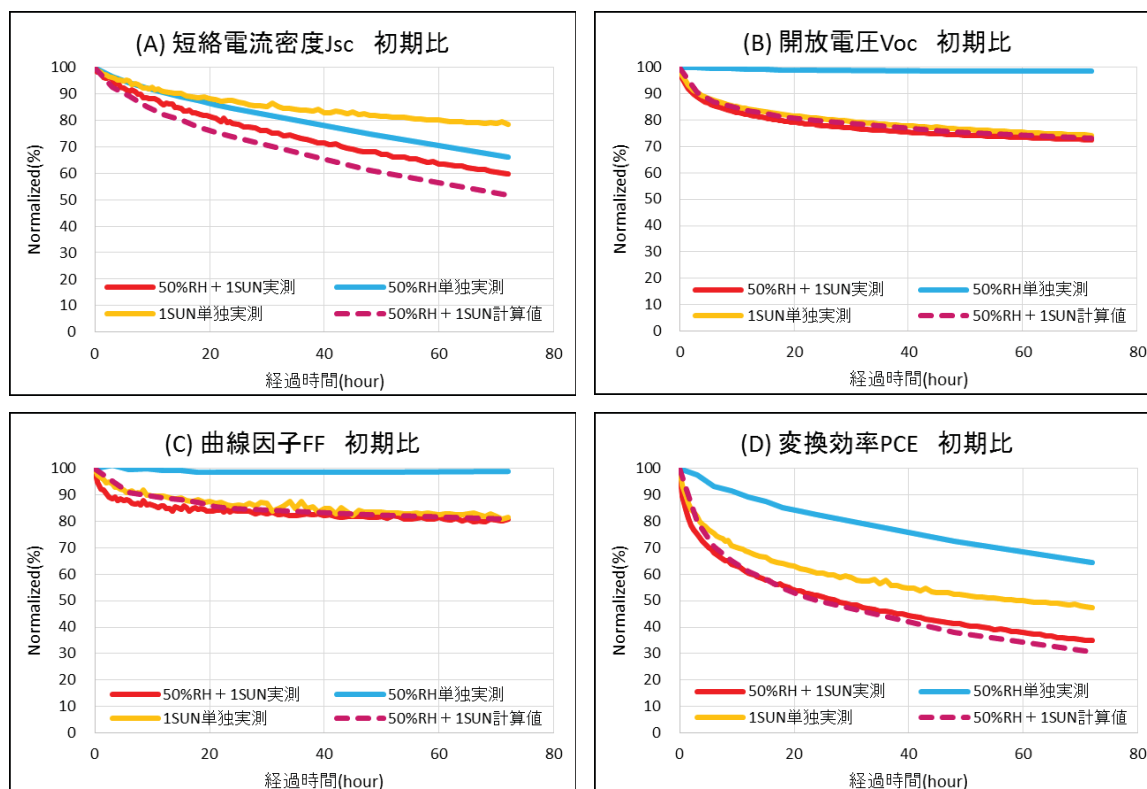


図 1.1.3.2.1-14 基準セル B1 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験と各単独劣化試験の比較 (初期比)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

※各条件のデータは開放の測定データを使用。

基準セル B1 の 50°C・50%RH+1sun における劣化カーブは各要素共に式 (1.1.3.2.1-2) で計算される劣化カーブに概ね一致した結果となった。つまり、50°C・50%RH による劣化と 1sun 光による劣化がそれぞれ独立して起こっており、湿度と光の相乗効果による新たな劣化モードは無いと推測される。

(e) 基準セル B1 における酸素・水分の影響まとめ

基準セル B1 の酸素・水分の影響については、図 1.1.3.2.1-15 に示す通り、光 (1sun) 照射の有無を問わず、酸素より水分による影響の方が大きい結果となった。特に光を照射しない Dark 試験 (酸素または湿度の単独劣化試験) では顕著な差が見られ、酸素ではほとんど劣化しないのに対し、水分 (湿度) は迅速に劣化していく傾向だった。そしてその劣化メカニズムは、先の図 1.1.3.2.1-11 で示した通り発電領域が縮小していくモードであることが判明した。

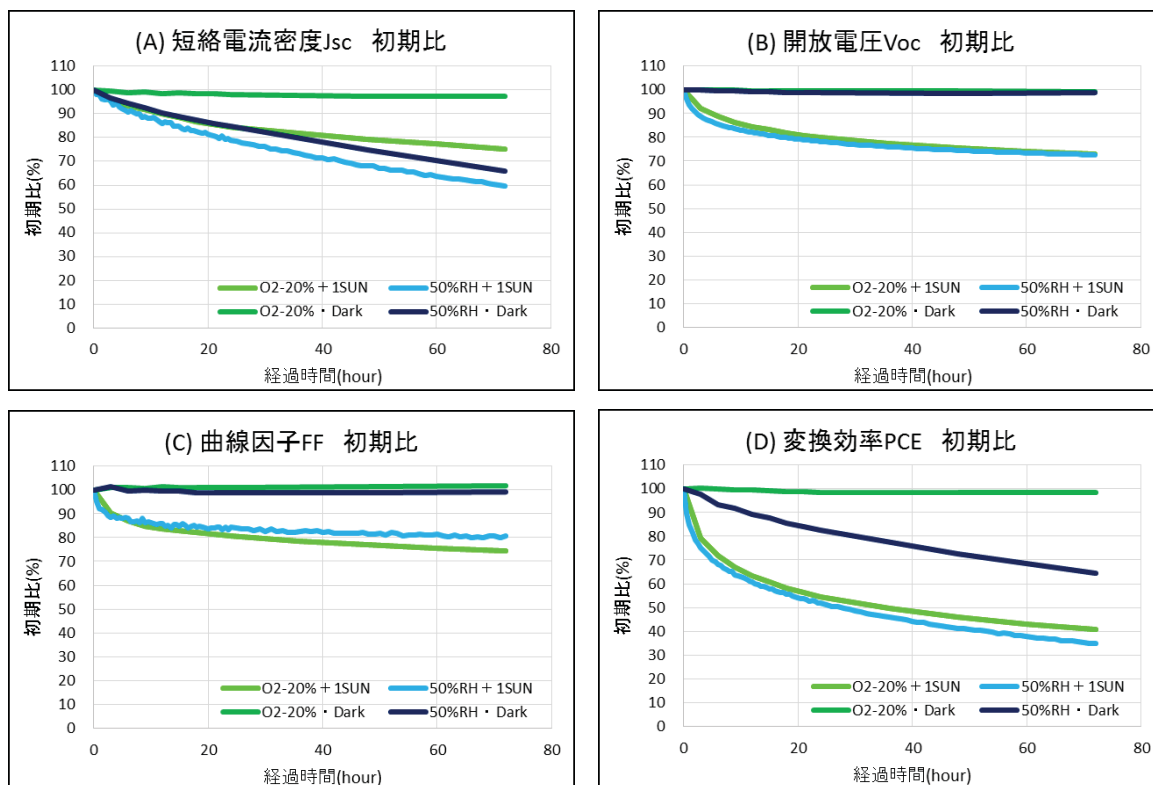


図 1.1.3.2.1-15 基準セル B1 酸素 20%と 50°C・50%RH での比較 (初期比)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

※各条件のデータは開放の測定データを使用。

1.1.3.2.1.2 基準セル B5 における酸素・水分の影響

先述の基準セル B1 と同様に基準セル B5 においても酸素及び水分（湿度）による単独劣化、及びそれらに 1sun 光を当てた複合劣化の試験を行い、劣化後のセル状態の観察を行ったので、以下に報告する。基準セル B5 の層構成を図 1.1.3.2.1-16 に示す。

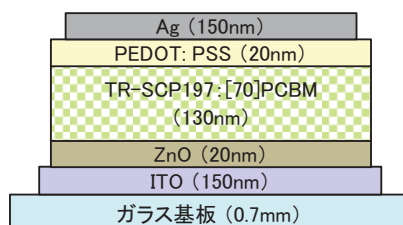


図 1.1.3.2.1-16 基準セル B5 の層構成 ※酸素や水分に曝露させる為、封止なし。

(a) 酸素 20%の単独劣化

基準セル B5 における酸素の影響を見る目的で、表 1.1.3.2.1-7 に示す測定条件にて試験を行った。その際、基準セル B1 測定時と同様に 2 枚のセルのうち一方は測定開始時と終了時の 2 回のみ測定し（この 2 回の測定時以外は小型複合劣化装置チャンバーの窓を遮光して光が当たらないように処置した）、インターバル測定を行ったものとの差異を見た。また、測定間（待機時）の回路状態を開放にしたものと短絡にしたものそれぞれで劣化挙動が異なるか併せて調査した。その結果を図 1.1.3.2.1-17 及び図 1.1.3.2.1-18 に示す。

表 1.1.3.2.1-7 基準セル B5 酸素 20%単独劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃（ソーラーシミュレーター消灯時の基板表面温度）
酸素濃度	20.0%（窒素と圧縮空気のガスラインで濃度調整）
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-0.1～1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	72 時間
測定間隔	<セル No.1> 3 時間/回（0～24 時間）、24 時間/回（24～72 時間） <セル No.2> 0 時間（初期）と 72 時間（最終）の 2 回測定のみ ※上記測定時以外は測定光の影響を受けないようにチャンバーの窓を遮光した。
インターバル測定間（待機時）の回路状態	開放 / 短絡（各半数） （8 サンプル切替リレーボックスにて設定）

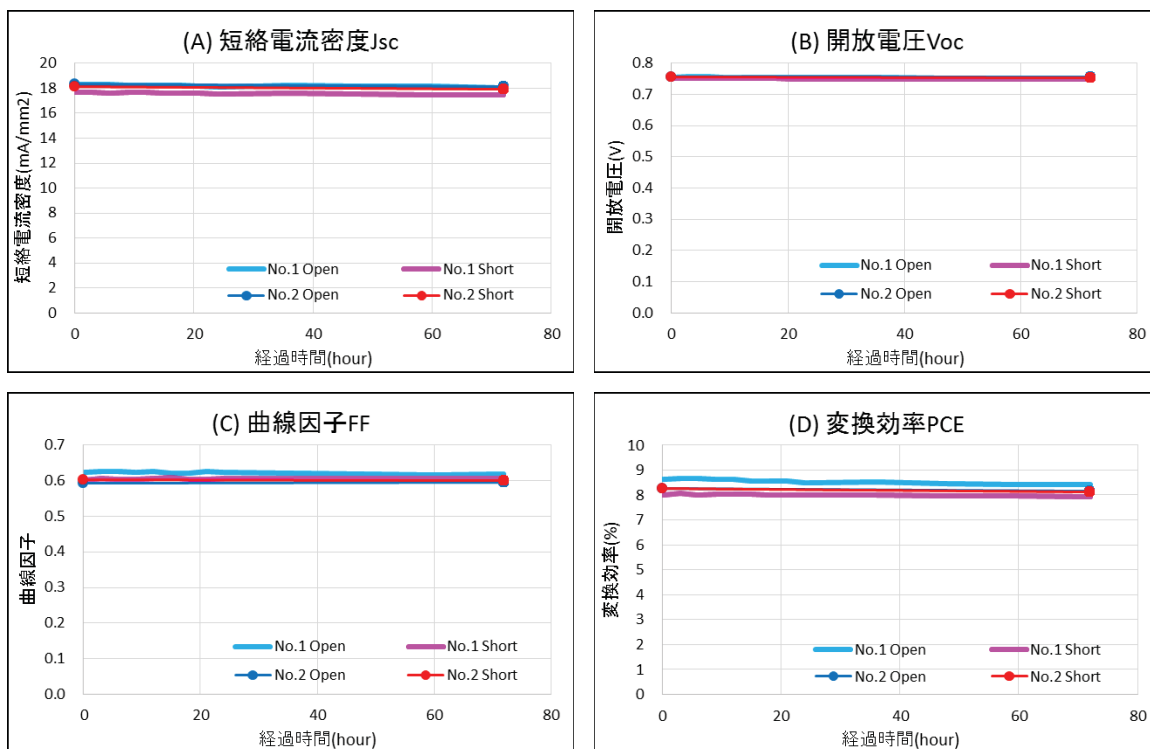


図 1.1.3.2.1-17 基準セル B5 酸素 20%単独劣化試験の各種特性の経時変化（絶対値）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

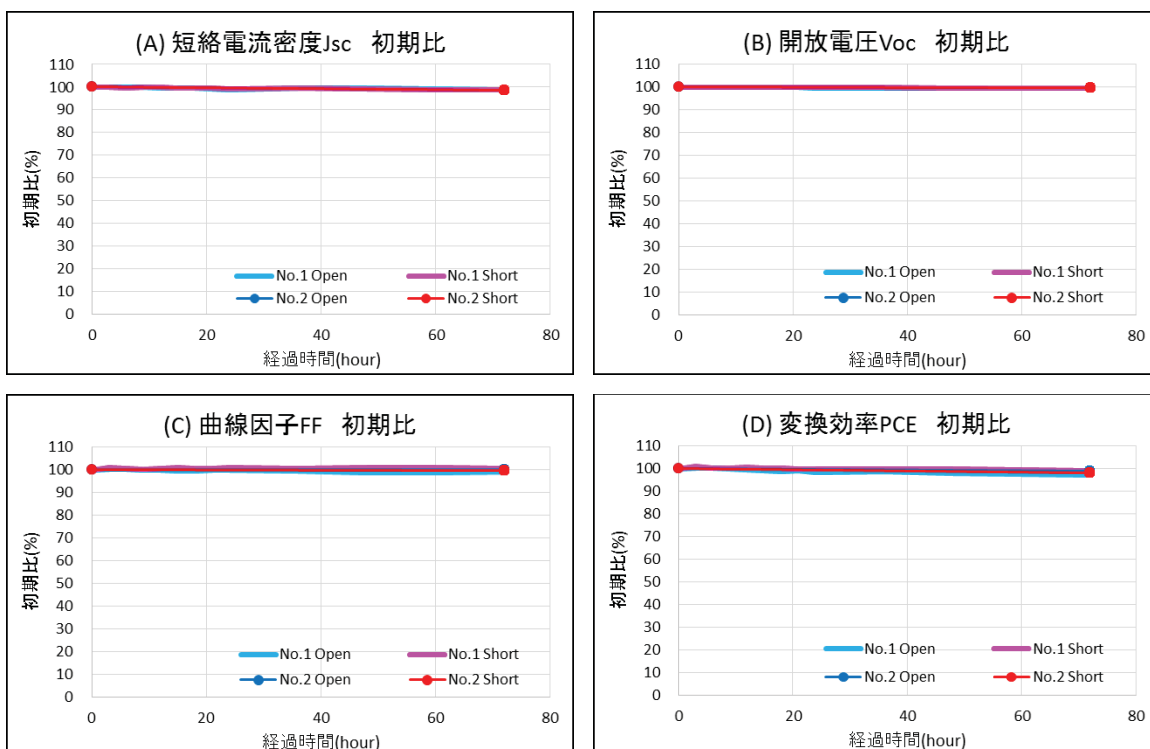


図 1.1.3.2.1-18 基準セル B5 酸素 20%単独劣化試験の各種特性の経時変化（初期比）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B5 の酸素 20%単独劣化試験においては、72 時間ではどのパラメータもほとんど劣化しなかった。

また、各インターバル測定時に照射されるソーラーシミュレーターの光 (AM1.5G) による劣化についても、影響無いことが判明した。

さらに、待機時の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動の差異も当該環境下では見られなかった。

(b) 酸素 20%+1sun 光連続照射の複合劣化

酸素 20%と 1sun 光の複合因子による劣化挙動を把握し、先述の酸素 20%単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果と比較する目的で、表 1.1.3.2.1-8 に示す測定条件にて試験を行った。また、測定間 (待機時) の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動の変化も併せて調査した。まず、複合劣化試験結果を図 1.1.3.2.1-19 及び図 1.1.3.2.1-20 に示す。

表 1.1.3.2.1-8 基準セル B5 酸素 20%+1sun 光連続照射複合劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50°C (1sun 光照射時の基板表面温度)
酸素濃度	20.0% (窒素と圧縮空気のガスラインで濃度調整)
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0~1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	168 時間
測定間隔	30 分/回 (0~24 時間), 60 分/回 (24~168 時間)
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放 / 短絡 (各半数) (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

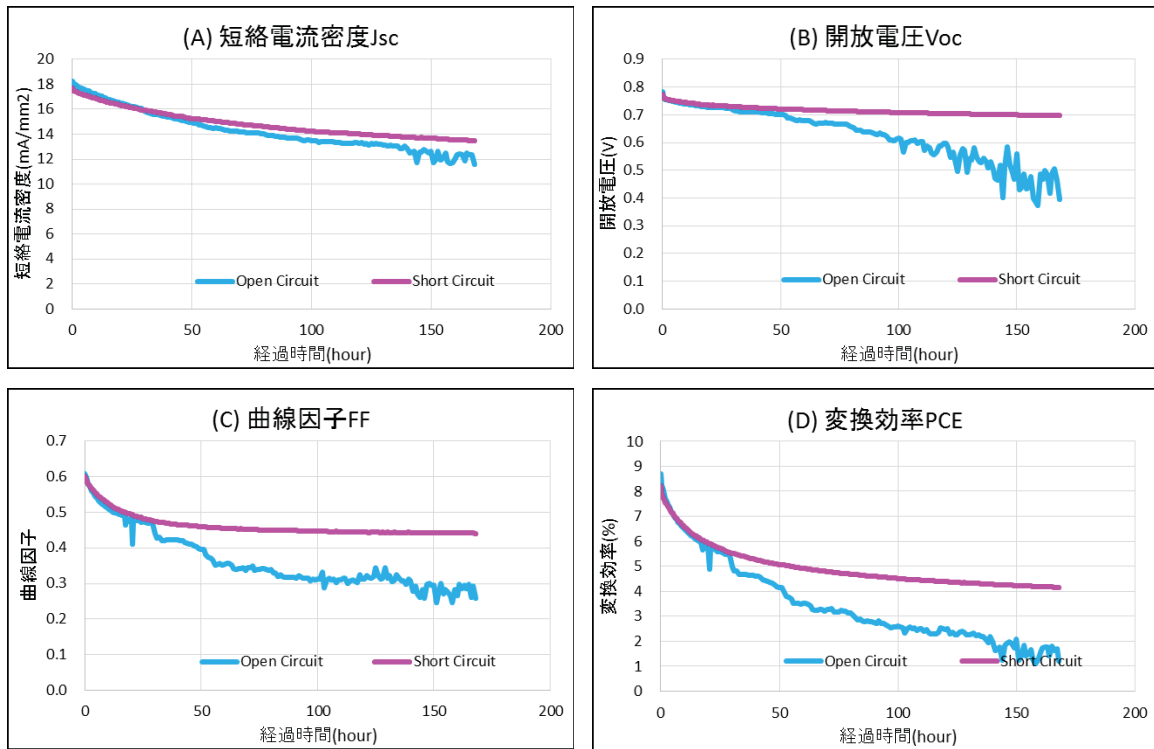


図 1.1.3.2.1-19 基準セル B5 酸素 20%+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化（絶対値）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

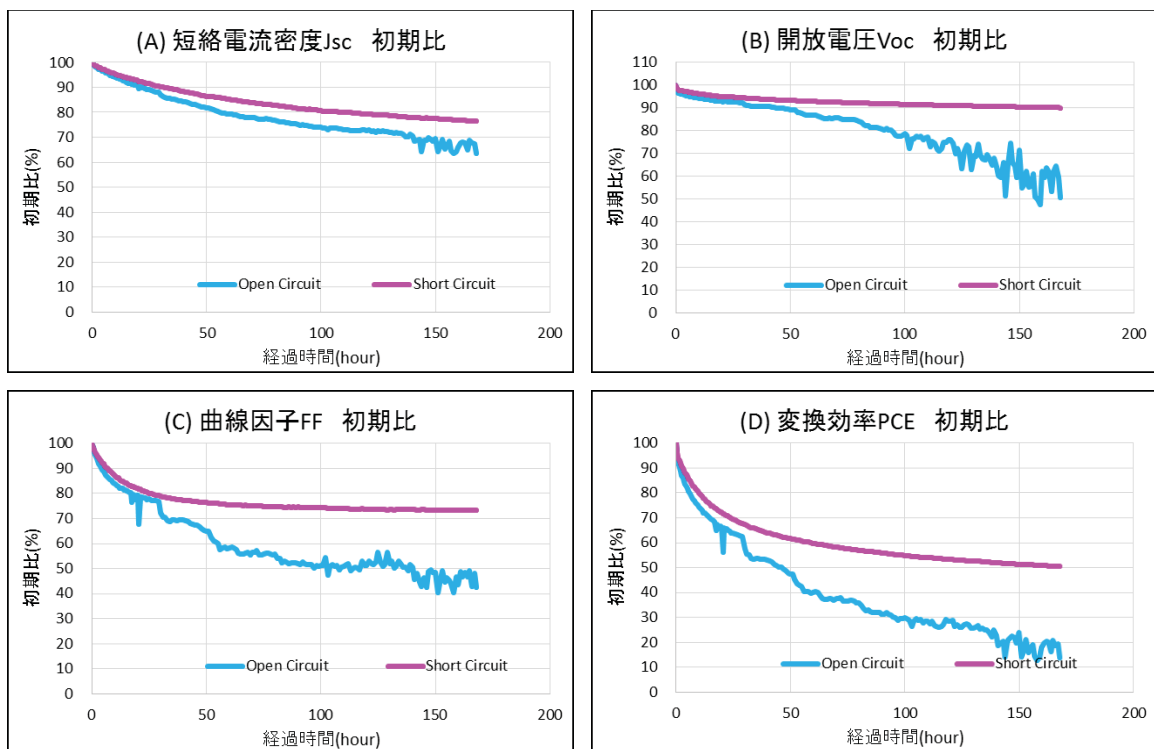


図 1.1.3.2.1-20 基準セル B5 酸素 20%+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化（初期比）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B5 の酸素 20%+1sun 複合劣化試験では、変換効率が約 160 時間で半減した。短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) 全てにおいて劣化が見られたが、特に短絡電流密度 (J_{sc}) と曲線因子 (FF) で顕著であった。

待機時の回路状態（開放と短絡）の違いによる劣化挙動の差異については、開放の方が各種特性の劣化が大きくなる傾向が得られた。また、測定途中から不規則な変動が見られた。測定終了直前の J-V カーブを見ると（図 1.1.3.2.1-21）、負の電圧領域に大きな傾きがあることから、セルが短絡不良を起こしているものと推測される。この原因を探るべく、試験済み基板を顕微鏡観察した。その結果、図 1.1.3.2.1-22 に示すように、開放で測定したセルでは Ag 電極端に析出物が観察された。この析出物の成分や発生のメカニズムは現状不明であるが、セルの短絡不良を引き起こす要因と推測される。

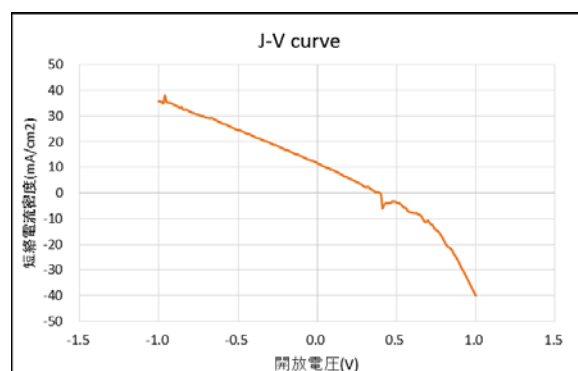


図 1.1.3.2.1-21 基準セル B5 酸素 20%+1sun 複合劣化試験 開放で測定したセルの 168 時間時点（終了間際）の J-V カーブ；負の電圧領域に傾きあり⇒短絡していると推測

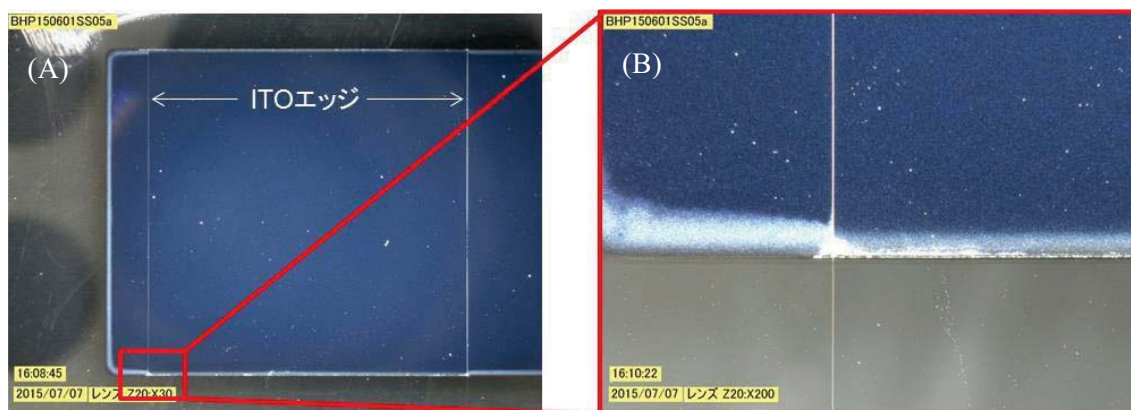


図 1.1.3.2.1-22 基準セル B5 酸素 20%+1sun 複合劣化試験後（168 時間）のセル顕微鏡観察
 (A)：開放測定セル
 (B)：(A)の□部分拡大（析出物あり）

(c) 酸素 20%+1sun 光連続照射の複合劣化と各単独劣化試験との比較

酸素 20%と 1sun 光の複合劣化試験結果に対して、A 項記載の酸素 20%単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果と比較を行った。1sun 単独劣化試験については、表 1.1.3.2.1-9 に示す測定条件にて試験を行った。比較の際、式 (1.1.3.2-1) で計算した値と実際の試験結果が合致するかどうか併せて検証した。その結果を図 1.1.3.2.1-23 及び図 1.1.3.2.1-24 に示す。

表 1.1.3.2.1-9 基準セル B5 1sun 光連続照射単独劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃ (1sun 光照射時の基板表面温度)
セルの封止	有 (酸素及び水分の影響を除外)
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0~1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	305 時間
測定間隔	30 分/回 (0~12 時間), 60 分/回 (12~72 時間)
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放 / 短絡 (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

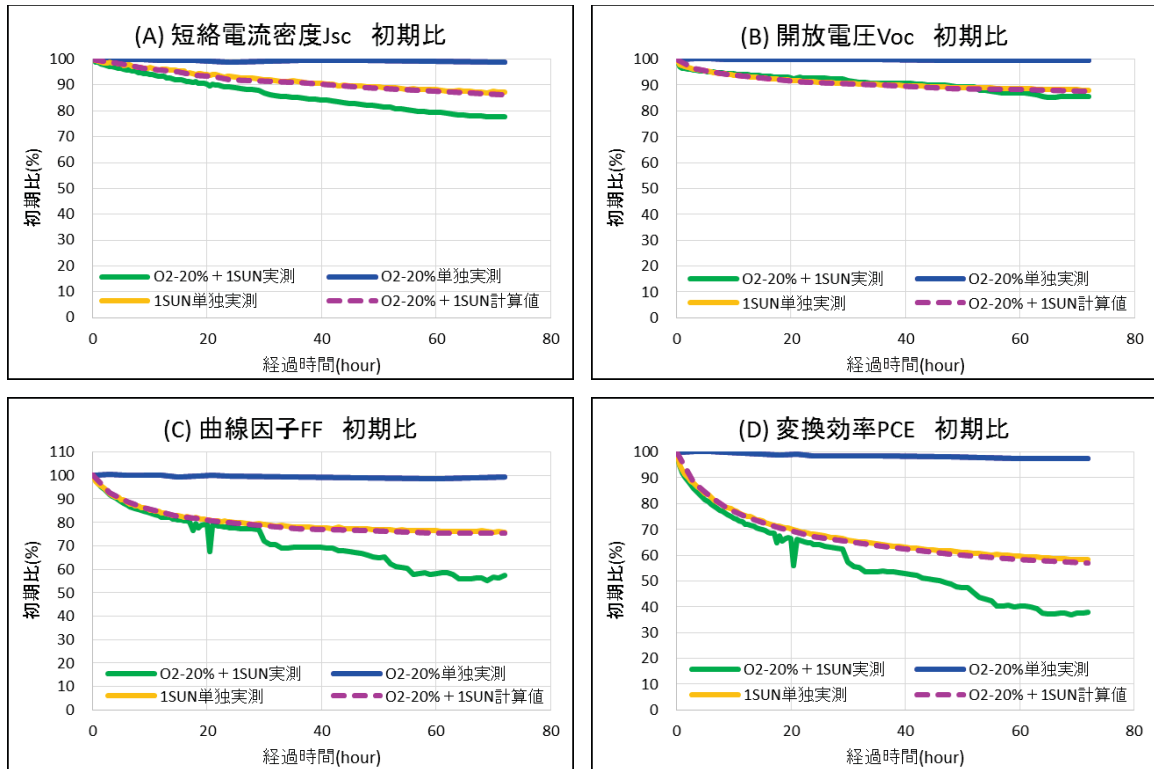


図 1.1.3.2.1-23 基準セル B5 酸素 20% + 1sun 複合劣化試験と各単独劣化試験の比較 (開放・初期比)

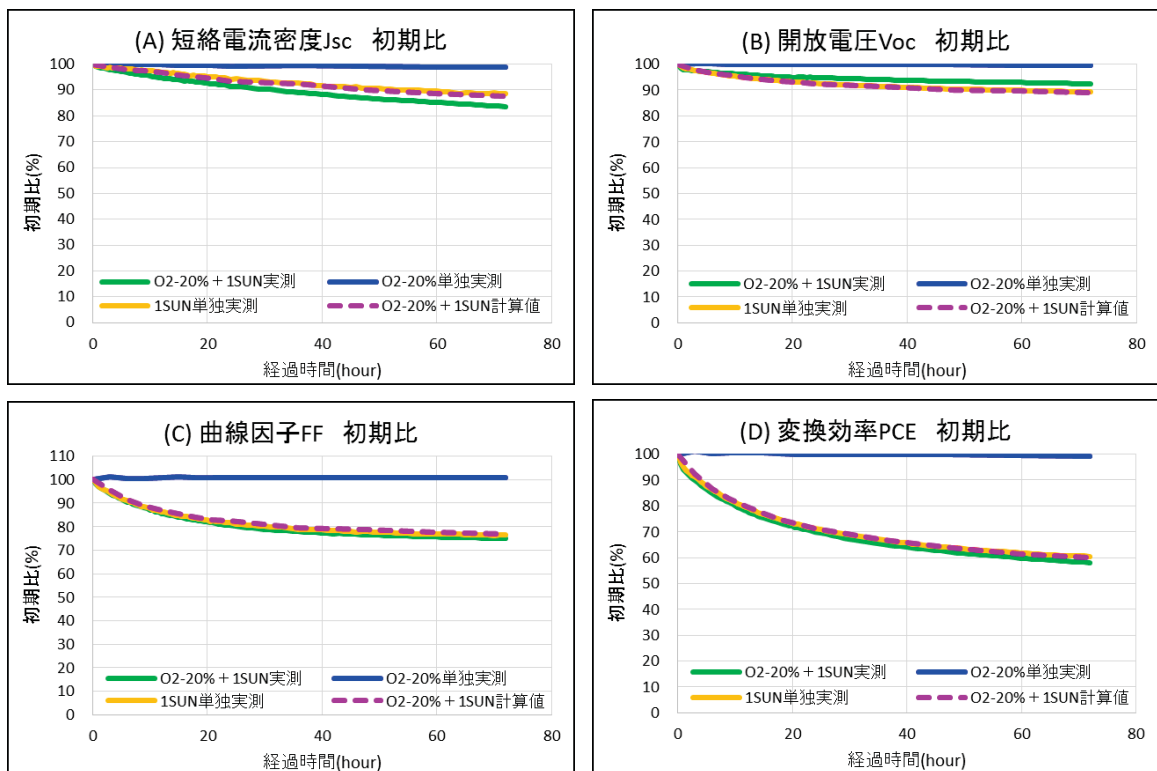


図 1.1.3.2.1-24 基準セル B5 酸素 20% + 1sun 複合劣化試験と各単独劣化試験の比較 (短絡・初期比)

酸素 20%の単独劣化試験においては、72 時間までほとんど劣化せず、一方、1sun 光の単独劣化試験では全特性で劣化が見られたことから、式 (1.1.3.2-1) で計算される酸素 20%+1sun 複合劣化試験カーブは 1sun 光の劣化カーブと概ね一致することになる。

複合劣化試験の実測値は、短絡測定において析出物が発生していない場合、及び開放測定において測定が不安定になる前 (0~30 時間) について各特性で計算値及び 1sun 単独劣化の値と概ね一致した。しかし、開放測定の 30 時間以降では各特性で計算値や 1sun 単独劣化より低い値となったことから、析出物は酸素 20%+1sun 光の相乗効果で発生するものと考えられる。

(d) 水分の影響：50℃・50%RH の単独劣化

基準セル B5 における水分 (湿度) の影響を見る目的で、表 1.1.3.2.1-10 に示す測定条件にて試験を行った。その際、基準セル B1 測定時と同様に (1.1.3.2.3.2 項参照) 2 枚のセルのうち一方は測定開始時と終了時の 2 回のみ測定し (この 2 回の測定時以外は小型複合劣化装置チャンバーの窓を遮光して光が当たらないように処置した)、インターバル測定を行ったものとの差異を見た。また、測定間 (待機時) の回路状態を開放にしたものと短絡にしたものそれぞれで劣化挙動が異なるか併せて調査した。その結果を図 1.1.3.2.1-25 及び図 1.1.3.2.1-26 に示す。

表 1.1.3.2.1-10 基準セル B5 50℃・50%RH 単独劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃ (ソーラーシミュレーター消灯時の基板表面温度)
湿度	50.0%RH (鏡面冷却式露点計温度が 36.7℃になるように小型精密調湿発生器を調整)
気体種類	窒素
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-0.1~1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	72 時間
測定間隔	<セル No.1> 3 時間/回 (0~24 時間), 12 時間/回 (24~72 時間) <セル No.2> 0 時間 (初期) と 72 時間 (最終) の 2 回測定のみ ※上記測定時以外は測定光の影響を受けないようにチャンバーの窓を遮光した。
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放 / 短絡 (各半数) (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

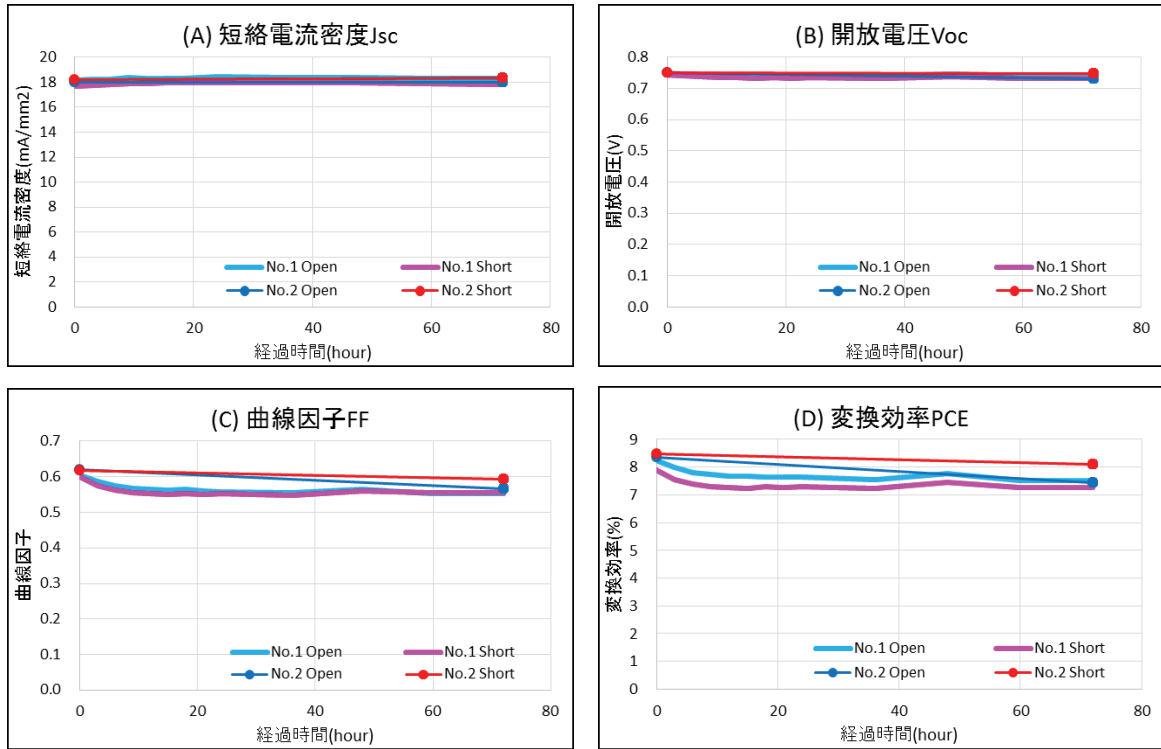


図 1.1.3.2.1-25 基準セル B5 50°C・50%RH 単独劣化試験の各種特性の経時変化（絶対値）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

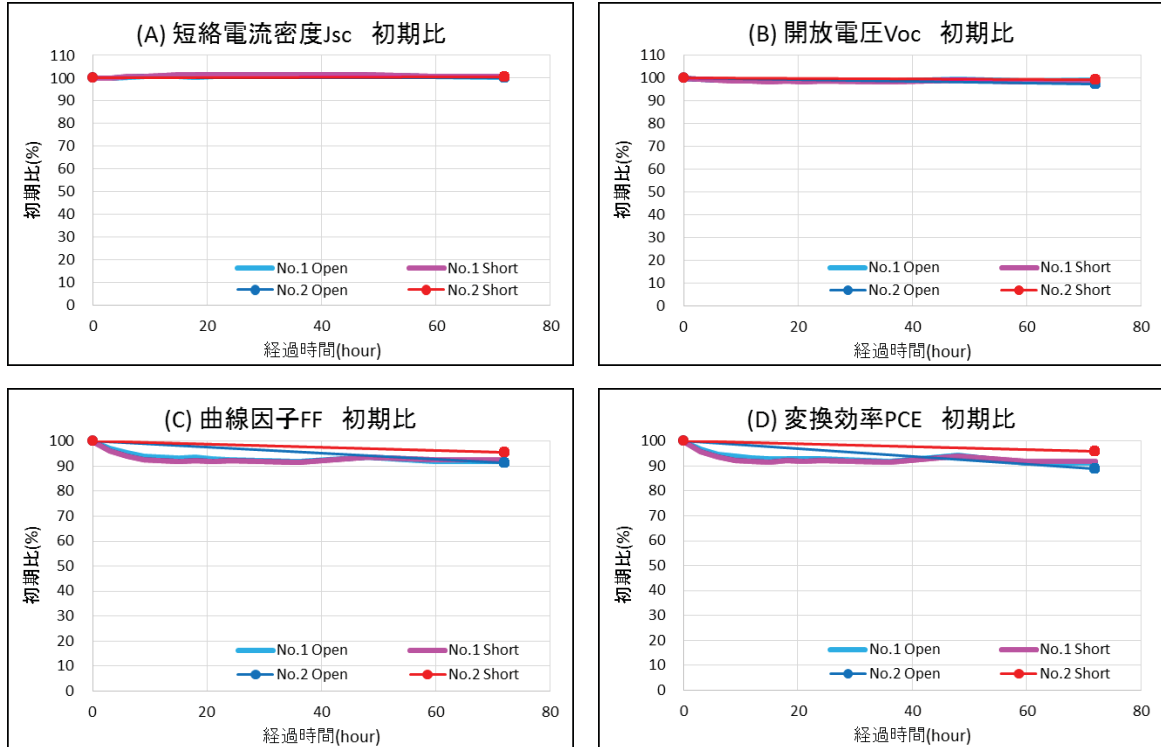


図 1.1.3.2.1-26 基準セル B5 50°C・50%RH 単独劣化試験の各種特性の経時変化（初期比）
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B5 の 50℃・50%単独劣化試験では、変換効率が 72 時間で 10%程度劣化した。これは曲線因子 (FF) の劣化が主要因であり、短絡電流密度 (J_{sc}) や開放電圧 (V_{oc}) は 72 時間経ってもほとんど変化しなかった。

また、各インターバル測定時に照射されるソーラーシミュレーターの光 (AM1.5G) による劣化の影響有無については、各インターバルで測定したサンプル (No.1 サンプル) と、初期及び終了時の 2 回のみ測定したサンプル (No.2 サンプル) で有意差がなかったことから、今回設定した測定条件では測定光の影響がほとんど無いことが判明した。

さらに、待機時の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動の差異も当該環境下では見られなかった。

(e) 50℃・50%RH+1sun 光連続照射の複合劣化

50℃・50%RH と 1sun 光の複合因子による劣化挙動を把握し、先述の 50℃・50%RH 単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果と比較する目的で、表 1.1.3.2.1-11 に示す測定条件にて試験を行った。また、測定間 (待機時) の回路状態 (開放と短絡) の違いによる劣化挙動の変化も併せて調査した。まず、複合劣化試験結果を図 1.1.3.2.1-27 及び図 1.1.3.2.1-28 に示す。

表 1.1.3.2.1-11 基準セル B5 50℃・50%RH+1sun 光連続照射複合劣化試験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	小型複合劣化装置
測定温度	50℃ (1sun 光照射時の基板表面温度)
湿度	50.0%RH (鏡面冷却式露点計温度が 36.7℃になるように小型精密調湿発生器を調整)
気体種類	窒素
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-0.1～1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	72 時間
測定間隔	30 分/回 (0～24 時間), 60 分/回 (24～72 時間)
インターバル測定間 (待機時) の回路状態	開放 / 短絡 (半数ずつ) (8 サンプル切替リレーボックスにて設定)

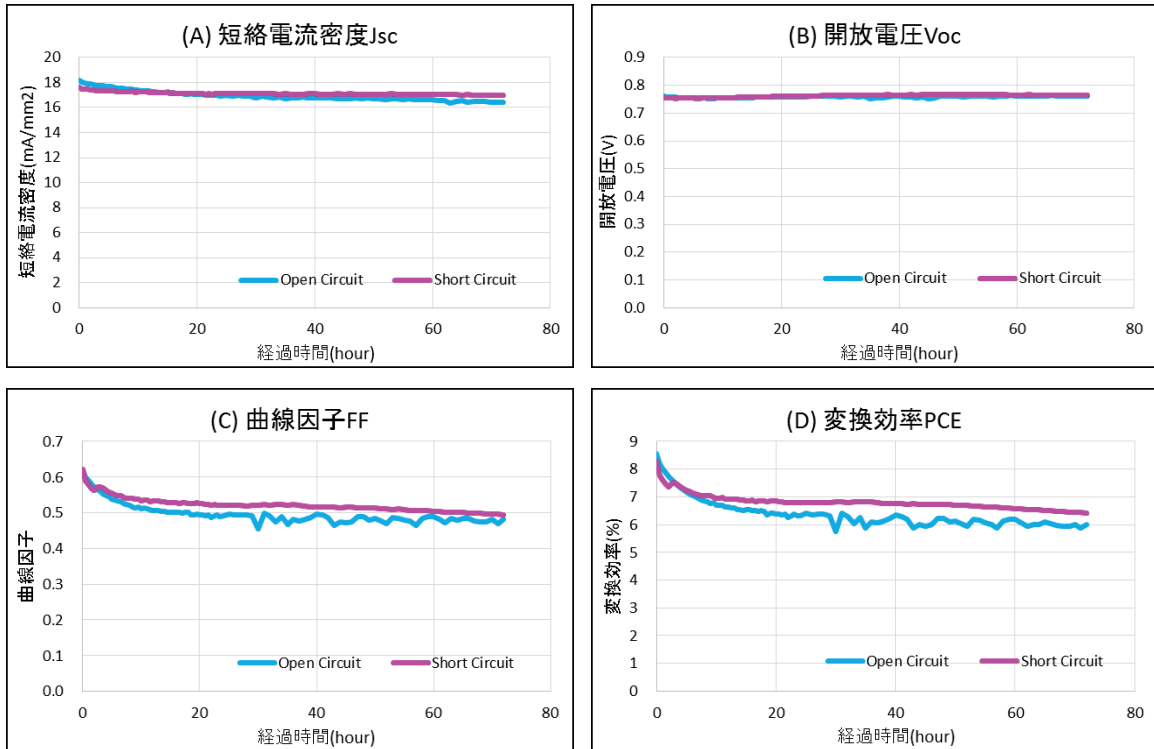


図 1.1.3.2.1-27 基準セル B5 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化 (絶対値), (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

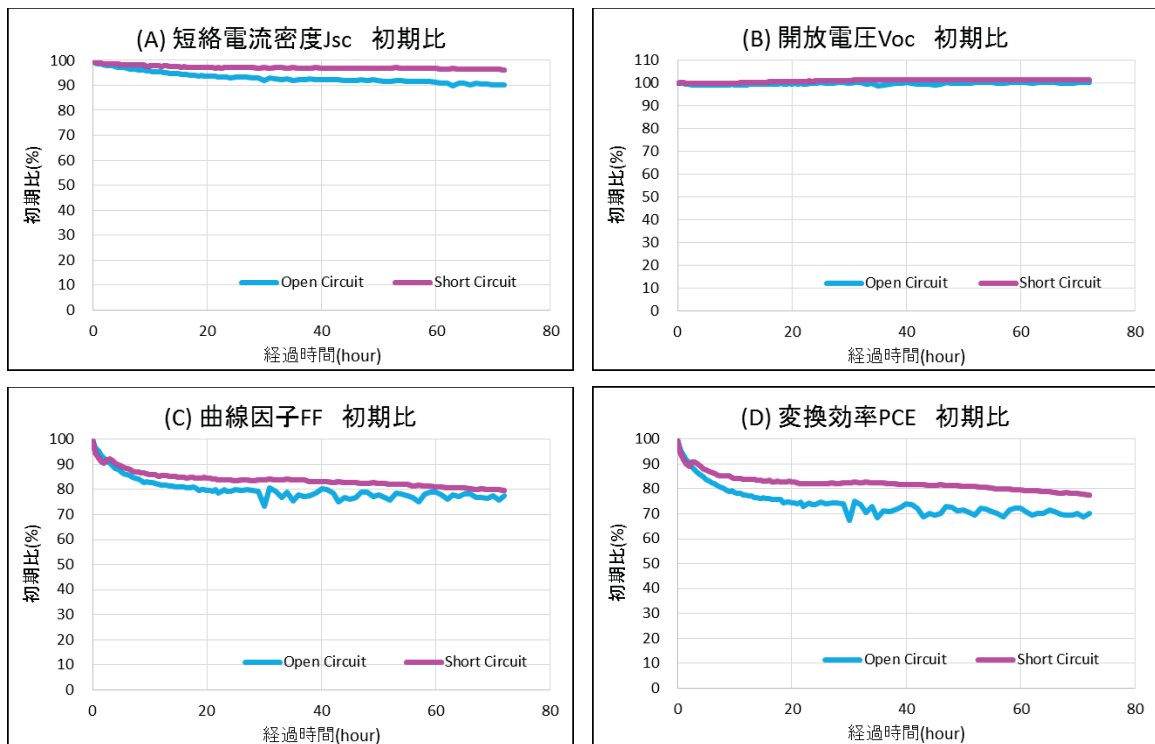


図 1.1.3.2.1-28 基準セル B5 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験の各種特性の経時変化 (初期比), (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

基準セル B5 の 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験では、変換効率が 72 時間で 20%～30%劣化した。これは、曲線因子 (FF) の劣化が主要因である。

待機時の回路状態 (開放と短絡) の違いについては、開放の方が各特性の劣化が大きくなる傾向であった。また、測定途中から不規則な変動が見られた。

この原因を探るべく、試験済み基板を顕微鏡観察した。その結果、図 1.1.3.2.1-29 に示すように、開放で測定したセルのみ Ag 電極端に白色の析出物が観察された。

現状考えられるメカニズムは、①開放測定では 1sun 照射により、ITO と Ag 電極間に電位差が発生し (短絡測定では短絡により、電位差は発生しない)、②水分 (湿度) の介入によって、HTM や発電層等の膜中に存在する電解質成分が溶出し、マイグレーションまたはそれに類する現象が発生したというものである。

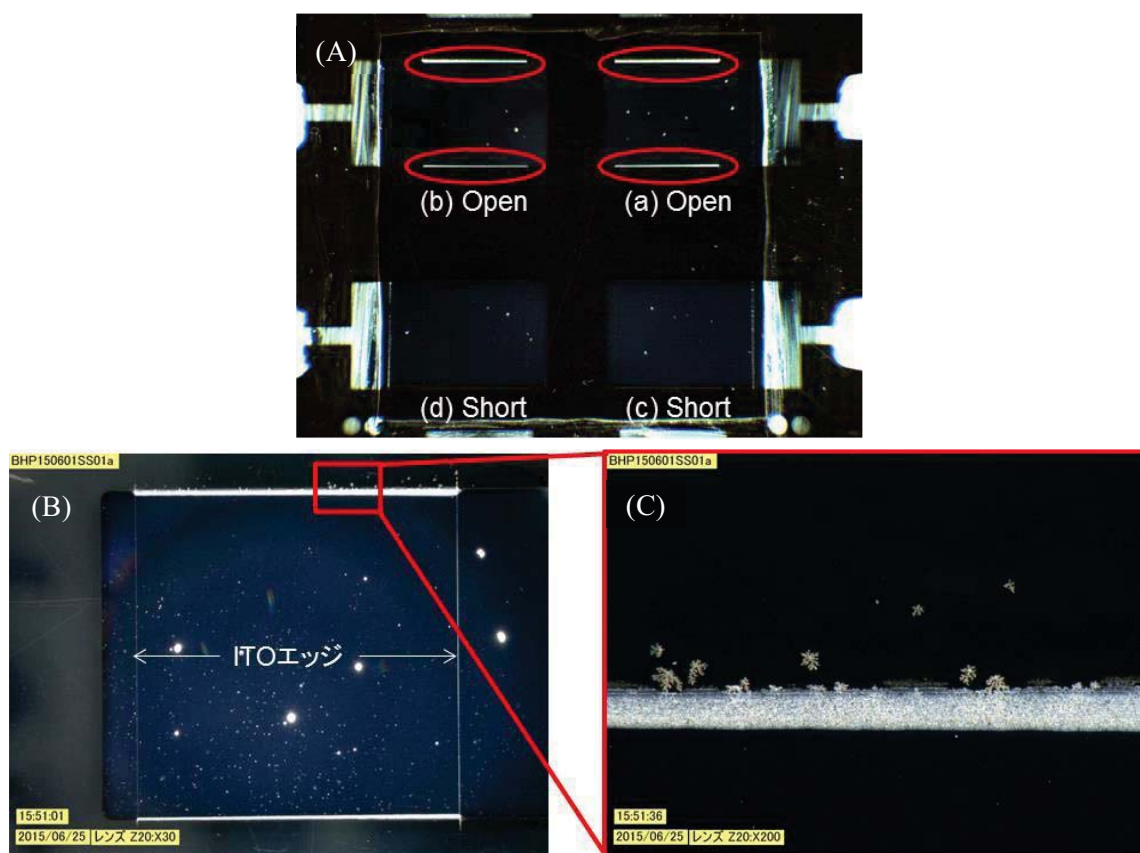


図 1.1.3.2.1-29 基準セル B5 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験後 (72 時間) のセル顕微鏡観察

- (A) : 基板全体 (Open 測定のア)と(b)の Ag 電極端に輝線)
- (B) : (A)のア)拡大 (輝線は ITO 領域内だけに存在)
- (C) : (B)の□部分拡大 (析出物及びその塊と見られるものと判明)

(f) 50°C・50%RH+1sun 光連続照射の複合劣化と各単独劣化試験との比較

50°C・50%RH と 1sun 光の複合劣化試験結果に対して、A 項に記載した 50°C・50%RH 単独劣化試験及び 1sun 単独劣化試験結果と比較を行った。比較の際、式 (1.1.3.2.1-2) で計算した値と実際の試験結果が合致するかどうか併せて検証した。その結果を図 1.1.3.2.1-30 及び図 1.1.3.2.1-31 に示す。

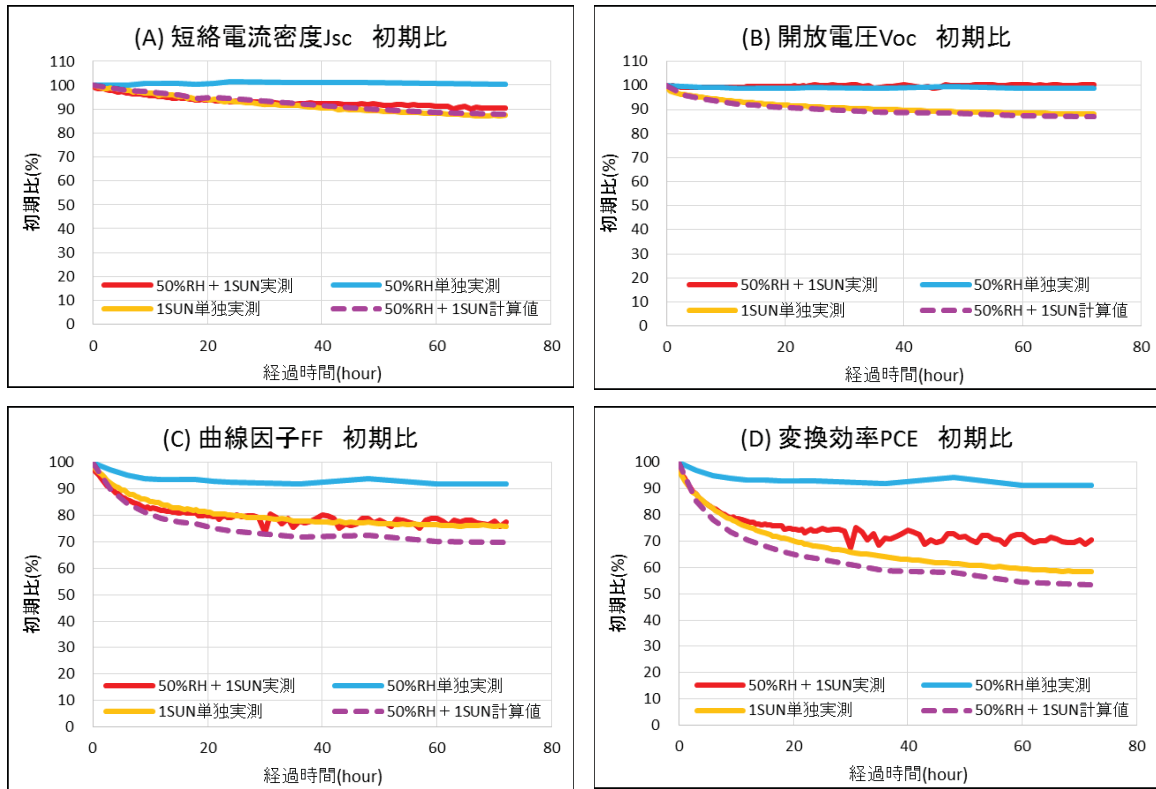


図 1.1.3.2.1-30 基準セル B5 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験と各単独劣化試験の比較 (開放・初期比)

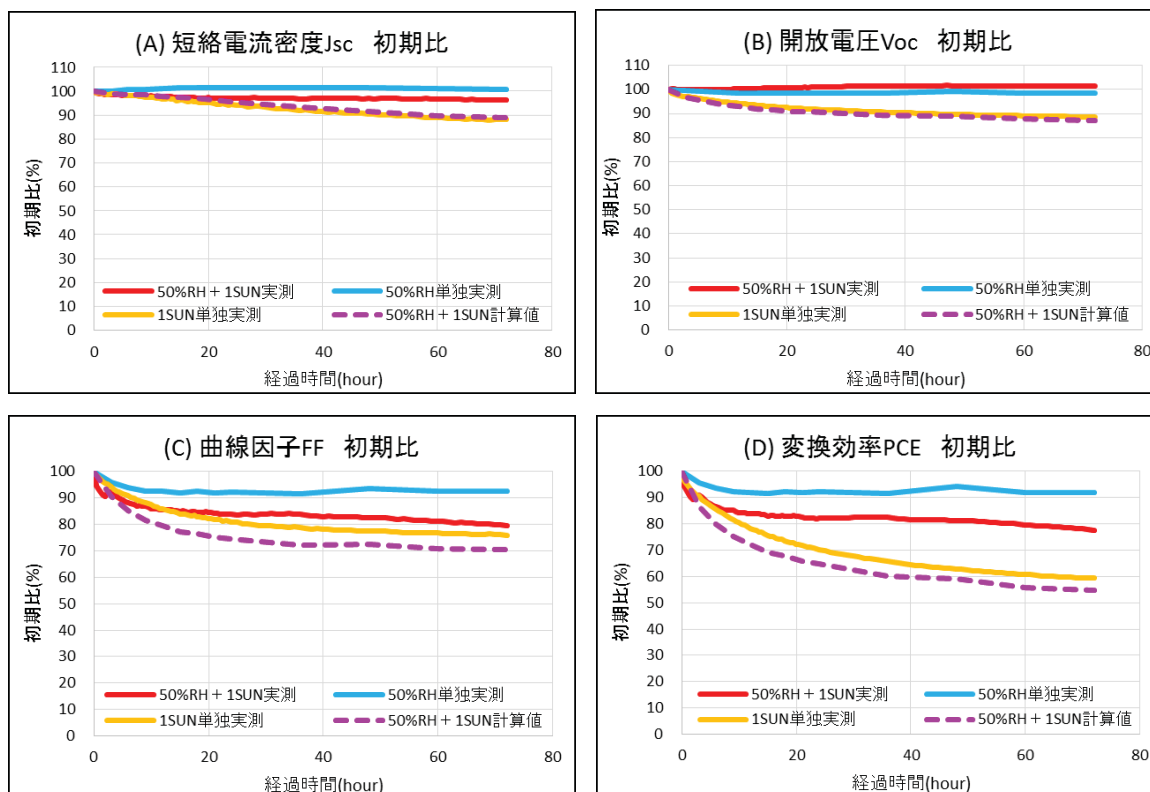


図 1.1.3.2.1-31 基準セル B5 50°C・50%RH+1sun 複合劣化試験と各単独劣化試験の比較 (短絡・初期比)

図 1.1.3.2.1-30 及び図 1.1.3.2.1-31 に示す通り、開放、短絡いずれにおいても式 (1.1.3.2.1-2) による劣化カーブに対して実測値の方が、劣化が緩やかになる傾向であった。特に開放電圧 (V_{oc}) は複合劣化でほとんど劣化しておらず、これが計算値と実測値の乖離 (実測値 > 計算値) の主要因と考えられる。劣化しない理由については、現在のところ不明だが、水分が 1sun 光による劣化要因を阻害しているものと考えられる (但し、先の B 項で述べたように両極間に電位差が生じると析出物が発現し、短絡現象を起こすので、水分の存在が好影響をもたらすということにはならない)。このメカニズムについては引き続き調査し、解明していくことが必要である。

(g) 基準セル B5 における酸素・水分の影響まとめ

基準セル B5 の酸素・水分の影響については、図 1.3.2-32 に示す通り、光照射を行わない Dark 試験の場合では、酸素より水分による影響の方が大きくなり、光 (1sun) 照射試験の場合は逆に水分より酸素による影響の方が大きくなる傾向となった。また、この基準セル B5 は、開放状態で酸素または水分 (湿度) + 1sun 光照射の複合劣化試験時に析出物が発生し、短絡不良を引き起こすことが判った。

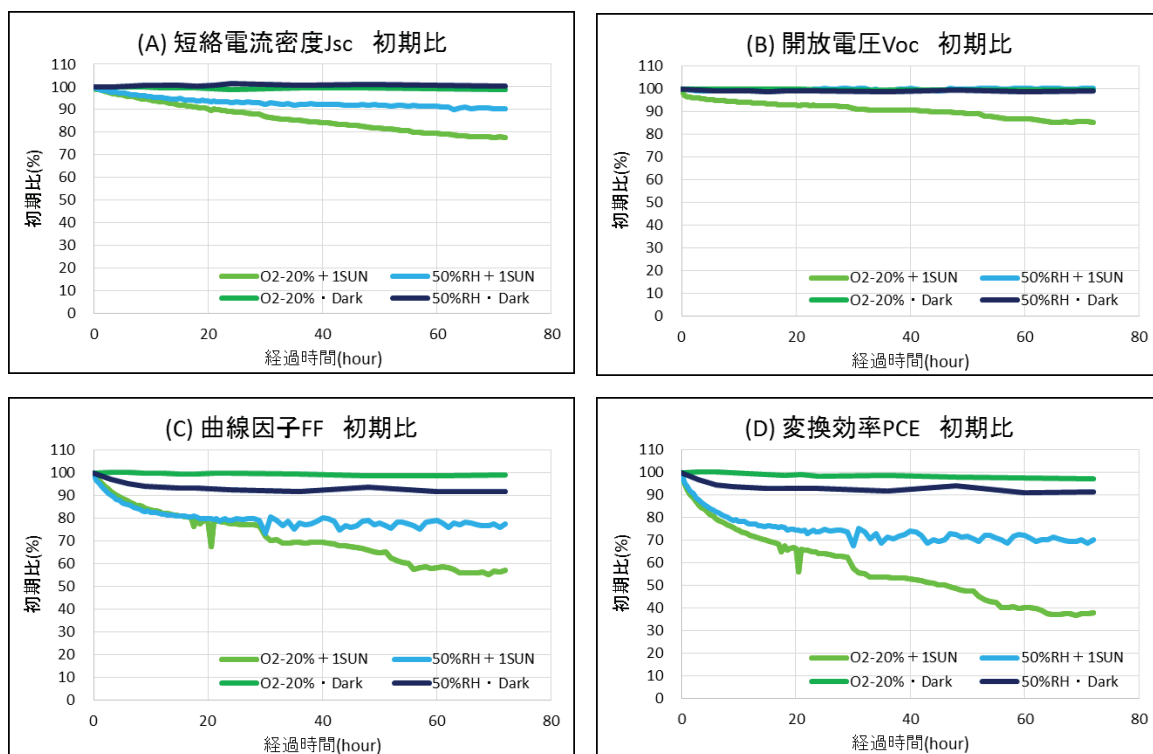


図 1.1.3.2.1-32 基準セル B5 酸素 20%と 50°C・50%RH での比較 (初期比)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

※各条件のデータは開放の測定データを使用。

1.1.3.2.1.3 基準セルにおける酸素・水分の影響まとめ

バルクヘテロ接合太陽電池の基準セルでは、B1 と B5 の 2 種類について酸素及び水分の影響について調べた。まず、酸素と水分の影響の大小について、基準セル B1 は光照射の有無を問わず水分による影響の方が大きかったのに対し、基準セル B5 では光照射の有無によって酸素と水分の影響度合いが反転する結果となった。また、水分の影響による劣化について、基準セル B1 では発電領域の縮小による劣化モードであるのに対し、基準セル B5 では光との相乗効果で析出物が発生するモードであった。

以上より、同じ「バルクヘテロ接合太陽電池」という括りのデバイスであっても、構成する材料や層構成が異なれば、酸素や水分の影響度や劣化の仕方に違いが生じることが判った。

1.1.3.2.2 フレキシブル素子での酸素・水分による影響評価

図 1.1.3.2.2-1 にフレキシブル素子構造において予想される水蒸気・酸素の侵入経路を示した。主な侵入経路は、封止フィルムからの透過、接着剤中の透過、フレキシブル基板からの透過が考えられ、これらを分離して評価を行う必要がある。本研究ではフレキシブル基板の水蒸気・酸素バリア性と素子の劣化特性の相関を調べることを目的とするため、封止フィルムには透過性のガス透過のない AIPEN (Al 箔と PEN の貼り合わせフィルム) を用い、接着剤中の透過の影響を受けない封止幅を持つ構造の素子を用いることで切り分けを可能にした。そして、バリア性の異なる数種類のフレキシブル基板を用いて素子を作製し劣化特性を調べた。

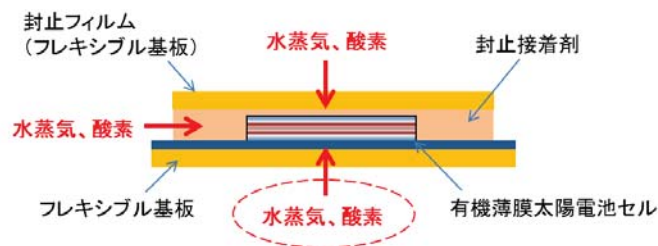


図 1.1.3.2.2-1 フレキシブル素子の水蒸気・酸素侵入経路

1.1.3.2.2.1 接着剤からの侵入の影響

前項で述べた通り、フレキ基板素子構造において、主な水蒸気・酸素の侵入経路は接着剤中の透過、フレキ基板からの透過である。基板側から透過のみを抽出するためには、接着剤側からの透過が無視出来る程度に小さい必要がある。そこでガラス基板を用いて試験予定時間である 1000 時間以上接着剤から侵入する水蒸気・酸素の影響を受けない封止幅を検討した (図 1.1.3.2.2-2)。

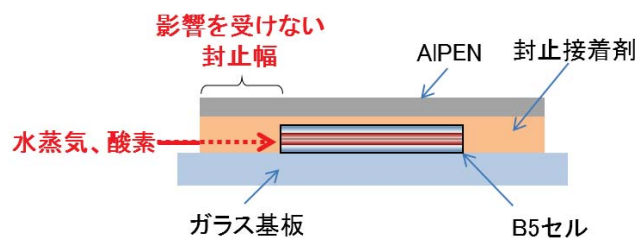


図 1.1.3.2.2-2 接着剤からの侵入の影響

(a) 素子の仕様

検討に用いたバルクヘテロ結合太陽電池素子の構成とジオメトリーを図 1.1.3.2.2-3、図 1.1.3.2.2-4 に示す。接着剤中を透過してくる水蒸気・酸素の影響のみを見る為、基板にはガラスを使用し封止には AIPEN を用いた。ジオメトリーは封止幅を大きく取れる様、42 mm × 42 mm の基板の中央に 10 mm □ のセルを 1 つ作製する構造とした。これにより封止幅は最大 11 mm となる。使用したガラス基板/ITO 及び UV カットフィルムの透過スペクトルは

図 1.1.3.2.2-5 に示す。



※Dark 試験の場合、UV カットフィルムなし

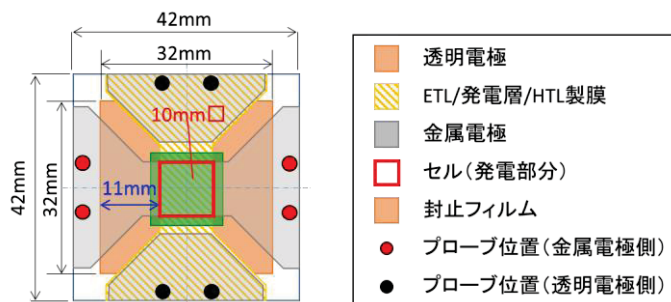


図 1.1.3.2.2-3 ガラス基板素子の構造

図 1.1.3.2.2-4 素子のジオメトリー

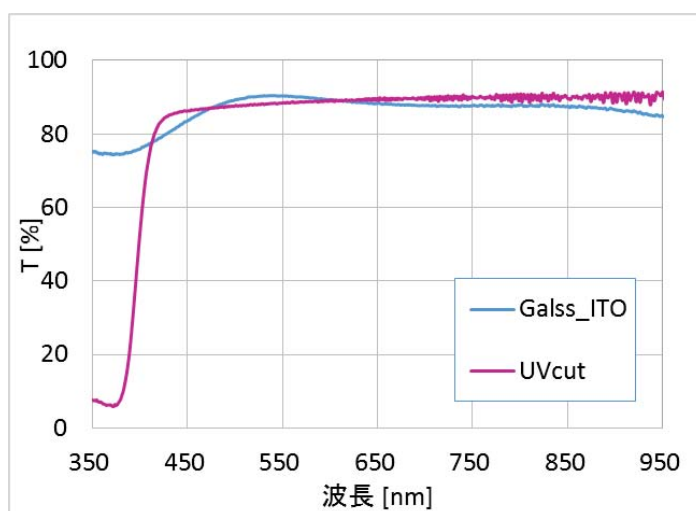


図 1.1.3.2.2-5 ガラス/ITO 基板と UV カットフィルムの透過スペクトル

(b) Dark 試験

暗所保管時の寿命を評価することを目的とし、Dark 条件にて劣化試験を行った。

1) 評価方法及び評価装置

封止後の素子を下記温湿度の恒温恒湿槽内で保管し、不定期に取り出し特性の測定を行った。また、面内分布の測定も行い、変化を見た。評価装置と試験条件は表 1.1.3.2.2-1 の通りである。

表 1.1.3.2.2-1 評価装置・試験条件

太陽電池特性 評価装置	太陽電池特性：ソーラーシミュレーター（分光計器） AM1.5G,100 mW/cm ²
面内分布評価装置	レーザー光誘起電流測定装置 LBIC（シグマ光機） レーザー波長；488 nm
保管温度	50℃
保管雰囲気	大気（酸素 21%）
保管湿度	90%RH

2) 結果

太陽電池特性の結果を図 1.1.3.2.2-6 に示す。測定は対角線の 2 カ所で行った。2000 時間以上暗所保管後も各パラメータともほぼ変わらない値を示した。0 時間、1099 時間、2041 時間の IV カーブ（図 1.1.3.2.2-7）を比較しても同様のカーブが得られ、劣化傾向は見られなかった。面内分布画像（LBIC；図 1.1.3.2.2-8）は 671 時間までの画像であるが、参考として掲載する。LBIC 像は電極とコンタクトピンの接触具合等で値が変わってしまうため、絶対値は無視しダークスポットや発電領域のシュリンクがないかに着目した。ダークスポットの成長も観察されず、671 時間経過後も発電領域の境界にも変化がないことから劣化はしていないと考えられる。

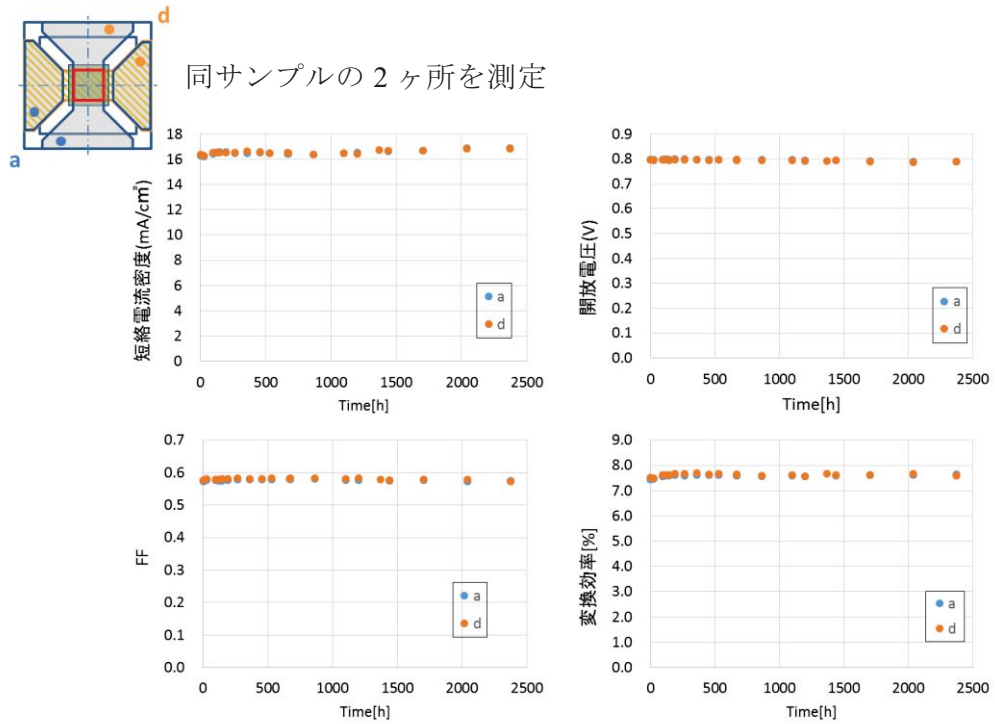


図 1.1.3.2.2-6 各パラメータの経時変化

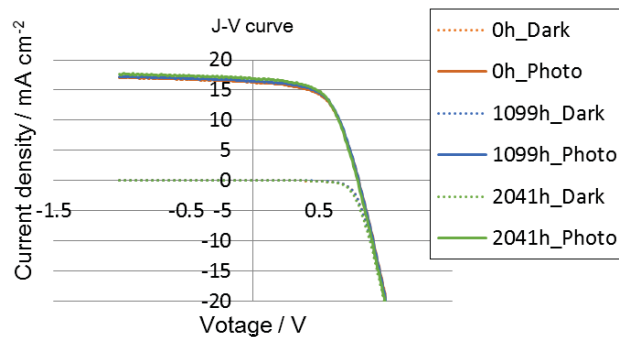


図 1.1.3.2.2-7 IV カーブ

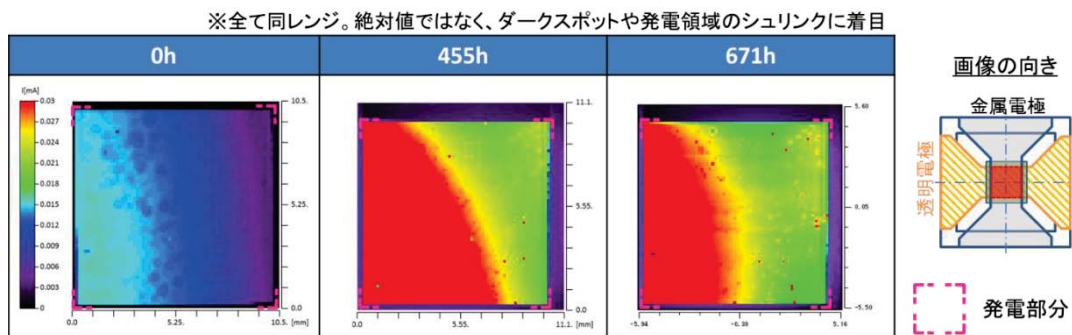


図 1.1.3.2.2-8 LBIC 画像 (電流値分布)

(c) 光照射試験

接着剤から侵入する水蒸気・酸素の影響を受けない封止幅を検討する事を目的とした。前述した通り、当グループで今まで作製していた基準素子のジオメトリーでは封止幅が足りないと推測されるため、可能な限り封止幅が確保できるジオメトリーを再考し、最大 11 mm の封止幅を持つ素子を使用して検討を行った。

1) 評価方法及び評価装置

リファレンスとして窒素雰囲気中で試験したサンプルと接着剤中の透過がある条件下（水蒸気・酸素存在下）で試験したサンプルを比較し、封止幅が 11 mm で十分であるか検討を行った。詳細の条件は表 1.1.3.2.2-2 に示す通りである。

表 1.1.3.2.2-2 試験条件

	リファレンス	接着剤中の透過あり
太陽電池特性 評価装置	小型複合劣化試験装置 ・ 温湿機・チャンバー： me-40DP-2PHW-FH-WS-B3（マイクロ・イクイップメント／神栄テクノロジー） ・ ソーラーシミュレーター： MS-180AAA（モデュレックス／分光計器）	One-Sun 光照射試験システム ・ 光源：XIL-05B100KP（セリック） AM1.5G, 100 mW/cm ² ・ 恒温恒湿槽：SH-642（ナガノサイエンス）
面内分布評価 装置	・ レーザー光誘起電流測定装置 LBIC（シグマ光機） レーザー波長；488 nm ・ ロックインサーモグラフィシステム カメラ；SC7000（赤外線カメラ） 信号発生器設定値 周波数：1.8 Hz 振幅：3 V _{p-p} DC オフセット：1.5 V ※面内分布の測定は全て UV カットフィルムを貼った状態で行った。	
基板表面温度	50℃	50℃
雰囲気	DRY 窒素	大気（酸素 21%）
湿度	0%RH	60.5%RH ※設定値(40℃98%RH) から 50℃に換算
光照射	1 sun	1 sun
封止幅	11 mm	11 mm

2) 結果

各パラメータの経時変化を図 1.1.3.2.2-9 に、初期値を 100%として初期化したものを図 1.1.3.2.2-10 に示す。各パラメータとも劣化傾向に大きな差は見られない。また、面内分布も 60.5%RH の大気中で光照射試験を行った後も大きな変化は見られない。このことから本素子での 1000 時間の試験において接着剤からの侵入の影響はなく、封止幅は 11 mm で問題ないと言える。

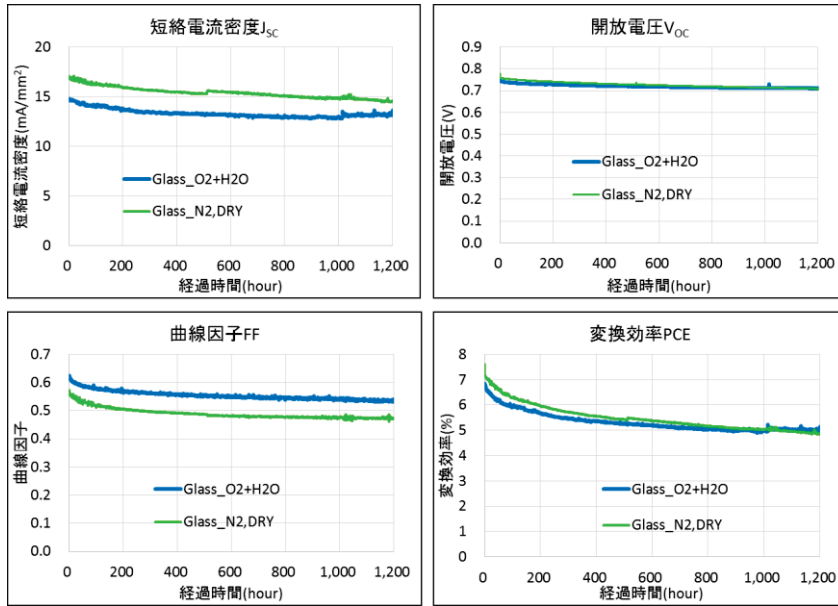


図 1.1.3.2.2-9 各パラメータの経時変化

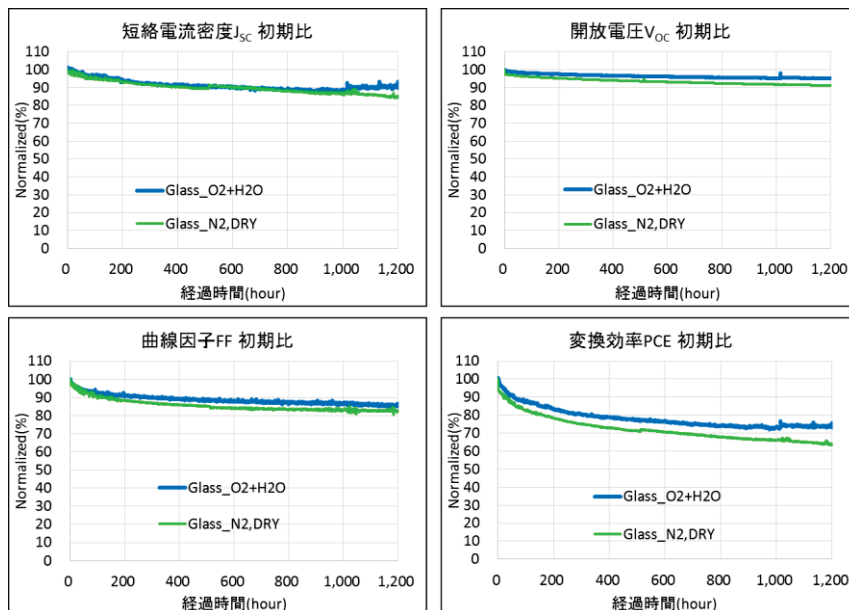


図 1.1.3.2.2-10 各パラメータの経時変化 (初期比)

(d) 接着剤からの侵入の影響まとめ

まず、暗所保管時の寿命を評価することを目的とし、Dark 条件下で 50°C、90%RH の大気中にて 2000 時間の劣化試験を行った。その結果、特性の経時変化や面内分布測定の結果からも劣化傾向は見られなかった。よって、暗所であれば大気中に長時間保管しても問題ない事が分かった。

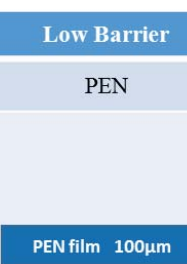
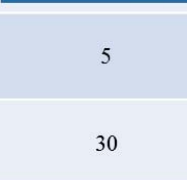
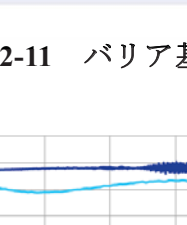
次に接着剤からの水分・酸素侵入の影響がない封止幅として、封止幅 11 mm（新規考案ジオメトリー）で問題ないかを確認することを目的とし、ガラス基板を用いて作製した素子を DRY 窒素雰囲気下と 60.5%RH の大気中でそれぞれ 1000 時間の光照射試験を行った。その結果、両者に大きな劣化傾向の差はなく、試験後の面内分布にも変化はなかった。よって、本構造素子において封止幅を 11 mm とすることで、1000 時間は接着剤からの侵入の影響はないと言える。

1.1.3.2.2.2 バリア基板からの侵入の影響

バリア性の異なる3種類のフレキシブル基板を用いて素子を作製し、バリア性と素子劣化の相関を得る事を目的とした。前項で封止幅 11 mm にて作製した場合、接着剤中の透過は無視できることが分かっているので、前項と同じジオメトリーを使用した。

(a) 基板の仕様

図 1.1.3.2.2-11 に使用した各基板の構造及び水蒸気・酸素透過度を示す。バリア性の低い方からそれぞれ Low Barrier、Normal Barrier、High Barrier とする。各バリア基板の透過スペクトルは図 1.1.3.2.2-12 の通りである。

	Low Barrier	Normal Barrier	High Barrier
バリア構造	PEN	PEN/UC/SiN	PEN/SiOC/Al ₂ O ₃ /UC/SiN
バリア基板構造図			
WVTR g/m ² /day @40°C90%RH	5	5.5 × 10 ⁻³ ~ 3.7 × 10 ⁻²	1.4 ~ 8.2 × 10 ⁻⁵
OTR cc/m ² /day/atm @40°C	30	測定下限値*以下 ~3.1 × 10 ⁻²	測定下限値*以下

※1.0 × 10⁻² cc/m²/day/atm

図 1.1.3.2.2-11 バリア基板構造とその水蒸気透過度・酸素透過

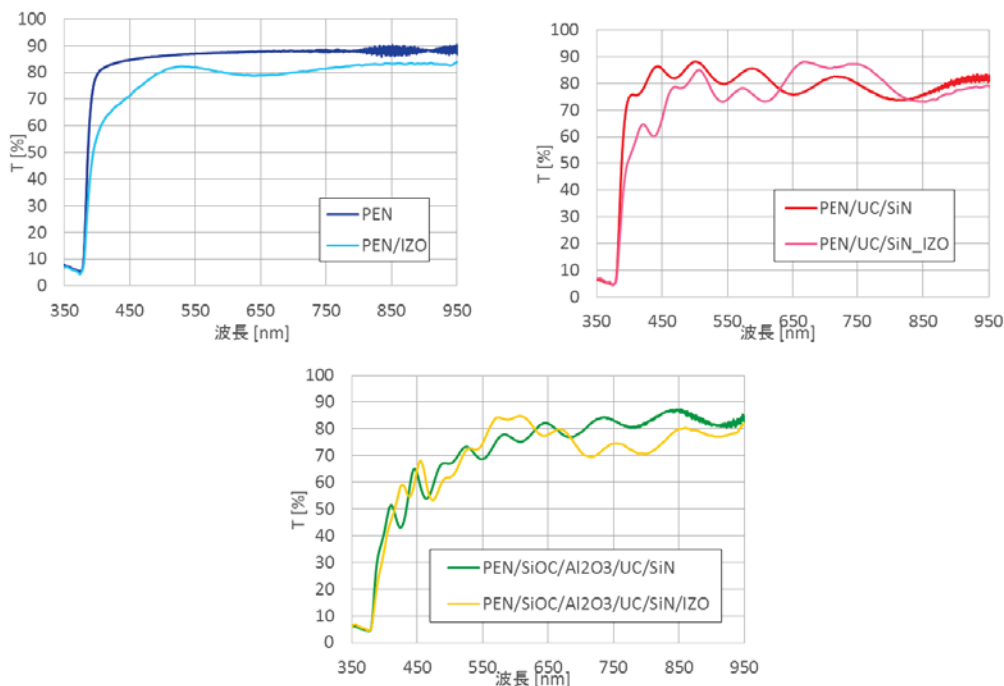
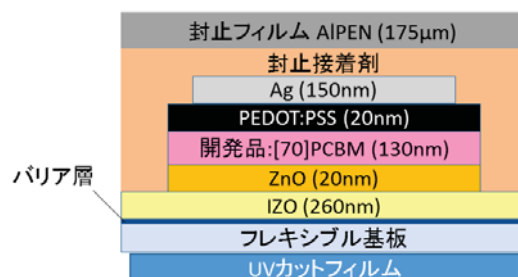


図 1.1.3.2.2-12 バリア基板の透過スペクトル

(b) 素子の仕様

素子の構造を図 1.1.3.2.2-13 に示す。フレキシブル基板のバリア層側に発電層等を製膜していく構造となっている。



※Dark 試験の場合、UV カットフィルムなし

図 1.1.3.2.2-13 フレキシブル基板素子の構造

(c) Dark 試験

暗所保管時の寿命を評価する事を目的とし、Dark 条件にて劣化試験を行った。

1) 評価方法及び評価装置

最もバリア性の低い PEN 基板素子（構造は図 1.1.3.2.2-14 参照）を表 1.1.3.2.2-14 に示す温湿度の恒温恒湿槽内で保管し、不定期に取出し特性の測定を行った。また、面内分布の測定も行い、変化を見た。

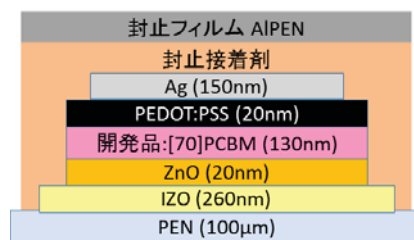


図 1.1.3.2.2-14 本試験に用いた素子構造

表 1.1.3.2.2-14 評価装置及び試験条件

太陽電池特性 評価装置	太陽電池特性：ソーラーシミュレーター（分光計器） AM1.5G,100 mW/cm ²
面内分布評価装置	<ul style="list-style-type: none"> ・レーザー光誘起電流測定装置 LBIC（シグマ光機） レーザー波長；488 nm ・ロックインサーモグラフィシステム カメラ；SC7000（赤外線カメラ） 信号発生器設定値 周波数：1.8 Hz 振幅：3 V_{p-p} DC オフセット：1.5 V
保管温度	50℃
保管雰囲気	大気（酸素 21%）
保管湿度	90%RH

2) 結果

太陽電池特性の経時変化を図 1.1.3.2.2-15 に示す。同じ構成の 2 サンプルとも各パラメータとも時間とともに値が小さくなり、劣化している様子が見られる。IV カーブ（図 1.1.3.2.2-16）も次第にリークが大きくなり S 字カーブになっている。また、1000 時間後のカーブは値が所々不安定になっており、リーク部分に電流が集中し焼き切れるといった現象が繰り返し起こっていると考えられる。試験後のロックインサーモグラフィ画像（図 1.1.3.2.2-17）で見られた発電領域内の複数の発光は電流が集中した部分を示しているものと考えられる。顕微鏡画像（図 1.1.3.2.2-18）では特に何も確認出来なかったが、LBIC 画像（図 1.1.3.2.2-17）では発電領域の上下（透明電極端）と四隅からのシュリンクが確認された。このシュリンクの要因については PEN 基板から侵入した水分・酸素の影響と考えられるが、具体的な劣化メカニズムについては分かっていない為今後解明していく必要がある。

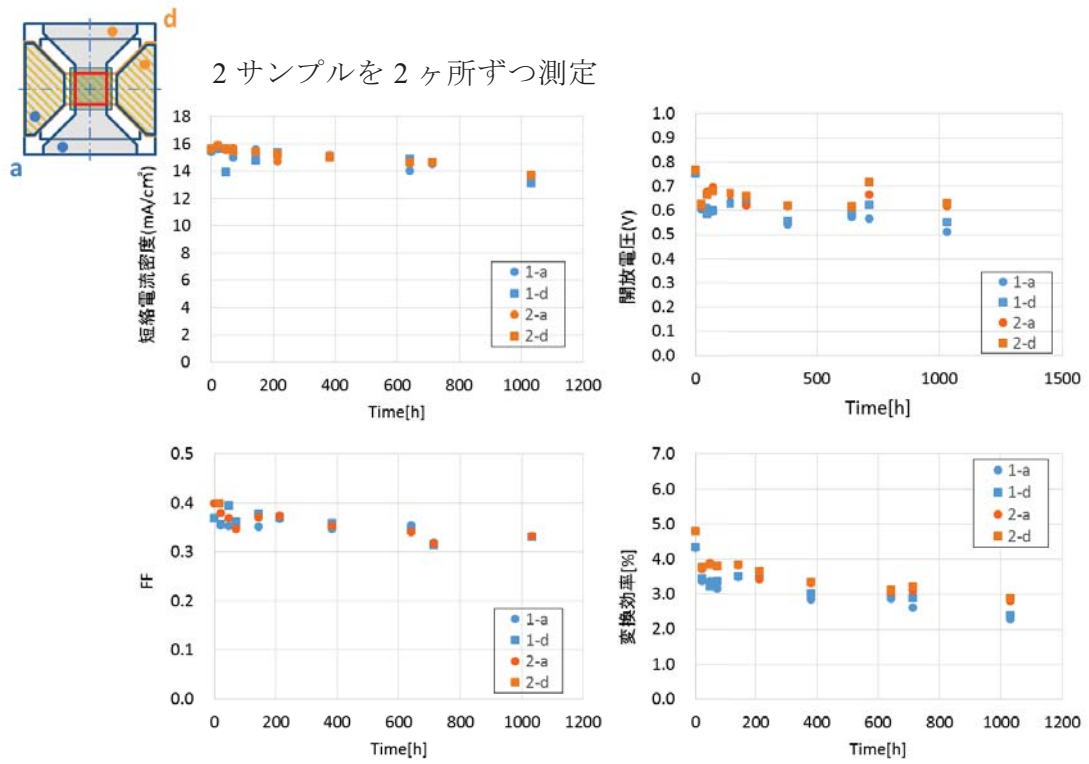


図 1.1.3.2.2-15 各パラメータの経時変化

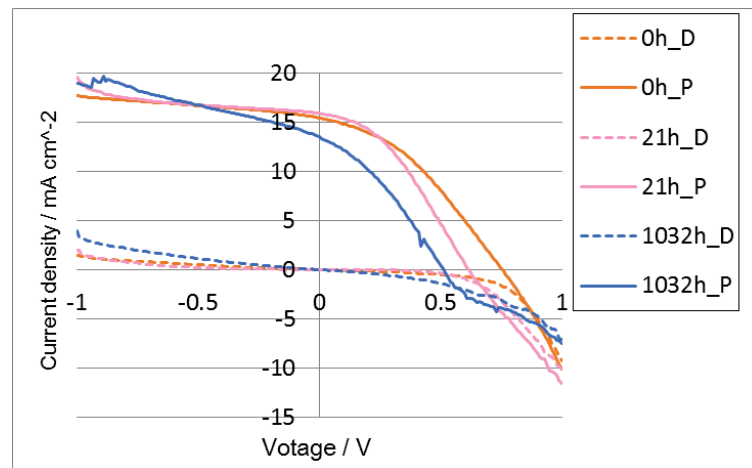


図 1.1.3.2.2-16 IV カーブの経時変化

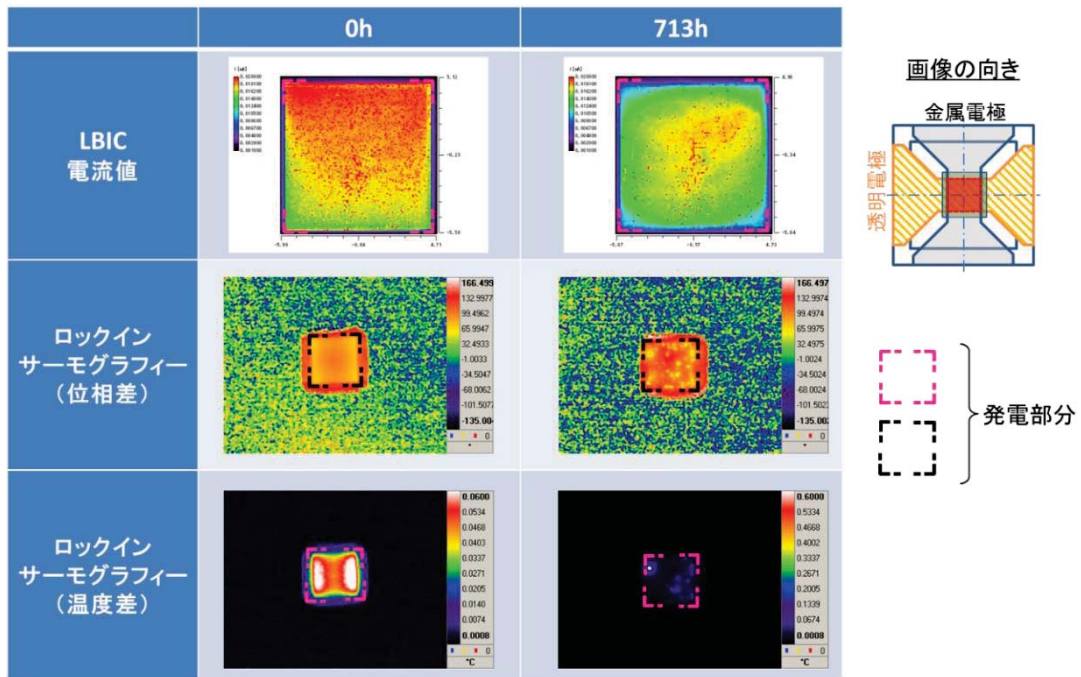


図 1.1.3.2.2-17 試験前後の面内分布画像



図 1.1.3.2.2-18 試験後の顕微鏡画像

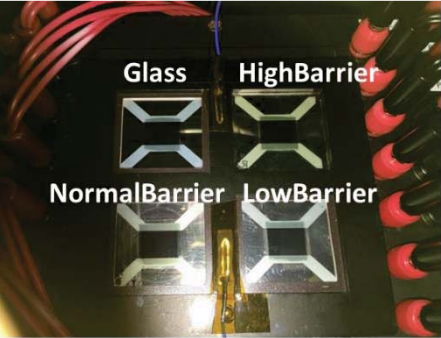
(d) 光照射試験

水蒸気・酸素バリア性の異なるフレキシブル基板を用いて作製した素子を水蒸気、酸素、光に晒される条件下にて試験し劣化傾向を見る事により、バリア性と素子劣化の相関を得る事を目的とした。

1) 評価方法及び評価装置

図 1.1.3.2.2-19 に示すバリア性の異なる 3 種類のフレキシブル基板、及びリファレンスとしてガラス基板を同時に恒温恒湿槽に入れ、連続で光照射を行いながら一定時間ごとに測定を行った。ガラス基板素子は、透明電極には ITO を用いている。また、試験前(0 時間)、1000 時間後、試験後(2000 時間)に恒温恒湿槽から取り出し、面内分布の測定を行った。条件の詳細は表 1.1.3.2.2-15 に示す。

表 1.1.3.2.2-15 評価装置及び試験条件

 <p>図 1.1.3.2.2-19 素子写真及び構成</p> <p>太陽電池特性評価装置 (経時変化)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ● Glass; Glass/ITO ● HighBarrier; PEN/SiOC/Al₂O₃/UC/SiN/ WVTR 10⁻⁵g/m²/day ● NormalBarrier; PEN/UC/SiN/IZO WVTR 10⁻²g/m²/day ● LowBarrier; PEN/IZO WVTR 5 g/m²/day 	<p>One-Sun 光照射試験システム</p> <ul style="list-style-type: none"> ・光源 : XIL-05B100 KP (セリック) <p>AM1.5G,100 mW/cm²</p> <ul style="list-style-type: none"> ・恒温恒湿槽 : SH-642 (ナガノサイエンス)
<p>太陽電池特性評価装置 (試験前後の特性・IV カーブ)</p>	<p>太陽電池特性 : ソーラーシミュレーター (分光計器) AM1.5G,100 mW/cm²</p>	
<p>面内分布評価装置</p>	<ul style="list-style-type: none"> ・レーザー光誘起電流測定装置 LBIC (シグマ光機) レーザー波長 ; 488 nm 計測ピッチ ; (0 h,1000 h) 0.15 mm×0.15 mm (2000 h) 0.10 mm×0.10 mm ・ロックインサーモグラフィシステム カメラ ; SC7000 (赤外線カメラ) 信号発生器設定値 周波数 : 1.8 Hz 	

	振幅：3 V _{p-p} DC オフセット：1.5 V ※面内分布の測定は全て UV カットフィルムを貼った状態で行った。
基板表面温度	50℃
雰囲気	大気（酸素 21%）
湿度	60.5%RH ※設定値(40℃98%RH)から 50℃に換算
光照射	1 sun

2) 加速係数

上記の条件にて 1000 時間試験を行った場合の加速係数を光、水蒸気、酸素に分けて示す。

i) 光

本試験条件が何年に相当するかは下記式で求められる。

$$\text{本試験に相当する年数} = \text{本試験の積算日射量} / \text{日本の平均年間日射量} \quad (1.1.3.2.2-1)$$

本試験の試験条件：1 sun (1 kW/m²)、1000 時間

本試験の積算日射量：1000 kWh/m²

日本の平均年間日射量[1]：4500 MJ/m² = 1250 kWh/m²

上記より本試験は 0.8 年に相当する。よって、加速係数は約 7 倍となる。

ii) 水蒸気

基準の温湿度を 25℃、50%RH とし、試験条件 (50℃、60.5%RH) との比較を行う。まず下式よりそれぞれの温度の WVTR (水蒸気透過度) 比を求め、WVTR は相対湿度に比例するものとし、相対湿度の比をかける。

$$\text{WVTR} = K \exp(-E_a/RT) \quad (1.1.3.2.2-2)$$

K：定数

E_a：活性化エネルギー [kJ/mol]

ここでは PET/SiN の文献値 51[kJ/mol]を用いる^[1]

R：気体定数 (8.314[J/K/mol])

T：温度

それぞれ代入すると

$$\frac{\text{WVTR}[50^\circ\text{C}] \times 60.5}{\text{WVTR}[25^\circ\text{C}] \times 50} = \frac{\exp\left(-\frac{51000}{8.314 \times (50 + 273.15)}\right) \times 60.5}{\exp\left(-\frac{51000}{8.314 \times (25 + 273.15)}\right) \times 50} \approx 6.0 \text{ 倍}$$

(1.1.3.2.2-3)

となり、加速係数は約 6 倍である。これを年に換算すると約 0.7 年となる。

iii) 酸素

基準の温度を 25°C とし、下式を用いて試験条件 (50°C) の OTR (酸素透過度) を算出し、比較を行う。

$$\text{OTR} = K \exp(-E_a/RT) \quad (1.1.3.2.2-4)$$

K : 定数

E_a : 活性化エネルギー [kJ/mol]

ここでは PEN 実測値 35 [kJ/mol] を用いる

OTR の E_a は層構成にほとんど依存しない^[1]

R : 気体定数 (8.314[J/K/mol])

T : 温度

それぞれ代入すると

$$\frac{\text{OTR}[50^\circ\text{C}]}{\text{OTR}[25^\circ\text{C}]} = \frac{\exp\left(-\frac{35000}{8.314 \times (50 + 273.15)}\right)}{\exp\left(-\frac{35000}{8.314 \times (25 + 273.15)}\right)} \approx 3.0 \text{ 倍}$$

(1.1.3.2.2-5)

となり、加速係数は約 3 倍である。これを年に換算すると約 0.35 年となる。

3) 結果

図 1.1.3.2.2-20、図 1.1.3.2.2-21 に各パラメータの経時変化を示す。初期性能が異なる為、初期比に着目すると 1500 時間以降の変換効率において Glass、HighBarrier、NormalBarrier 基板素子はほとんど傾きが一致し重なっているのに対し、LowBarrier 基板素子は比較的速く性能低下が起こっている様に見える。特に開放電圧と曲線因子の低下が大きかった。IV カーブ (図 1.1.3.2.2-22) を見ても LowBarrier 基板素子はリークが増え劣化している様子が分かる。

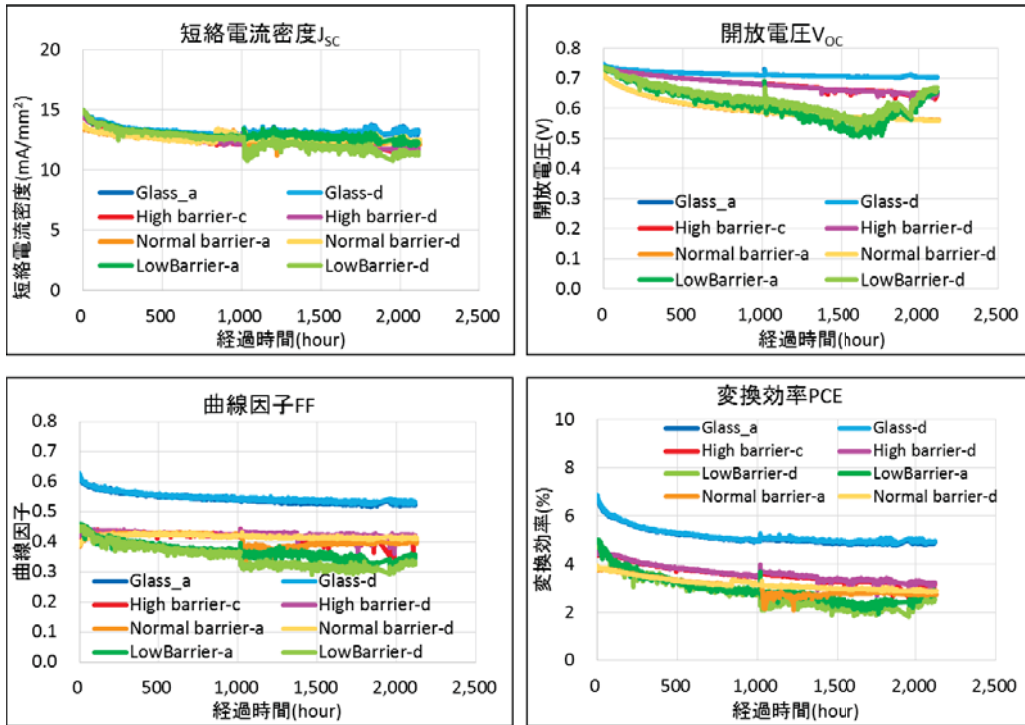


図 1.1.3.2.2-20 各パラメータの経時変化

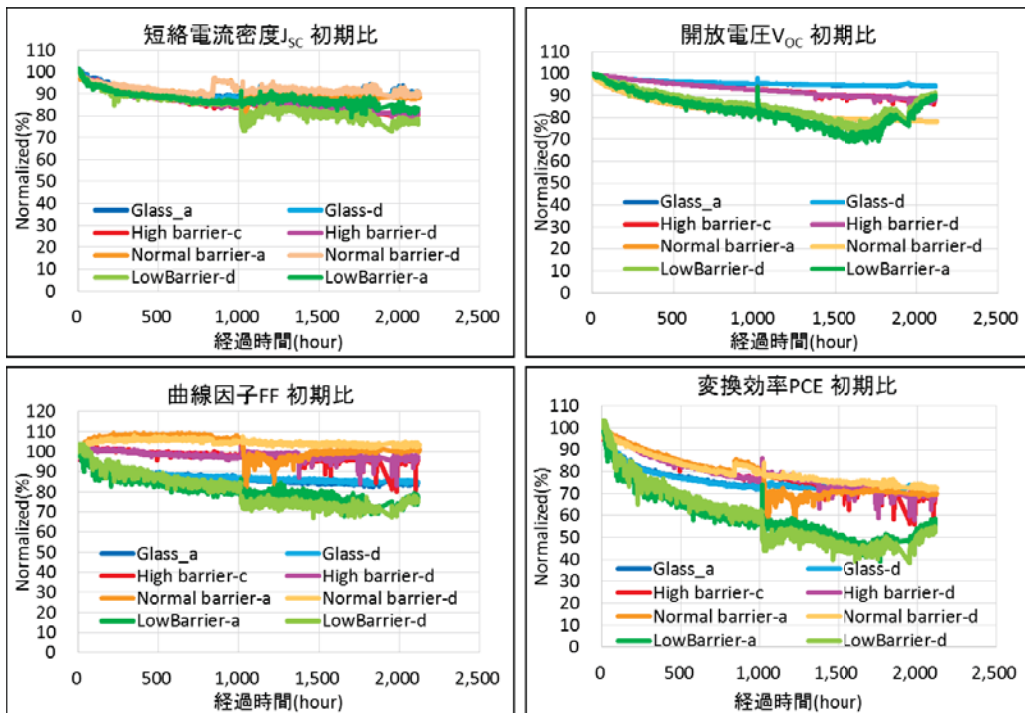


図 1.1.3.2.2-21 各パラメータの経時変化（初期比）

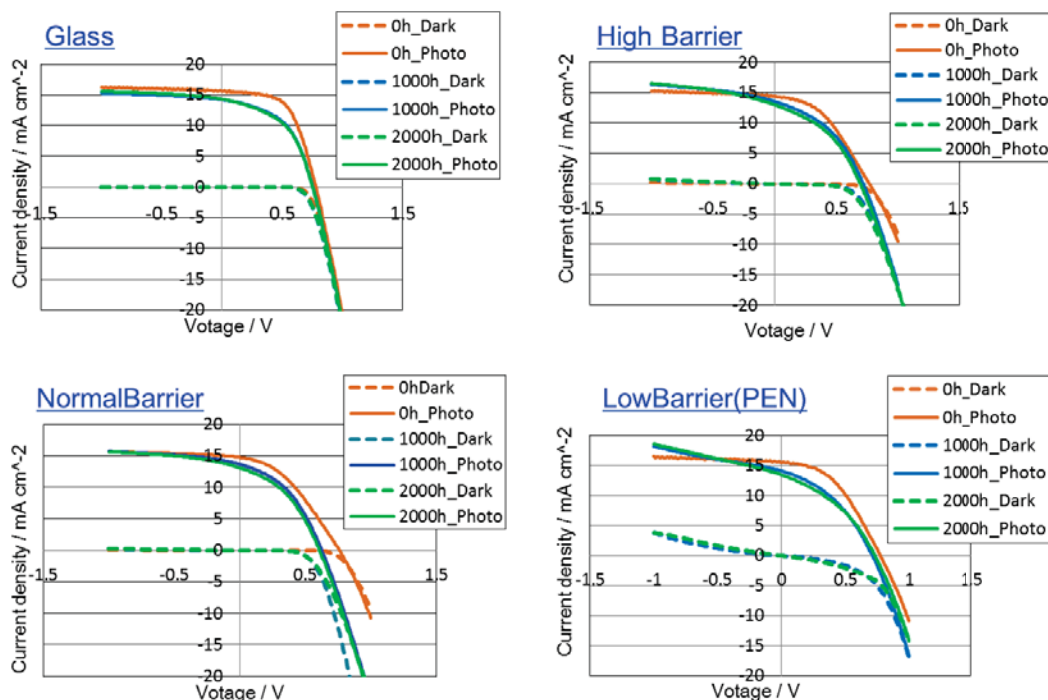


図 1.1.3.2.2-22 IV カーブ

Ag 電極端の析出物有無を確認するため、2000 時間経過後顕微鏡観察を行った（図 1.1.3.2.2-23）が、各基板とも素子部に大きな変化はなかった。HighBarrier 基板素子に関しては、基板端部のバリア層にヒビが入り、金属電極の一部が剥離している状態になっていた。経時変化の図で 1500 時間付近から値が大きく振れているのは、このことが原因と考えられる。また、NormalBarrier 基板素子に関しては一部に白い結晶の様な物が観察されたが初期の観察を行っていないため、本試験によって析出したものか不明である。

次に 0 時間、1000 時間、2000 時間で取得した面内分布測定結果を示す。LBIC 画像（図 1.1.3.2.2-24）は電極とコンタクトピンの接触具合等で値が変わってしまうため、絶対値は無視しダークスポットや発電領域のシュリンクがないかに着目した。Glass、HighBarrier、NormalBarrier 基板素子は 2000 時間経過後もダークスポットや発電領域のシュリンクは見られなかった。LowBarrier 基板素子については、透明電極端（図中の上下部分）からシュリンクが起っていた。LBIC 画像の詳細解析を行った結果を図 1.1.3.2.2-25 に示す。絶対値が異なる為得られた画像等からそれぞれ規定値を決定し、規定値以上のマスを数えることによりシュリンク幅を計測したところ、1000 時間で 0.30 mm、2000 時間で 0.75 mm と徐々に広がっていることが分かった。また、発電面積（規定値以上の面積）も徐々に減少していき、2000 時間後には初期の面積から 16% 減少していた。

図 1.1.3.2.2-26、図 1.1.3.2.2-27 に示すロックインサーモグラフィーの結果においても、LowBarrier 基板素子の 1000 時間後、2000 時間後は上下に点々と発光部があり、何らかの素子状態の変化が起こっているものと考えられる。

発電領域の上下からシュリンク等が起こる理由としては図 1.1.3.2.2-28 に示す通り、透明電極がバリア層の役割を果たしており、透明電極がない部分から侵入してきた水分・酸素が素子に影響を与えているためと推測される

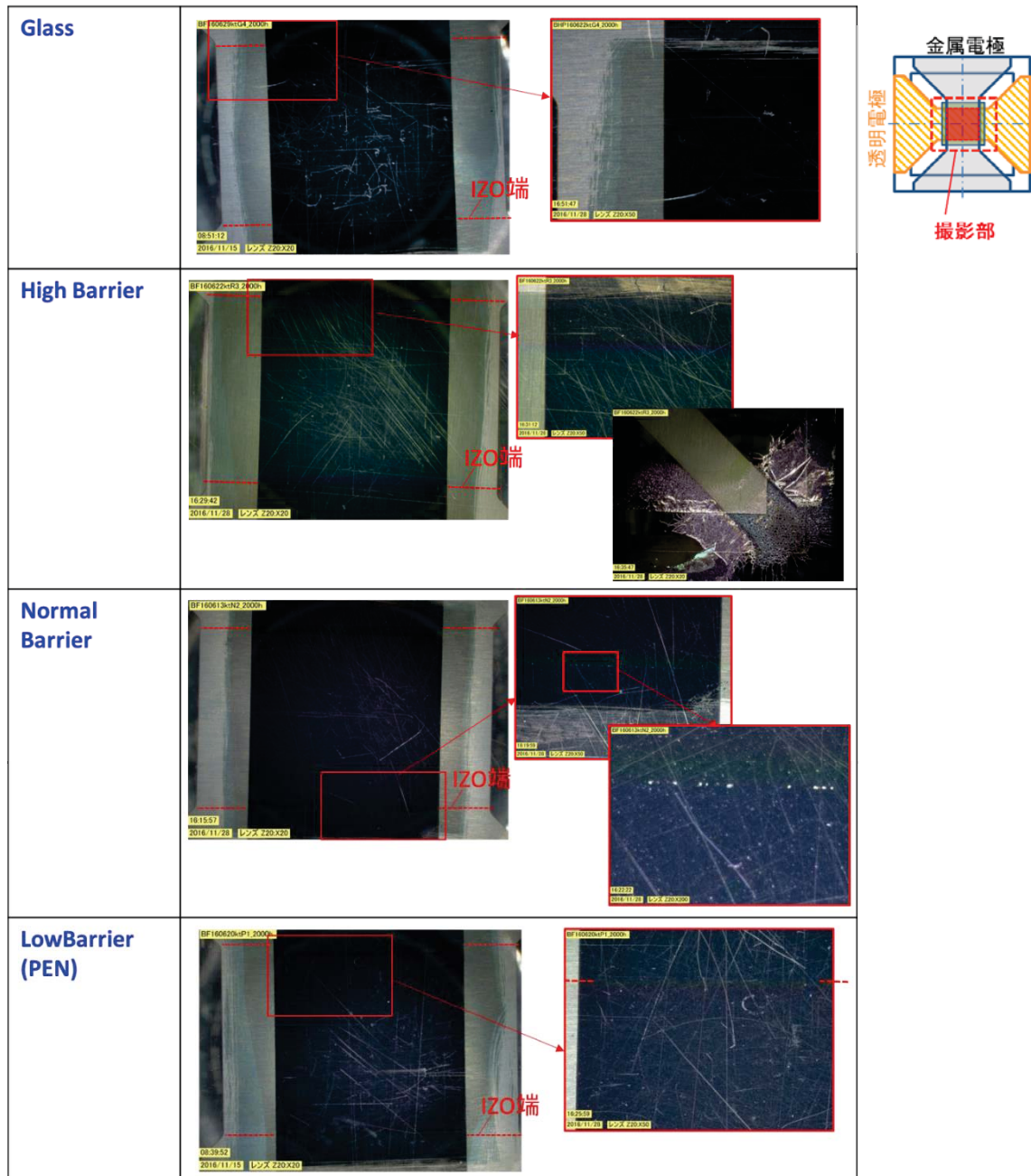


図 1.1.3.2.2-23 顕微鏡画像

※絶対値ではなく、ダークスポットや発電領域のシュリンクに着目

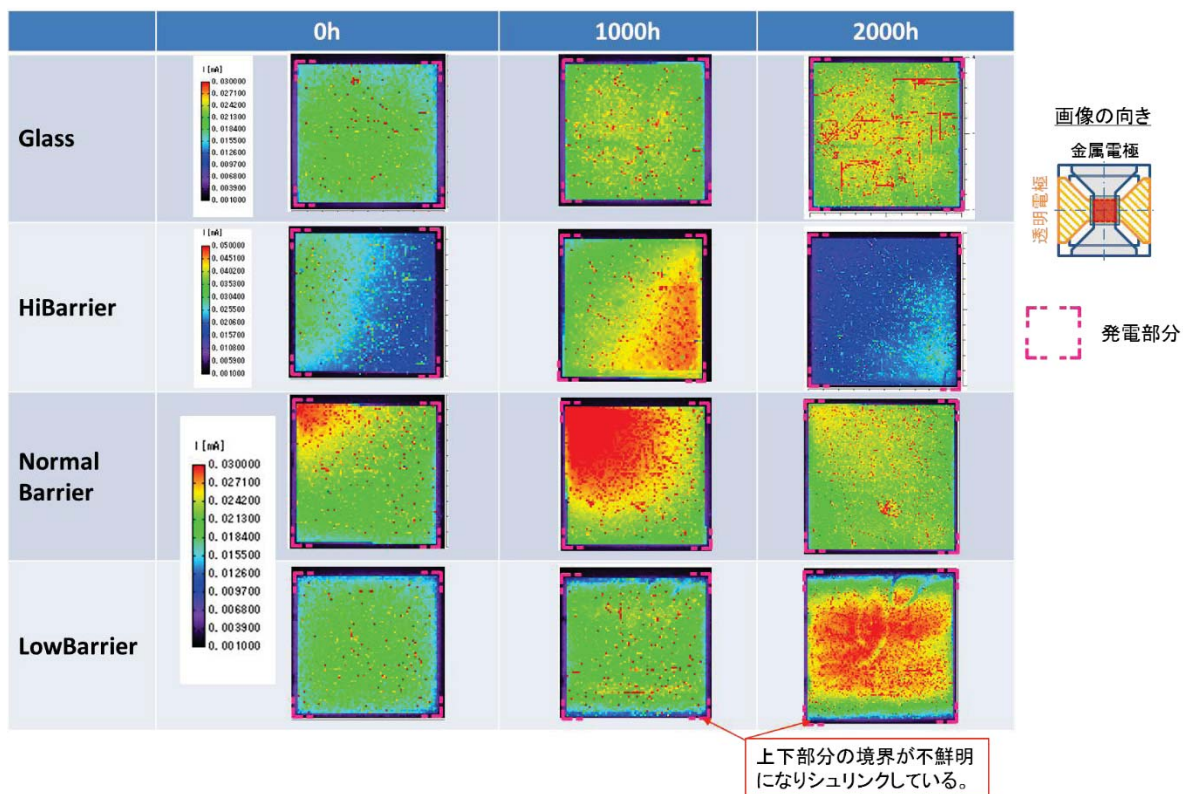


図 1.1.3.2.2-24 LBIC（電流値分布）画像

	0h	1000h	2000h
規定値	0.013mA	0.015mA	0.02mA
画像 ※規定値以上がオレンジ色			
シュリンク幅	0.0mm	0.30mm	0.75mm
規定値以上の面積	101.9 mm ²	95.9 mm ²	85.6 mm ²
面積減少率	—	4.0 %	16.1 %

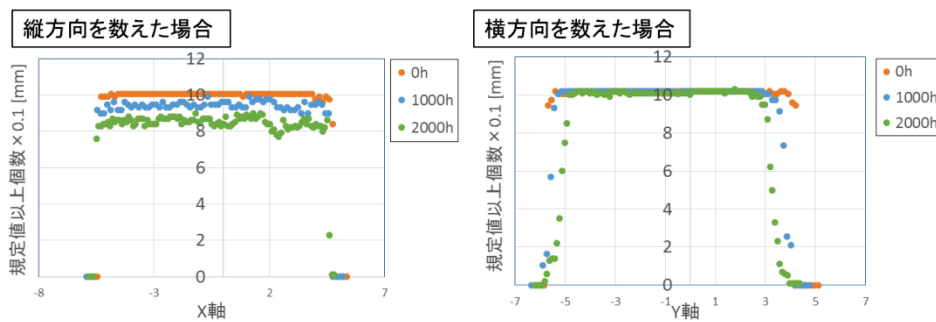


図 1.1.3.2.2-25 LBIC 画像解析結果

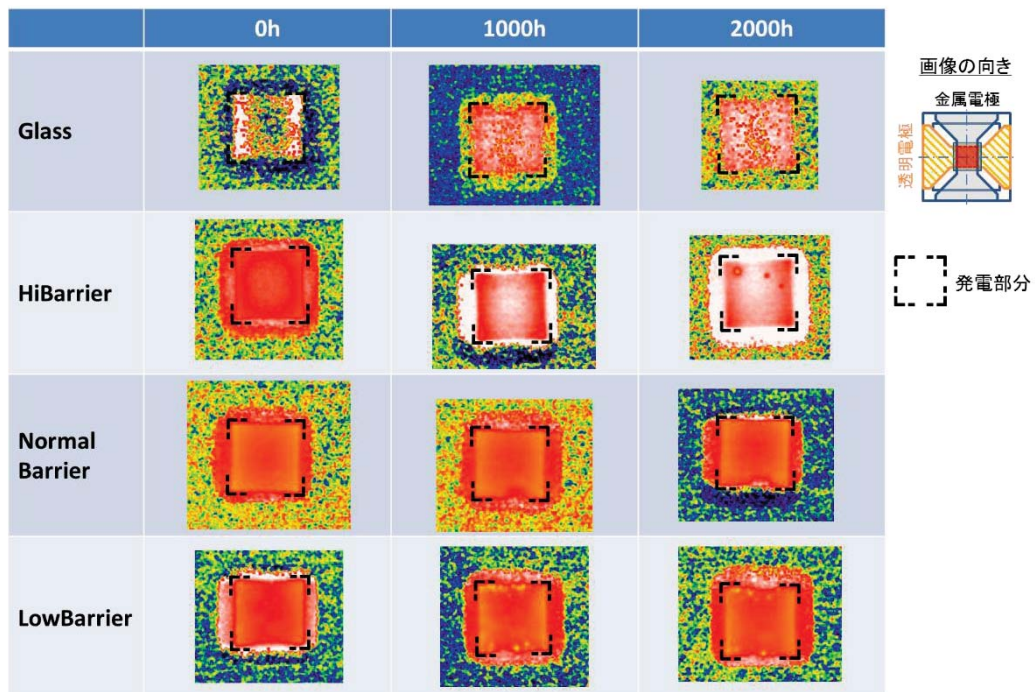


図 1.1.3.2.2-26 ロックインサーモグラフィー画像 (位相差)

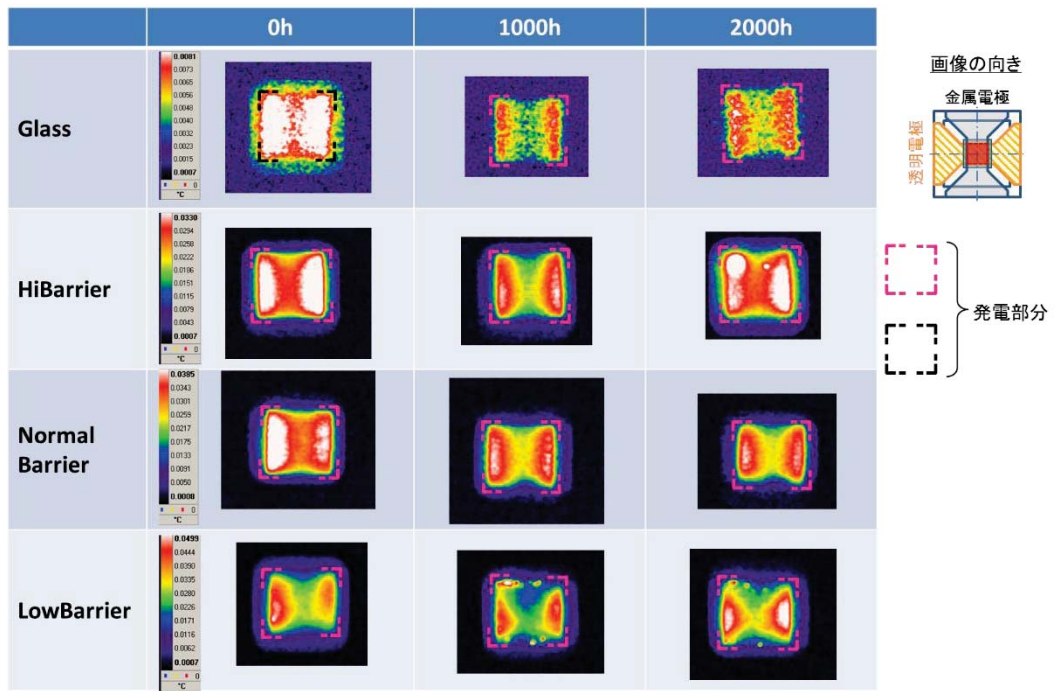


図 1.1.3.2.2-27 ロックインサーモグラフィ画像 (温度差)

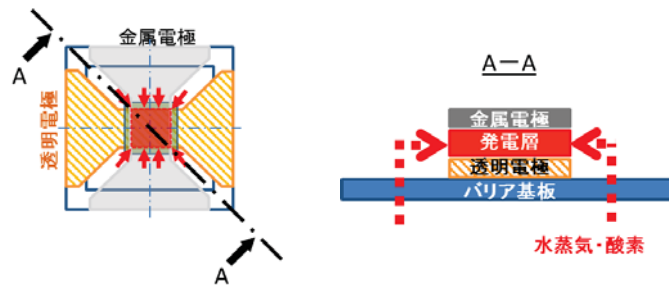


図 1.1.3.2.2-28 水蒸気・酸素侵入経路

(e) 光照射試験（再現性試験）

前項(d) 光照射試験の再現性試験を行い、同様の結果が得られるか確認を行う事を目的とした。

1) 素子仕様変更点

仕様変更は①HiBarrier 基板仕様と②ガラス基板の透明電極の 2 点である。変更内容と変更理由は表 1.1.3.2.2-16 の通りである。また、これらの透過スペクトルを図 1.1.3.2.2-29 に示す。

表 1.1.3.2.2-16 素子仕様変更点

変更事項	変更内容	変更理由
HiBarrier 基板仕様	PET 基板の市販品（HiBarrier2 とする）を使用。 バリア基板の詳細については図参照。	1 回目に使用した R2R で作製したバリアフィルムは反りがあり、素子作製が難しく、歩留まりが悪かった為。また、バリア膜の密着性が悪く、試験中に端部から剥離が生じたため。
ガラス基板の透明電極	ITO ではなく IZO に変更。IZO 層はバリアフィルムと同様、表 1.1.3.2-9 に示す方法で製膜。	その他のバリアフィルム基板と合わせるため。

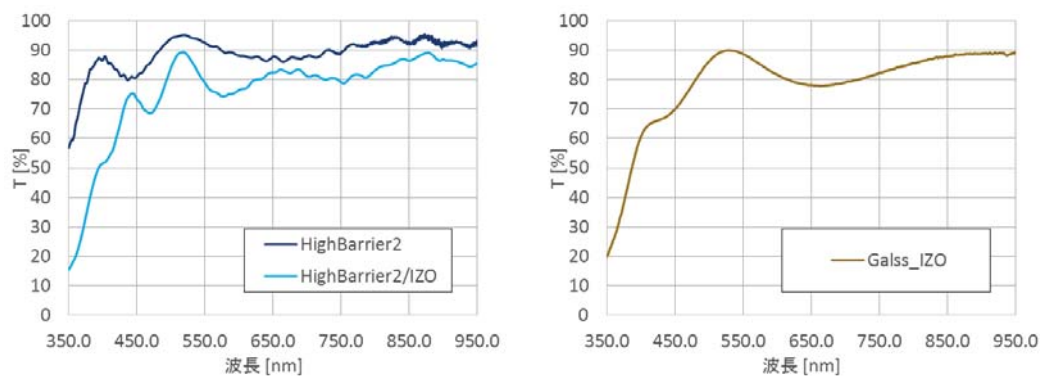
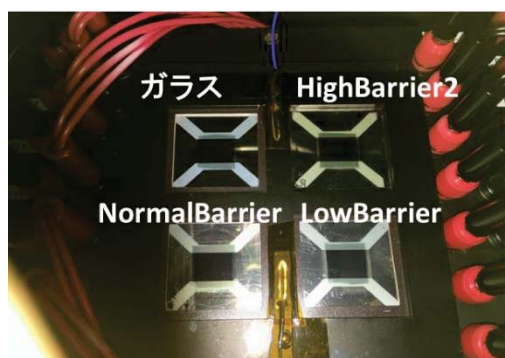


図 1.3.2.2-29 HiBarrier2 とガラス/IZO の透過スペクト

2) 評価方法及び評価装置

図 1.1.3.2.2-30 に示すバリア性の異なる基板を用いて作製した素子を用いて試験を行った。表 1.1.3.2.2-17 に評価装置及び試験条件を示す。



- Glass ; Glass/IZO
- HighBarrier2 ; PET/Barrier/IZO
WVTR 10⁻⁵g/m²/day
- NormalBarrier ; PEN/UC/SiN/IZO
WVTR 10⁻²g/m²/day
- LowBarrier ; PEN/IZO
WVTR 5 g/m²/day

図 1.3.2.2-30 素子写真及び構成

表 1.1.3.2.2-17 評価装置及び試験条件

太陽電池特性評価装置 (経時変化)	One-Sun 光照射試験システム ・光源 : XIL-05B100KP (セリック) AM1.5G, 100 mW/cm ² ・恒温恒湿槽 : SH-642 (ナガノサイエンス)
太陽電池特性評価装置 (試験前後の特性 ・IV 曲線)	太陽電池特性 : ソーラーシミュレーター (分光計器) AM1.5G, 100mW/cm ²
面内分布評価装置	・レーザー光誘起電流測定装置 LBIC (シグマ光機) レーザー波長 ; 488 nm 計測ピッチ ; 0.10 mm×0.10 mm ロックインサー モグラフィシステム カメラ ; SC7000 (赤外線カメラ) 信号発生器設定値 周波数 : 1.8 Hz 振幅 : 2 V _{p-p} DC オフセット : 1 V
基板表面温度	50℃
雰囲気	大気 (酸素 21%)
湿度	60.5%RH ※設定値(40℃98%RH)から 50℃に換算
光照射	1 sun

3) 結果

図 1.1.3.2.2-31、図 1.1.3.2.2-32 に各特性の経時変化とその初期比を示す。ガラス基板素子は最初の数十時間で急激に曲線因子が落ちたり、NormalBarrier、LowBarrier 基板素子は逆に上がったりと初期の変動が大きい。これは素子作製時の様々な要素によって引き起こされるものである可能性が高いため、各パラメータが安定してからの傾向をみることにした。安定した時間を 100 時間とし、100 時間からの経時変化を図 1.1.3.2.2-33、図 1.1.3.2.2-34 に示す。各パラメータとも 1 回目の様な顕著な違いは見られず、同じ値に収束しつつあった。変換効率の初期比はガラス基板素子のみわずかに上を推移しているが、素子作製条件による寿命特性のばらつきもあるため有意差とは言い難い。特性の経時変化からより明確な寿命評価を行うには今回の条件では加速が不十分であった可能性があるため、今後は加速の方法を検討し、より差が出やすい条件で N 数を増やしていく必要がある。

IV カーブ（図 1.1.3.2.2-35）では 1 回目同様 PEN 基板素子のみ 1000 時間後にリークが増大する傾向が見られた。また、1 回目同様試験後に顕微鏡観察を行ったが、外観上の変化は見られなかった（図 1.1.3.2.2-36）。

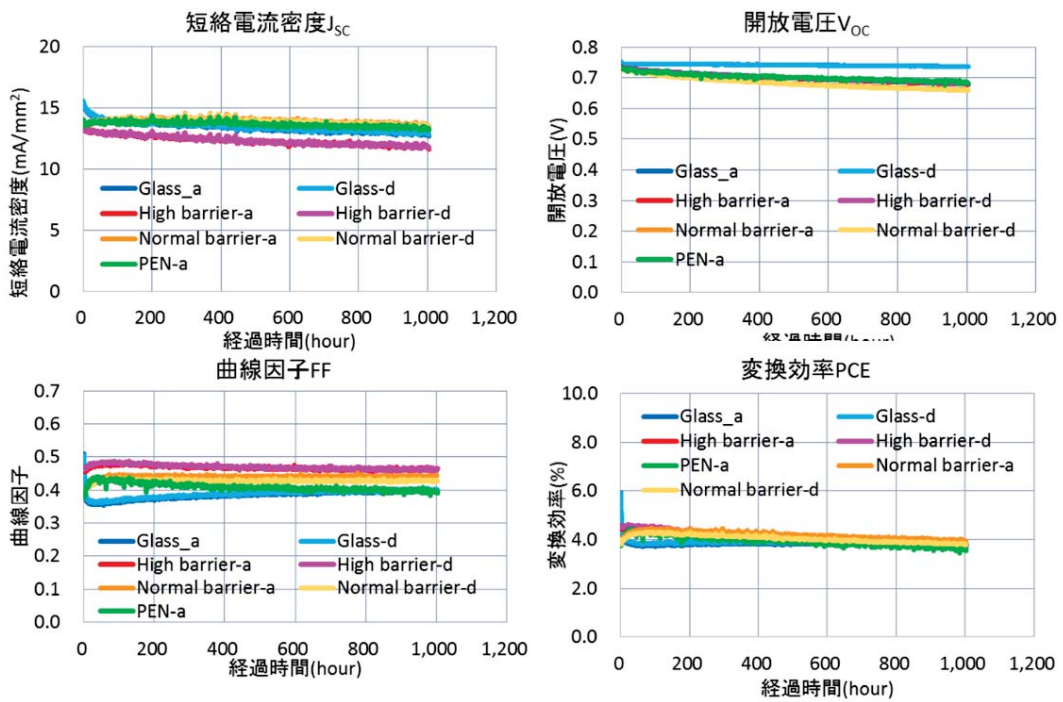


図 1.1.3.2.2-31 各パラメータの経時変化

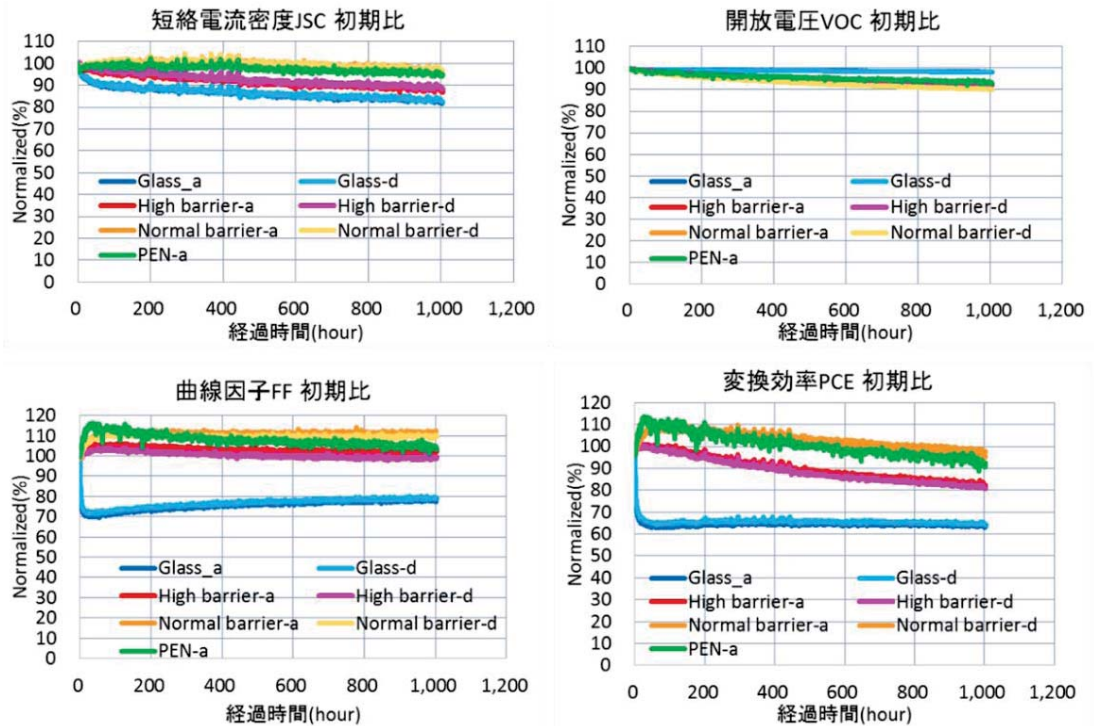


図 1.1.3.2.2-32 各パラメータの経時変化 (初期比)

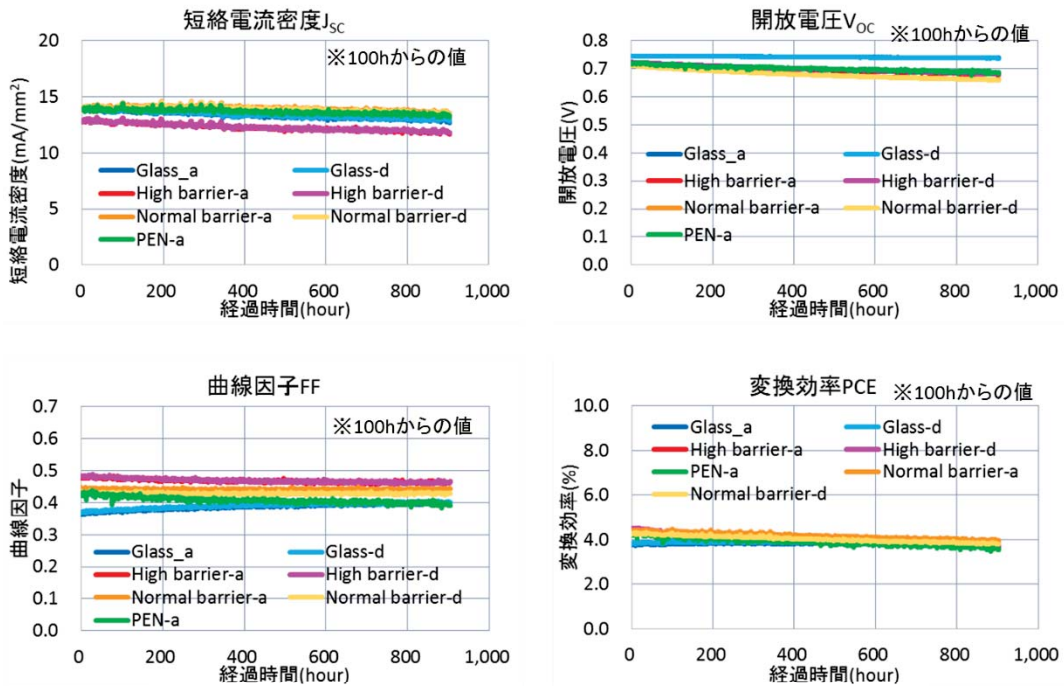


図 1.1.3.2.2-33 安定後の各パラメータの経時変化

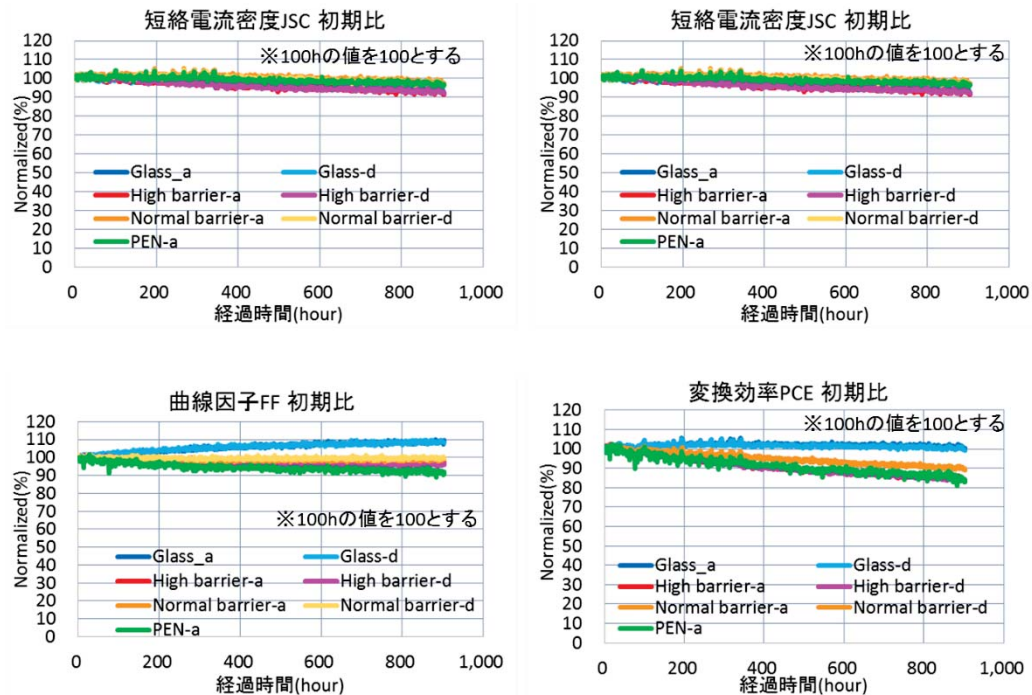


図 1.1.3.2.2-34 安定後の各パラメータの経時変化 (初期比)

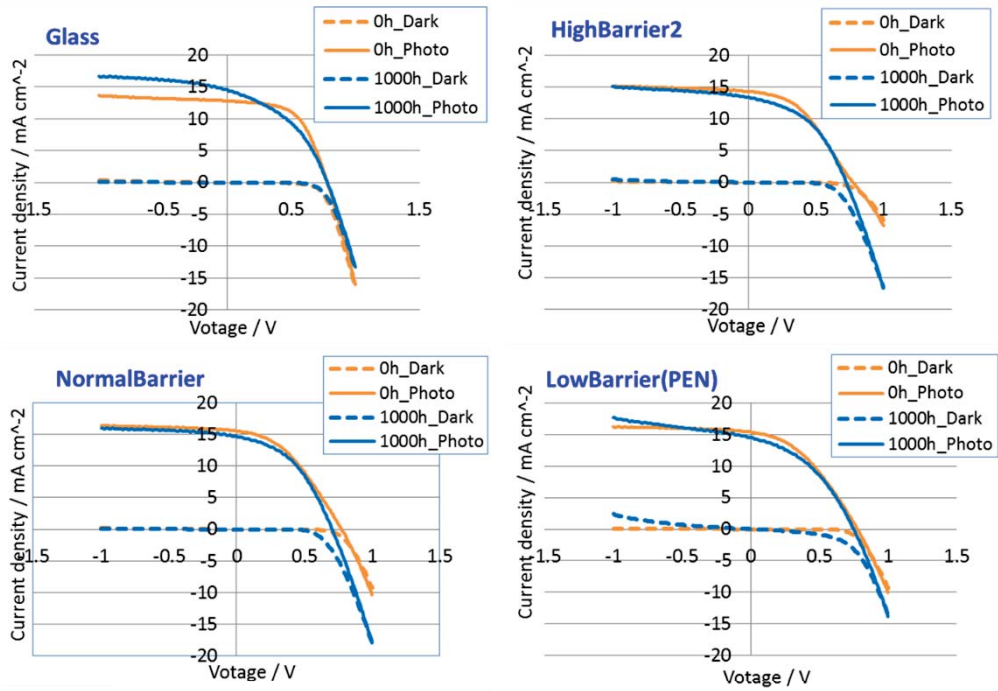


図 1.1.3.2.2-35 IV カーブ

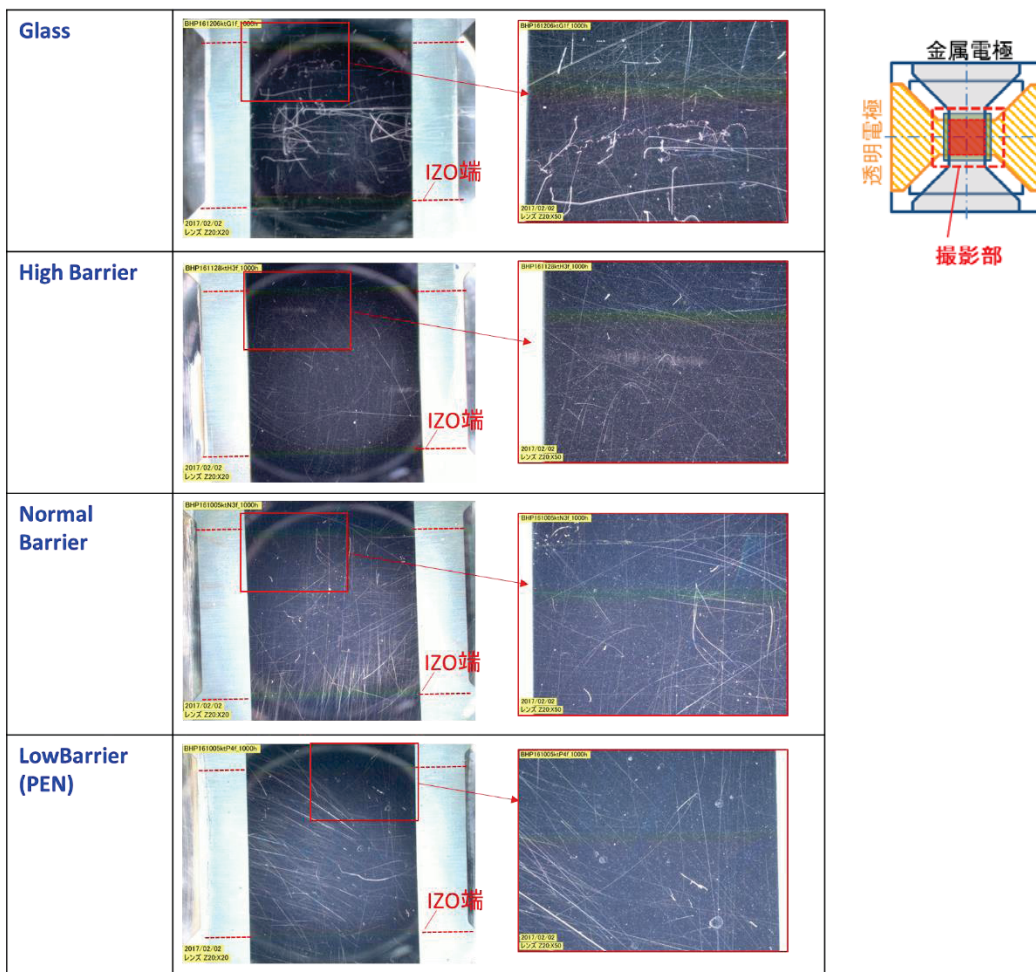


図 1.1.3.2.2-36 顕微鏡画像

次に試験前後に取得した面内分布測定結果を示す。LBIC 画像（図 1.1.3.2.2-37）では、1 回目と同様、Glass、HighBarrier、NormalBarrier 基板素子は試験後もダークスポットや発電領域のシュリンクは見られなかったが、LowBarrier 基板素子については、透明電極端（図中の上下部分）からわずかに発電領域のシュリンクが見られた。そのシュリンク幅は平均して約 0.2 mm であった（図 1.1.3.2.2-38）。また、発電領域の面積（規定値以上の面積）は 4%減少していた。

図 1.1.3.2.2-39、図 1.1.3.2.2-40 に示すロックインサーモグラフィーの結果においても、LowBarrier 基板素子の試験後の画像は図中の左下付近に点々と明るく見える部分があり、何らかの素子状態の変化が起こっているものと考えられる。

上記の様に IV カーブや面内分布測定結果については 1 回目の試験結果が再現し、LowBarrier 基板素子つまりバリア層がない基板は水分・酸素の影響を受け劣化が早いと言える。しかし、HighBarrier、NormalBarrier 基板素子については違いを見る事は出来ず、前述した様に加速が不十分だったと考えられる。実使用の為には具体的に WVTR・OTR がどれくらい必要かといったバリア性と素子劣化の定量的な相関を得る為には、更なる加速方法の検討が課題である。

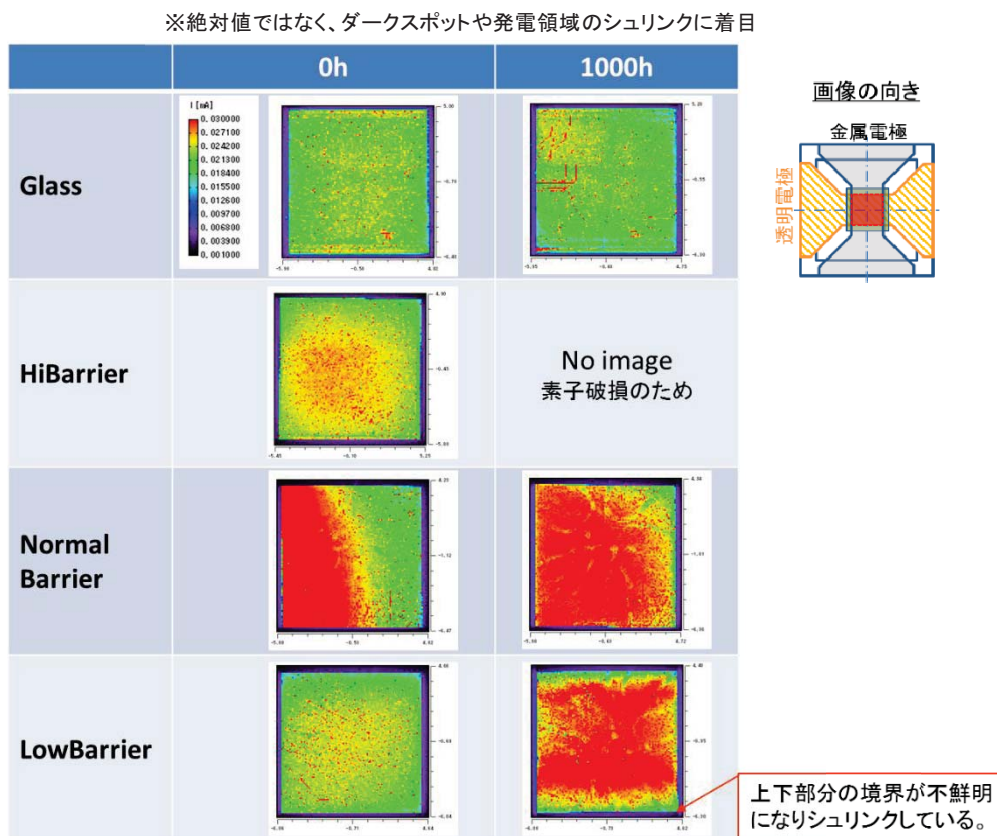
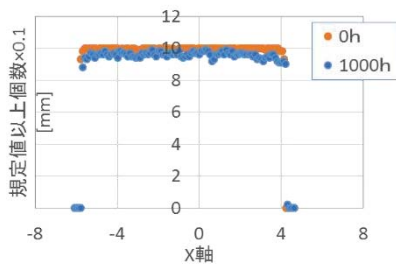


図 1.1.3.2.2-37 LBIC 画像

	0h	1000h
規定値	0.015mA	0.020mA
画像 ※規定値以上が オレンジ色		
シュリンク幅	0.0mm	0.22mm
規定値以上の面積	99.7 mm ²	95.7 mm ²
面積減少率	—	6.0 %

縦方向を数えた場合



横方向を数えた場合

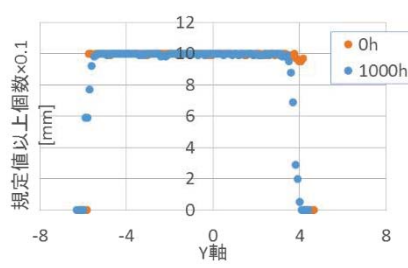


図 1.1.3.2.2-38 LBIC 画像解析結果

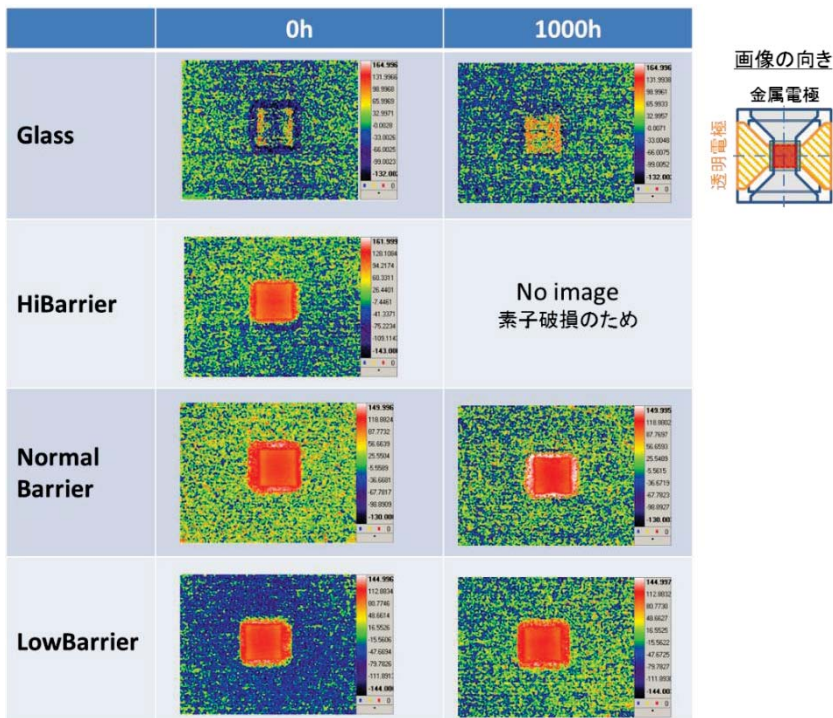


図 1.1.3.2.2-39 ロックインサーモグラフィ画像 (位相差)

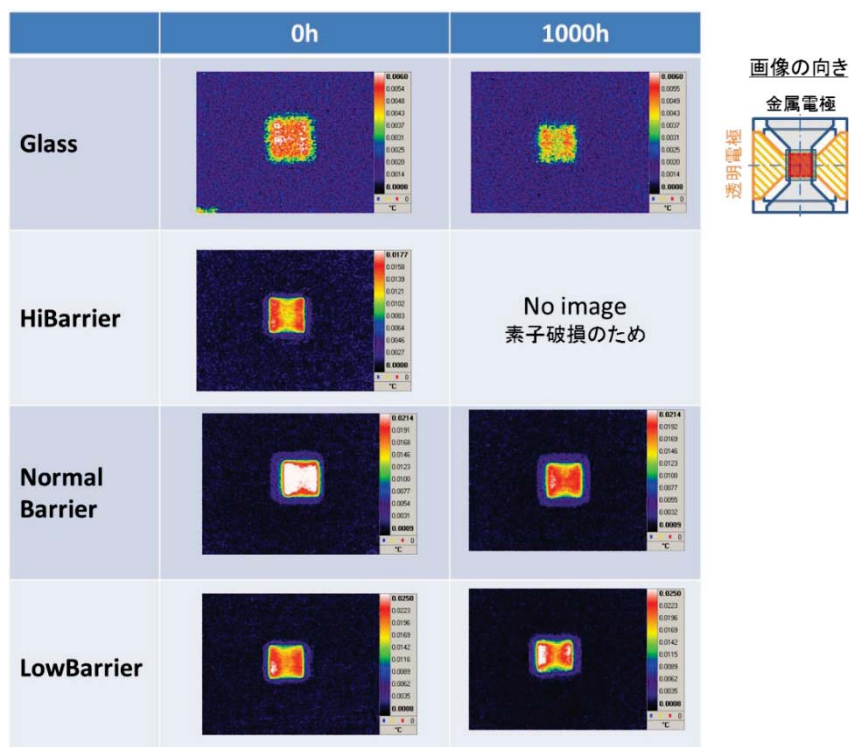


図 1.1.3.2.2-40 ロックインサーモグラフィー画像（温度差）

(f) バリア基板からの侵入の影響まとめ

暗所保管時の寿命を評価することを目的とし、Dark 条件下で 50°C、90%RH の大気中で 1000 時間の劣化試験を行った。その結果、時間と共に特性値が低下した。また、ロックインサーモグラフィーでは 1000 時間の劣化試験後の試料には発電領域内に点々と複数の発光点が見られ、LBIC では発電領域の透明電極端と四隅からのシュリンクが見られた。これは、PEN 基板から侵入した水分・酸素の影響で素子に何等かの変化が起こったためと考えられるが、具体的なメカニズム解明については今後の課題である。

次に基板の水蒸気・酸素バリア性と素子劣化の相関を調べる事を目的とし、バリア性の異なる基板を用いて作製した素子にて光照射試験を行った。その結果、IV カーブと面内分布測定では 1 回目、2 回目の試験とも PEN 基板素子のみ劣化試験後にリークや透明電極端からの発電領域のシュリンク等が見られ、再現したと言える。これは、バリア層の役割も果たしている透明電極がない部分から侵入した水分・酸素が素子になんらかの影響を与えたことが原因と考えられる。これより LowBarrier 基板素子つまりバリア層がない基板は水分・酸素の影響を受け劣化が早いと言える。しかし、具体的に必要となるバリア性の数値を示すまでには至っていない。また、特性の経時変化については 1 回目の試験では Glass、HighBarrier、NormalBarrier 基板素子の変換効率初期比はほとんど傾きが一致しているのに対し、LowBarrier 基板素子は比較的傾きが大きく性能が低下している様子が見られたが、2 回目の試験では大きな特性の差は見られなかった。作製条件による素子そのものの寿命特性ばらつきもあるため、必要なバリア性を定量的に評価する為には、今回の条件では加速が不十分であったと考えられる。

1.1.3.2.2.3 フレキシブル素子の水蒸気・酸素バリア性と素子の劣化特性の相関まとめ

フレキシブル基板太陽電池素子の水蒸気・酸素バリア性と素子の劣化特性の相関を調べることを目的とし、それに対し下記の通りの結果を得た。

- 1) 封止をしたガラス基板素子を使用し、Dark 条件下にて劣化試験（50℃、90%RH、酸素 21%）を行うことで、暗所保管時に接着剤からの水分・酸素の侵入の影響によって劣化が起こるか確認を行った。その結果、特性の経時変化や面内分布の結果からも劣化傾向は見られず、暗所であれば大気中に保管しても問題ないことを示した。
- 2) 封止をしたガラス基板素子を使用し、光照射条件下にて劣化試験（50℃、60.5%RH、酸素 21%）を行うことで、封止幅 11 mm とした場合の接着剤からの水蒸気・酸素侵入の影響の有無を確認した。その結果、リファレンスとして DRY 窒素雰囲気中で光照射試験を行った結果と劣化傾向に大きな差は見られなかったため、封止幅 11 mm で 1000 時間は接着剤からの水分・酸素侵入の影響はないことを示した。
- 3) 封止をした PEN 基板素子を使用し、Dark 条件下にて劣化試験（50℃、90%RH、酸素 21%）を行うことで、暗所保管時に基板からの水分・酸素侵入の影響によって劣化が起こるか確認を行った。その結果、基板からの水分・酸素侵入の影響と考えられる劣化が確認された。
- 4) バリア性の異なる基板を用いて作製した素子を使用し、光照射条件下にて劣化試験（50℃、60.5%RH、酸素 21%）を行うことで、水蒸気・酸素バリア性と素子劣化の相関を調べた。その結果、PEN 基板素子のみ劣化試験後に透明電極端からの水分・酸素侵入の影響と思われるリークや発電領域のシュリンク等が見られたことから、LowBarrier 基板素子つまりバリア層がない基板は水分・酸素の影響を受け劣化が早いと言える。

参考文献

[1] JIS D02025

[2] 永井一清:「バリア技術 基礎理論から合成・成形加工・分析評価まで」(共立出版, 2014)

1.1.4 フレキシブル基板基準素子作製技術の開発

(CEREBA、京都大学(化学研究所)、物質・材料機構、
京都大学(化学研究所分子材料化学研究領域))

1.1.4.1 ホール輸送材料の開発 (物質・材料研究機構)

ペロブスカイト太陽電池は簡易な溶液プロセスで作成可能であり、結晶シリコン太陽電池に迫る高い変換効率が実現されことで、低コスト・高性能の次世代太陽電池として大きな注目を浴びている。ペロブスカイト太陽電池にはいくつかの構造のデバイスがある。最もよく研究されているのは、メソポーラス構造、平面構造、逆型構造である。

メソポーラス構造では、ペロブスカイトからなる光吸収層は TiO_2 ナノ粒子等からなるメソ多孔質 (メソポーラス) 層と Spiro-OMeTAD や PTAA などのホール輸送材料 (HTM) 層の間に挟まれている。この構造は色素増感太陽電池に類似するものであり、最も高い変換効率が報告されている [1]。しかしながら、このメソポーラス層を作成するためには通常、 $400^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ という高温での焼成が必要であるため、フィルム基板に作成しにくい。

平面構造デバイスは、メソポーラス構造からメソポーラス層を取り除いた構造である。界面における電子再結合を防ぐため FTO ガラス上に形成される TiO_2 緻密層の製膜とペロブスカイト層の相性が悪く [2]、変換効率がメソポーラス構造より低い。また、ヒステリシスが大きい。

逆型構造が有機薄膜太陽電池の研究者から提案された [3]。この構造は電流の向きが他の構造と逆になっているため逆型構造と呼ばれた。この逆型構造デバイスは PEDOT:PSS などの導電性ポリマーを用いれば比較的低温でのプロセスが可能であり、そしてヒステリシスも少ないため、低温作製プロセスに向いているといわれている。

ペロブスカイト太陽電池の商用化のため、高い変換効率だけではなく、性能が長期間にわたり安定であること (高耐久性) が求められる。また、ペロブスカイト太陽電池の用途は屋外での発電に限らず、民生用にも応用できる。例えばフィルム基板上に形成して、フレキシブルの特性を生かした製品を考えることができる。その観点からすれば、低温プロセスを用いたデバイスを研究し、高効率・高耐久性を実現することは重要である。

一般的に、[6,6]-phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester (PCBM) は電子輸送層、poly-(ethylenedioxy-thiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) はホール輸送層 (HTM) として用いた逆型構造ペロブスカイト太陽電池は低温で製膜可能という利点がある一方で、PEDOT:PSS の持つ酸性がペロブスカイト薄膜の劣化に導くことがわかった。

近年、酸化ニッケル NiO を HTM として用いた逆型構造デバイスが高い変換効率と耐久性が報告されている。しかしながら、高性能 NiO 薄膜を作成する為には、通常 500°C 程度の高温での焼成が必要であるため、プラスチックフィルム基板を用いるフレキシブルペロブスカイト太陽電池の実現には不適合である。また、別の導電性ポリマー PTAA を HTM として利用することが報告されたが、変換効率と耐久性には欠点がある。

本研究では、低温プロセス・高変換効率・高耐久性のペロブスカイト太陽電池の開発を目指す。異なる種類のHTMをペロブスカイト太陽電池作製に用い、それらのデバイスの照射耐久試験が行われた。逆型構造デバイスでは、入射した太陽光は導電性ガラスを通り抜けた後、HTM層を通過してペロブスカイト層まで達するため、用いたHTM層は以下の電氣的・光学的要求を満たすことが望ましい。(1) 高い光学的透過率を持つこと。(2) 効率的にホールを輸送し、電子はブロックすること。(3) 高い紫外線吸収度を持ち、ペロブスカイト層を紫外線から保護すること。

1.1.4.1.1 ホール輸送材料としての酸化グラフェン(Graphene oxide,GO)

グラフェン(graphene)はその優れた光電氣的、物理的性質から多くの注目を集めてきた。GO、すなわち酸化グラフェンはグラフェン誘導体として、逆型構造ペロブスカイト太陽電池のHTMとして利用された。GOをHTMとして用いた太陽電池デバイスは比較的高い性能と、GOの持つ高い紫外線吸収性により高い耐久性を持つ。しかしながらGOは電気抵抗高く、太陽電池の変換効率の低下を招く。その電気抵抗を下げるには、化学的および物理的手法での改質が用いられた。例えば、*p*-TosNHNH₂ や *p*-hydrazinobenzenesulfonic acid hemihydrates を用いてGOを還元し、reduced GO (r-GO) とする方法、また硫酸を用いてGOをスルホン化する方法、導電性の単層カーボンナノチューブあるいは

poly[(9,9-bis((60-(N,N,N-trimethylammonium)hexyl)-2,7-fluorene)-alt-(9,9-bis(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethyl)-9-fluorene))]dibromide と混合する方法、マイクロ波を用いてGOを処理する方法などである。上述の方法は、GOをHTMとした太陽電池デバイスの性能を向上させる。しかしながら、強塩基、強酸、そして高温を用いてr-GOを作成することは、ペロブスカイト太陽電池の製造プロセスの複雑化およびコスト上昇を招く。そのため、より単純なアプローチでr-GO薄膜を得ることが望ましい。

本研究では、GOを150℃、30分の焼成によって還元した。GOの還元においては、焼成時間よりも焼成温度が主に重要であることが報告されている。100℃以下の温度ではGOを還元されにくい。ITO上にスピコートしたGO薄膜を150℃で焼成することによって、そのままr-GO薄膜が得られた。先にGOを処理しr-GOを得てから基板上に塗布する方法よりもはるかに製造プロセスが簡単であり、デバイス製造コスト削減につながるためである。

1.1.4.1.2 r-GOの同定

X線光電分光法(X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)を用いて、GOの還元を確認した。測定サンプルは、金(Au)薄膜(厚さ10nm)を蒸着したガラス基板上にGO薄膜(厚さおよそ2nm)を形成し、150℃で焼成した。焼成前(GO)と焼成後(r-GO)のサンプルをXPSで測定した。

図1.1.4.1-1(a)はGO(黒)とr-GO(赤)のXPSサーベイ分析データを示したものである。例えば、Au(4f)のピークを基準に考えるとr-GO(赤)の炭素C(1s)ピークが相対的に増加しており、反面、r-GO(赤)の酸素O(1s)ピークもGO(黒)のそれと比べ減少している。

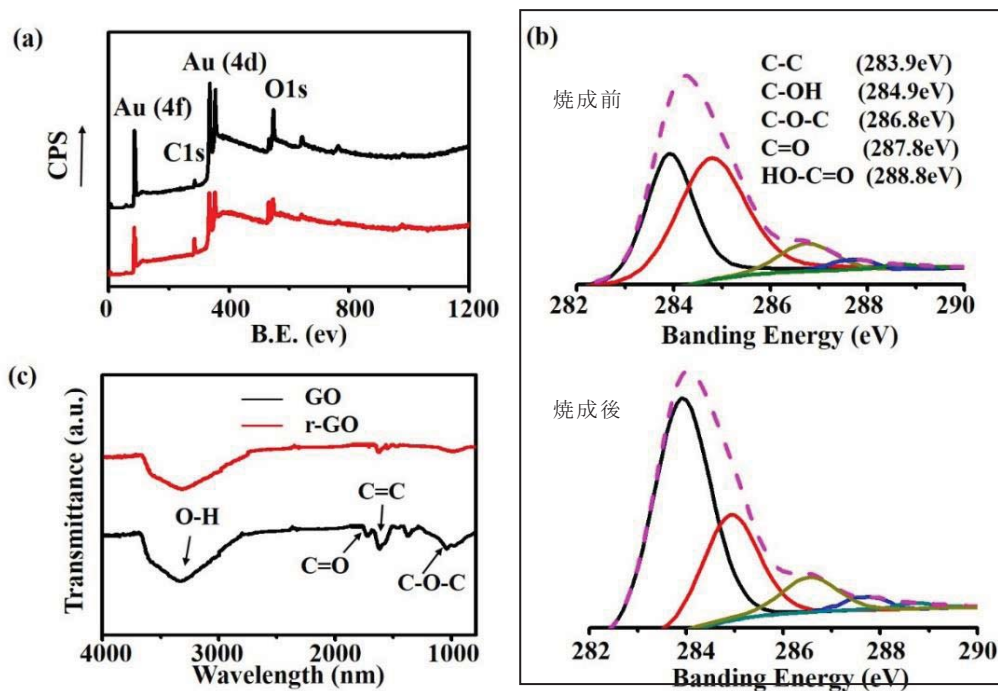


図 1.1.4.1-1 GO と r-GO の XPS スペクトル。(a) サーベイ分析, (b) C(1s) スペクトル, (c) FT-IR スペクトル。

C(1s) XPS シグナルは5種類の結合を表すXPSバンドに分解できる。: C-C (283.9eV), C-OH (284.9eV), C-O-C (286.8eV), C=O (287.8eV) そして HO-C=O (288.8eV) である。図 1.1.4.1-1(b)では、C-OH 結合を表すピーク (赤線) の強度は、C-C 結合を表すピーク (黒線) の強度と比較して、焼成前には同等な高さであったものが、焼成後には相対的に減少していることがわかる。このことは GO 中の酸素 O 原子が 150°C での焼成によって部分的に取り除かれたことを意味する。

また、焼成プロセスの間に酸素 O 原子の減少により GO 中の炭素 C 原子の再配列が起こることが予想される。そのような構造変化は FT-IR を用いて検知可能であるため、そのことによっても GO の還元を確かめられる。それが図 1.1.4.1-1(c)である。そこで測定された焼成前 (GO) 及び焼成後 (r-GO) の FT-IR 透過スペクトルが示されているが、GO の透過スペクトルには、O 原子を含む様々な官能基の吸収ピーク (凹み) が現れている。例えば、O-H 伸縮振動ピーク (3400 cm^{-1}), C=O 伸縮振動ピーク (1727 cm^{-1}) そして C-O-C 伸縮振動ピーク (1100 cm^{-1}) である。これらのピークは 150°C 焼成後、なだらかになっており、焼成によって GO が還元されたことを示している。このように XPS と FT-IR による測定によって、150°C 焼成が GO 薄膜を還元し r-GO 薄膜を得るために有力な方法であることが示された。

1.1.4.1.3 r-GO の電気的特性

r-GO の電気伝導度はペロブスカイト太陽電池の性能に影響を与えるが、それは r-GO

薄膜の厚さと還元の程度に関連する。より薄い r-GO 薄膜はより高い電気伝導度を持つと信じられている。我々は 0.2 mg/ml の GO 溶液を用い、スピコートによって厚さおよそ 2nm の GO 薄膜を作成した。異なる温度・時間で焼成を行ったいくつかの r-GO 薄膜に対して、それらの電気的特性がリニアスイープ（線形掃引）ボルタンメトリーと単純なオーム則を用いて調べられた。この測定の様式図が図 1.1.4.1-2(a) に示されている。r-GO 薄膜の電気的特性は GO 薄膜焼成時の温度と時間に関連する。そのため、様々な温度と時間で焼成し作成された r-GO フィルムを比較の為に準備した。図 1.1.4.1-2(b),2(c),2(d)からわかる通り、GO の焼成温度が 150℃、かつ焼成時間が 30 分の場合に r-GO 薄膜の電気抵抗が最も低くなる(表 1.1.4.1-1)。

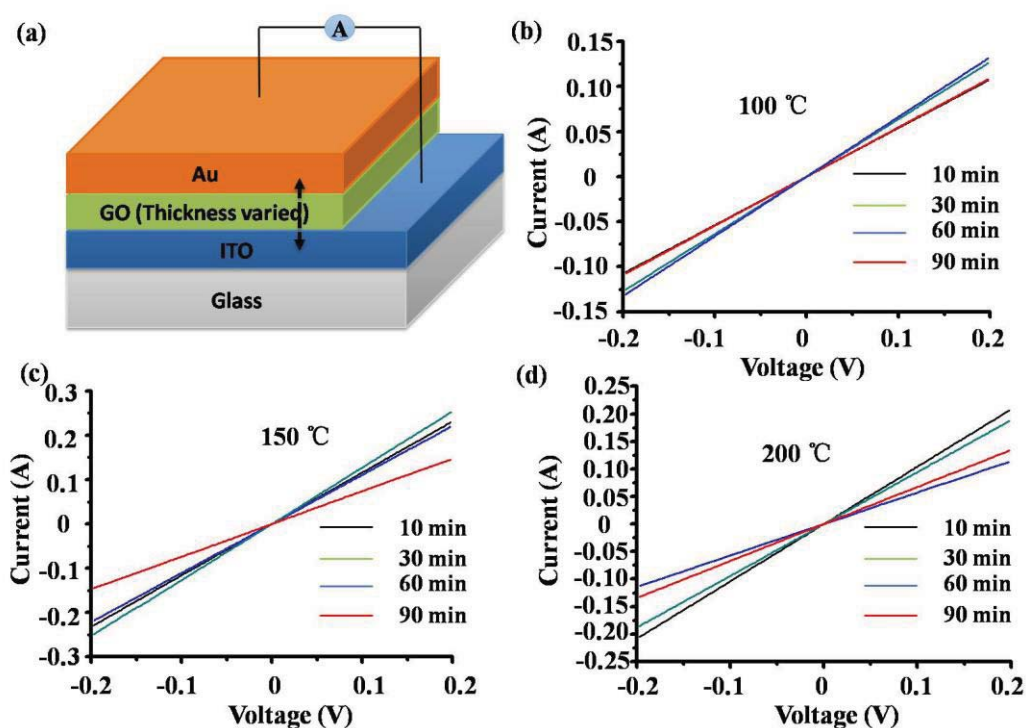


図 1.1.4.1-2 r-GO 薄膜の持つ電気抵抗を調べるための電氣的測定。(a) 本測定の様式図。それぞれ(b)100 °C, (c) 150 °C, (d) 200 °C、かつ異なる時間で焼成され作られた r-GO 薄膜に対し、線形掃引ボルタンメトリー法を用い I-V 直線が測定された。

表 1.1.4.1-1 図 4.1.1-2 において測定された I-V 直線の傾きより導出された、r-GO 薄膜の焼成温度、焼成時間と電気抵抗値（単位 Ω ）の関係。

GO と r-GO の XPS スペクトル。(a) サーベイ分析, (b) C(1s) スペクトル, (c) FT-IR スペクトル。

Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Time (min)			
	10	30	60	90
100	1.78	1.57	1.5	1.83
150	0.92	0.86	1.06	1.61
200	0.95	1.08	1.48	1.74

1.1.4.1.4 GO および r-GO の UV-vis (紫外光-可視光) スペクトル

GO と r-GO は共に、近紫外光領域(300-400 nm, 図 1.1.4.1-3(a))において強い吸収を示す。このことはペロブスカイト層を紫外線によるダメージから守り、ペロブスカイト太陽電池の寿命を延ばす為には有効である。加えて、作製された H T M 薄膜は可視光線の領域すべてにおいて高い透過率を示した(図 1.1.4.1-3(b))。

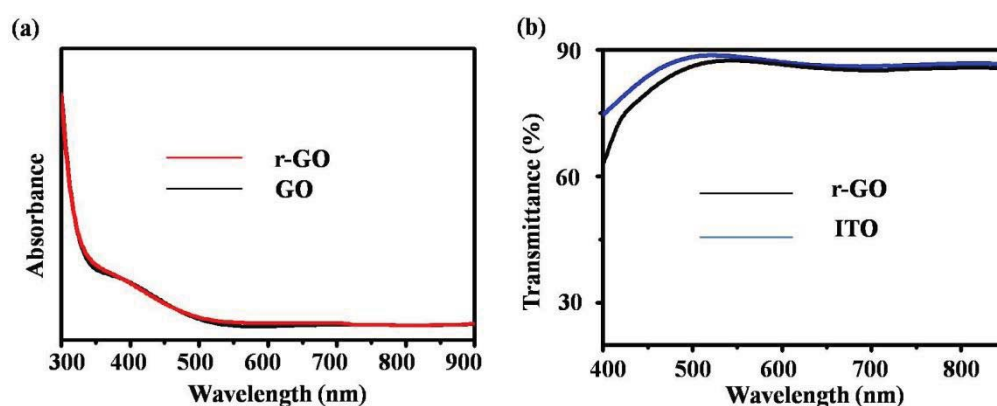


図 1.1.4.1-3 (a) r-GO と GO 薄膜の UV-vis 吸収スペクトル。(b) ITO と ITO/r-GO サンプルの光学透過率（空気をベースラインとしたもの）

1.1.4.1.5 r-GOをホール輸送材料とするペロブスカイト太陽電池の作成

次いで、ITO/r-GO/CH₃NH₃PbI₃/PCBM/BCP/Ag という構造を持つペロブスカイト太陽電池を作製した。GO, r-GO 層の作成時を除き、他の工程を窒素ガスで満たされたグローブボックス内で行った。ペロブスカイト太陽電池デバイス作成の詳細は後述の実験方法の項に記載されている。このデバイス構造の模式図とエネルギーダイアグラムが図 1.1.4.1-4 に示されている。このデバイスは厚さおよそ 300nm の緻密なペロブスカイト層を持つ。

デバイスを構成する各層の厚みやペロブスカイト層の表面状態（モフォロジー）を制御する事が高性能のペロブスカイト太陽電池を作製する上できわめて重要である。そこで我々は走査型電子顕微鏡(scanning electron microscopy, SEM)を用いてペロブスカイト太陽電池デバイス断面画像やペロブスカイト CH₃NH₃PbI₃ 層表面の画像を撮影した。ペロブスカイト層表面では、大きさ 200-300nm の結晶が緻密に分布している事がわかる（図 1.1.4.1-5）。

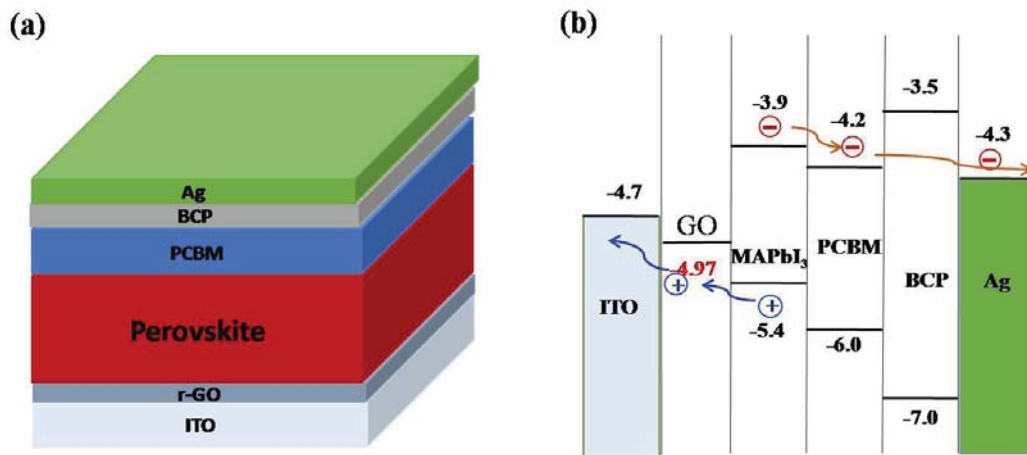


図 1.1.4.1-4 r-GO を用いたペロブスカイト太陽電池の (a) デバイス構造模式図と (b) エネルギーダイアグラム。

通常、ペロブスカイト層の製膜には1ステップ法、または2ステップ法と呼ばれる方法がある。1ステップ法ではペロブスカイトのプリカーサ（前駆体溶液）として初めから CH₃NH₃I と PbI₂ を混合した溶液が用いられる。今回我々は1ステップ法でのペロブスカイトプリカーサをスピスコート中にペロブスカイトの貧溶媒（トルエン、クロロベンゼン等）を滴下する方法[4]を採用した。この方法では、スピスコート後に 100℃ 10分焼成を行うことで非常に平滑で均一なペロブスカイト薄膜が得られることが知られている。

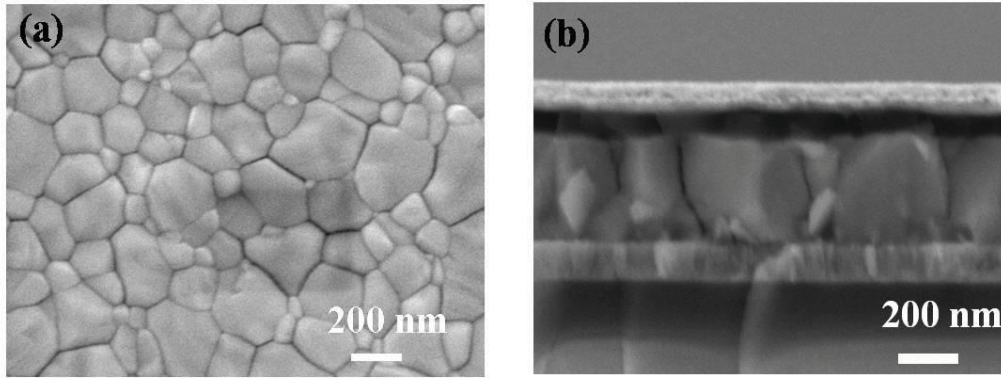


図 1.1.4.1-5 (a) r-GO 上に製膜されたペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜表面の SEM 画像。(b) r-GO を HTM として用いたペロブスカイト太陽電池断面の SEM 画像。

電流密度-電圧 (J-V) 曲線は、AM1.5G 疑似太陽光 ($100\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) の下で測定されるが、r-GO を用いたペロブスカイト太陽電池では Forward スキャン[すなわち J-V 曲線を描く際、短絡電流密度(short-circuit current density) J_{sc} 側から開回路電圧(open-circuit voltage) V_{oc} 側へと掃引する場合]と、Reverse スキャン[逆に V_{oc} 側から J_{sc} 側へと掃引する場合]の曲線のずれ、いわゆるヒステリシスが非常に小さい。我々のこれまでの経験から TiO_2 を ETM 層、spiro-OMeTAD を HTM 層として用いたペロブスカイト太陽電池では (メソポーラス型であっても) はっきりとしたヒステリシスが生じる。

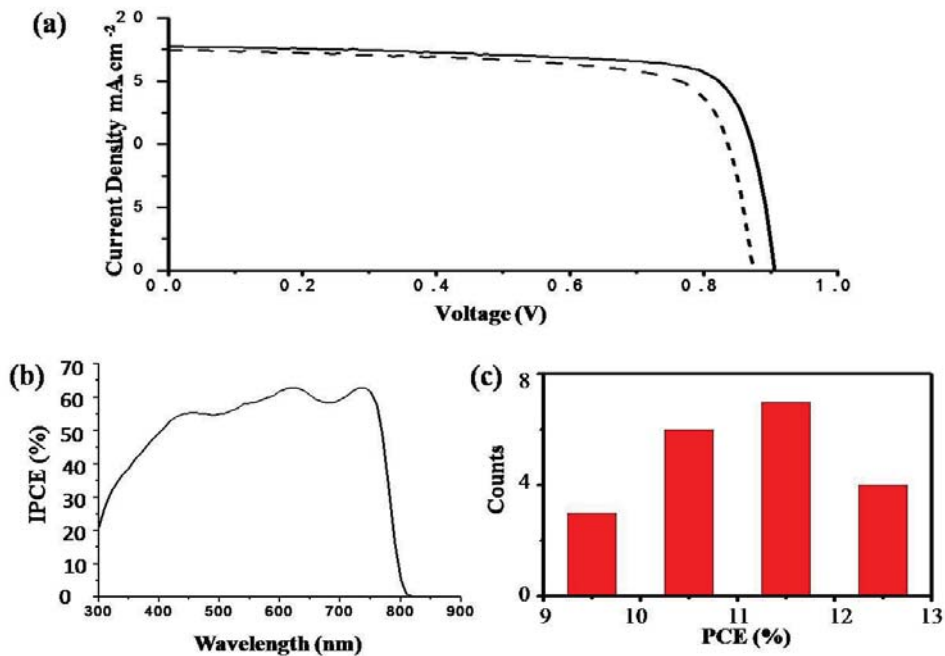


図 1.1.4.1-6 r-GO を用いた中で最も高い PCE を記録したペロブスカイト太陽電池の (a) J-V 曲線と (b) IPCE データ。(c) r-GO デバイス 20 個に対する PCE 分布のヒストグラム。

と

また、ヒステリシスの大きさは J-V 掃引時の電圧ステップ及びディレイタイムに依存する。我々が本レポートで示す J-V データは基本的に Forward スキャン(J_{sc} か V_{oc} へと掃引)、電圧ステップ 10mV、ディレイタイム 50ms、セル受光部の面積 1.02 cm^2 での測定に対して得られたものである。比較的大きな面積となる 1.02 cm^2 を採用した理由は、多くのペロブスカイト太陽電池研究で用いられる小面積のデバイスでは、その小ささに起因する測定エラーや測定自体の困難さ(XRD, UV-vis 測定)が懸念された為である。最高効率を記録した r-GO デバイスに対する J-V 曲線データと IPCE データが図 1.1.4.1-6(a)と (b)にそれぞれ示されている。電流密度 J_{sc} は 17.8 mA/cm^2 , V_{oc} は 0.91 V そして フィルファクター (曲線因子、FF)は 0.78 であり、PCE は 12.6%に達した。同構造、複数のデバイスについての PCE 分布のヒストグラムを図 1.1.4.1-6(c)に示す。この構造のペロブスカイト太陽電池は高い再現性を有することがわかる。

GO は多くの溶媒には溶解し難いため、ITO 上をスピコートによって均一かつ完全にカバーすることは難しい。もし HTM が ITO 上を完全にカバーできなければ ITO とペロブスカイト層が短絡し、ホールと電子の再結合が起こり、結果としてデバイスの性能は低下する。また、スピコートされたペロブスカイト層表面のモフォロジーはその下の HTM 層の出来に大きく影響されることが知られている。もしも HTM 層が ITO 表面を均一に、かつ完全にカバー出来なかった場合、その事が HTM 上に塗布されるペロブスカイト結晶の均一な成長に悪影響を及ぼし、やはり望ましくない内部の短絡 (HTM と E TM の接触など) を生じるだろう。それゆえに、ITO 上を均一かつ完全にカバーする HTM 層を作成することが大切である。

以上の理由により、HTM 薄膜表面を改善することにした。良好なフィルム形成能力を有し、またペロブスカイトと ITO の電子エネルギー準位によく適合する事から、PEDOT:PSS は逆型構造ペロブスカイト太陽電池の HTM として広く用いられている。我々は PEDOT:PSS を利用することで ITO 表面を完全にカバーし、かつ高品質のペロブスカイト薄膜が作成可能であると予想した。ITO 表面を均一かつ完全にカバーした r-GO/PEDOT:PSS 2重 HTM 層の SEM 画像が図 1.1.4.1-7(b)である。

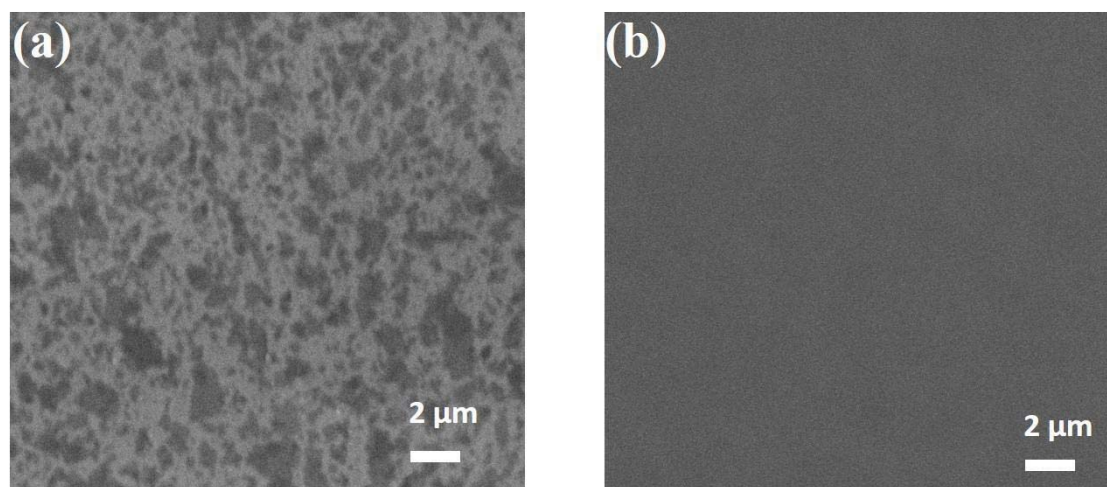


図 1.1.4.1-7 (a)r-GO、 (b)r-GO/PEDOT:PSS 2重 HTM 層 それぞれに対する薄膜表面 SEM 画像。

図.1.1.4.1-8 は GO, r-GO, r-GO/PEDOT:PSS それぞれをHTM層として採用したペロブスカイト太陽電池の J-V 曲線を示したものである。対応した各種パラメーターが表 1.1.4.1-2 にまとめられている。

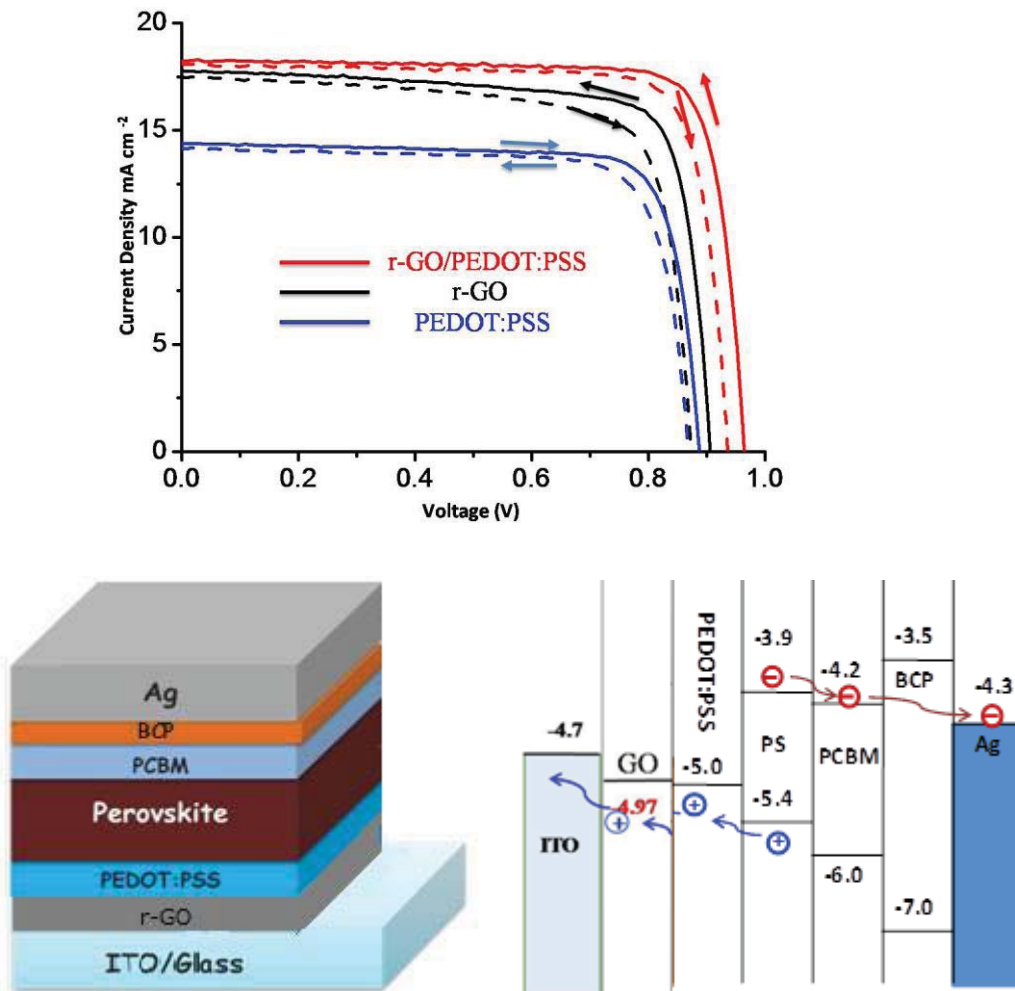


図 1.1.4.1-8 (上) PEDOT:PSS, r-GO そして r-GO/PEDOT:PSS, を HTM としたペロブスカイト太陽電池それぞれの最高効率デバイスの描く J-V 曲線。(左下) r-GO/PEDOT:PSS デバイス構造模式図。(右下) エネルギーダイアグラム。

表 1.1.4.1-2 からわかる通り、r-GO/PEDOT:PSS 2重 HTM 層の採用によって、すべてのパラメーターが改善されている。このことは PEDOT:PSS 層の均一さが、その上に製膜されたペロブスカイト膜を均一で高品質なものとしたと考えられる。それに加えて、r-GO/PEDOT:PSS/CH₃NH₃PbI₃ のエネルギーダイアグラム(図 1.1.4.1-8 右下)においては、それらの価電子帯上端のエネルギー準位がなめらかに結ばれることで抵抗が減少し、電流が増大されたと考えられる。

表 1.1.4.1-2 PEDOT:PSS, r-GO そして r-GO/PEDOT:PSS を HTM 層として採用した P S C デバイスそれぞれの各種パラメータ (受光面積 1.02cm²)。

	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF	Eff [%]
r-GO-Forward	17.5	0.873	0.751	11.5
r-GO-Reverse	17.8	0.905	0.784	12.6
PEDOT-Forward	14.2	0.868	0.786	9.7
PEDOT-Reverse	14.4	0.888	0.803	10.2
r-GO/PEDOT-Forward	18.1	0.936	0.816	13.8
r-GO/PEDOT-Reverse	18.2	0.964	0.83	14.6

1.1.4.1.6 MAPbI₃の大気中での耐久性について

我々の研究の目的は、ペロブスカイトそのものの耐久性及びペロブスカイト太陽電池の太陽電池デバイスとしての耐久性の両方である。一般的に物質やデバイスの耐久性は、大気（湿度と酸素を含む）に対する耐久性、光照射に対する耐久性、そして熱に対する耐久性などが考えられる。ペロブスカイト太陽電池の大気に対する耐久性は、ペロブスカイトの絡む様々な化学反応と関係している。

メチルアンモニウムヨウ化鉛(CH₃NH₃PbI₃, MAPbI₃)の例がまず重要だろう。現在、このペロブスカイトが最も良く利用されている為である。大気中に含まれる2つの要素、水分 H₂O そして酸素 O₂ はペロブスカイト太陽電池を化学的に劣化させる。封止を行っていないデバイスでは、劣化に伴ってペロブスカイト層の色が MAPbI₃ の焦げ茶色からヨウ化鉛 PbI₂ の黄色へど変色する。H₂O と O₂ によるペロブスカイト太陽電池の劣化に注目した論文は今までにいくつか出版されており、例えば水分による劣化メカニズムは Wang その他[5]の研究などがある。

MAPbI₃ の加水分解は、それが湿度のある環境に晒された場合に生じる。まず、MAPbI₃ は H₂O の存在下で PbI₂ と MAI へと分解する。そして MAI はさらに CH₃NH₂ (aq) と HI (aq) に分解する。HI (ヨウ化水素酸) 水溶液は酸素 O₂ と反応し I₂(s) と H₂O(l) を形成する、あるいは H₂(g) と I₂(s) へと分解する。HI が消費されることで、ペロブスカイトの分解とペロブスカイト太陽電池の性能劣化に関わる要素全てが促進されてしまう。Frost その他[6]は2つの可逆反応を提案した。ここでは、H₂O と nMAPbI₃ が結びつき、CH₃NH₂ と [(CH₃NH₃⁺)_{n-1}(CH₃NH₂)_nPbI₃][H₂O] を形成し、さらに後者は[(CH₃NH₃⁺)Pb₃]_{n-1}, HI, PbI₂ そして H₂O へと分解する。CH₃NH₂ と HI は共に常温で気体であり、そのことが封止されていないデバイスの劣化を容易に加速する。Snaith その他は弱い水素結合が結晶中に形成され、結合されていない MAI を生み出し、それが結晶格子中から逃げ出してしまふことで、最終的に PbI₂ が生成されてしまふと推測した。

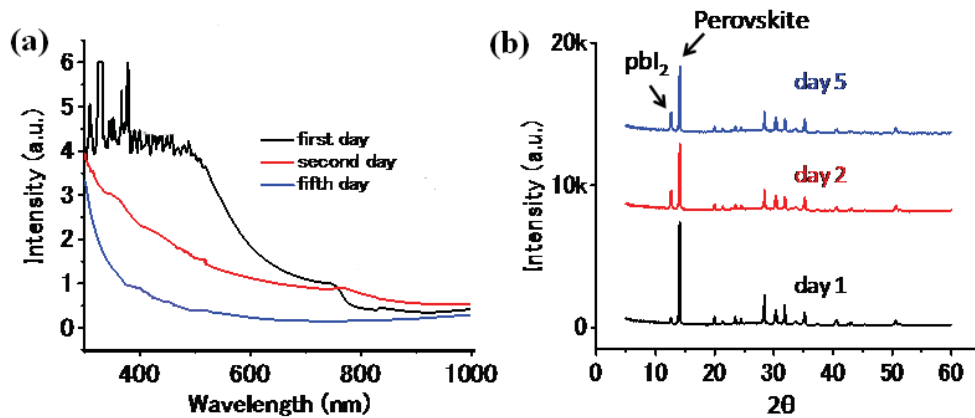


図 1.1.4.1-9 封止をしない場合のペロブスカイト MAPbI_3 薄膜の、大気中での急激な劣化。(a) MAPbI_3 薄膜が焦茶色から黄色へと変色してゆくのに伴い、UV-vis 吸収スペクトルも減衰してゆく。(b) XRD 測定データにより、薄膜の変色は MAPbI_3 がヨウ化鉛 PbI_2 へと分解してゆく事によるものだとわかる。

我々はペロブスカイト薄膜の耐久性を調べるため、それを封止無しで大気中に静置した。その劣化プロセスが UV-Vis 吸収スペクトル測定と XRD 測定を用いて調べられた。それらの結果が図 1.4.1-9 に示されている。封止無しではペロブスカイト薄膜は大気中で急激に劣化することがわかる。

一方で、中空ガラス（キャビティガラス）カバーによって簡単な封止をしたペロブスカイト薄膜は長時間にわたって分解しないということが図 1.4.1-10 から言える。大気中におけるペロブスカイト薄膜自体の劣化は、単純に封止を行うことで大きく食い止められることが判った。

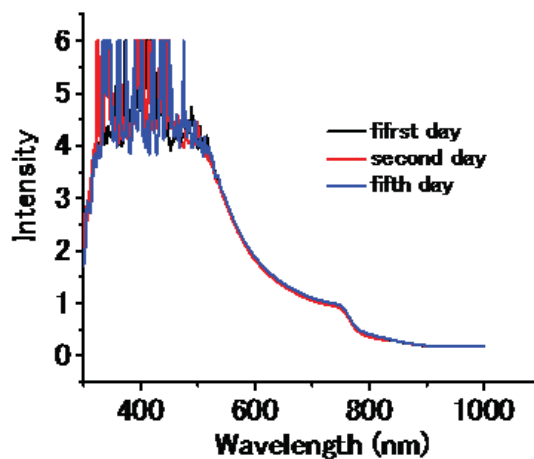


図1.1.4.1-10 中空ガラスによって封止されたペロブスカイト MAPbI_3 薄膜の UV-vis 吸収スペクトル。ITO ガラス + 中空ガラスをベースラインとしたもの。5 日間ではそれほど変化が見られない。

1.1.4.1.7 r-GO または r-GO/PEDOT:PSS を HTM として用いたペロブスカイト太陽電池の短絡状態における光照射耐久性試験

我々は r-GO を用いたペロブスカイト太陽電池を作成後、それを GB 内で中空ガラスによって封止した。そしてそれらのデバイスの連続光照射に対する耐久性を調べるため、疑似太陽光照射装置 (B I R - 5 0 太陽電池耐光性試験システム, 分光計器株式会社。クラス A A A のソーラーシミュレータと恒温機が組み合わされている。波長 420nm 以下の紫外光は光学フィルターを用いカットオフされている。) を用い、長時間の耐光性試験を行った。

光照射に対する耐久性の試験には、デバイスの正極と負極を配線で結ばない (開放、open circuit) 場合とデバイスの正極と負極を配線で結ぶ (短絡、short circuit) 場合があるが、まず今回は短絡状態での試験を行った。

図 1.1.4.1-11 は r-GO のみを HTM とした、(ITO/r-GO/ MAPbI₃/PCBM/BCP/Ag) の構造をもつペロブスカイト太陽電池の短絡状態における、1 sun 連続光照射の下での J_{sc}, V_{oc}, FF そして PCE の時間変化を示したものである。

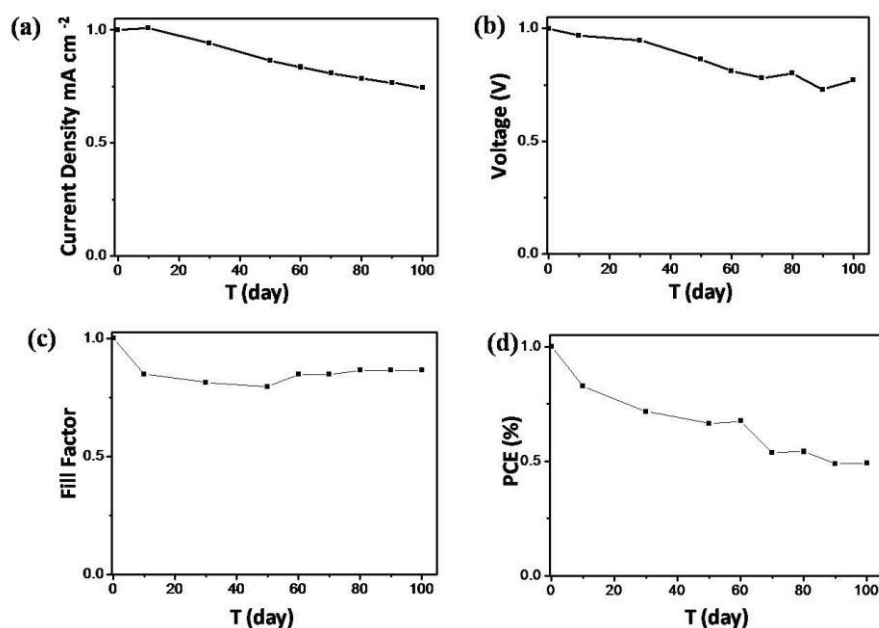


図 1.1.4.1-11 r-GO を HTM として用いたペロブスカイト太陽電池デバイスを短絡状態で長時間の光照射に晒した場合の (a) J_{sc}, (b) V_{oc}, (c) FF そして (d) PCE の時間変化。

これらの図からは、J_{sc} は光照射開始後およそ 10 日目からだんだんと減少し始め、以後ずっと減少し続けること、V_{oc} は J_{sc} と似た傾向を示すこと、FF ははじめの 10 日間で急速に減少し、そしてそれから減少がゆるやかになり、約 2 か月後には多少上がり始めること、などが読み取れる。このデバイスは短絡状態での 100 日間の連続光照射後においても元の PCE の約 50% の値をキープした。PCE は初期段階で減少し、そして始めの 2 か月間は FF と同様にゆるやかな減少傾向を示す。その後再び急

速に減少し、そして V_{oc} と類似した傾向へと変化する。

一般的に、短絡状態よりも開放状態での連続光照射に対するデバイス性能劣化の方がより深刻であることが知られている。開放状態では光照射によって生まれた電荷（電子・ホール）の逃げ場が無いいため、それらがデバイス内部に蓄積される、あるいはそこでの電荷再結合によってデバイスがダメージを負うだろうことは容易に推測できるが、それでもなぜペロブスカイト太陽電池は短絡状態の光照射に対してさえ大きな性能低下を引き起こすのであろうか？

長時間の連続光照射を行った後のデバイスを分解し、XRD測定を行ったデータを図 1.1.4.1-12(a)-1,(a)-2 に示す。

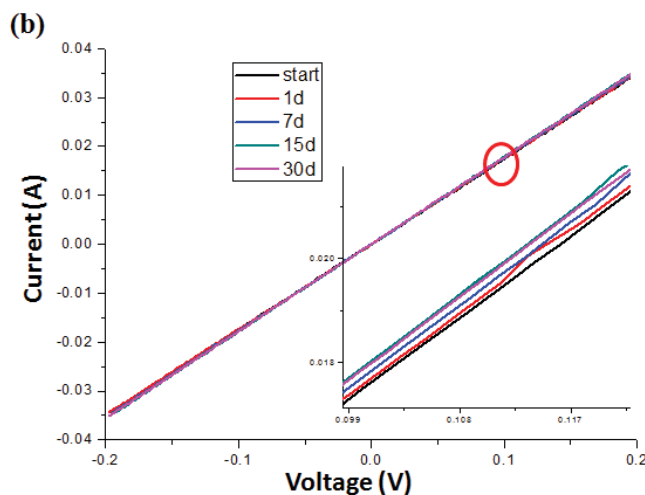
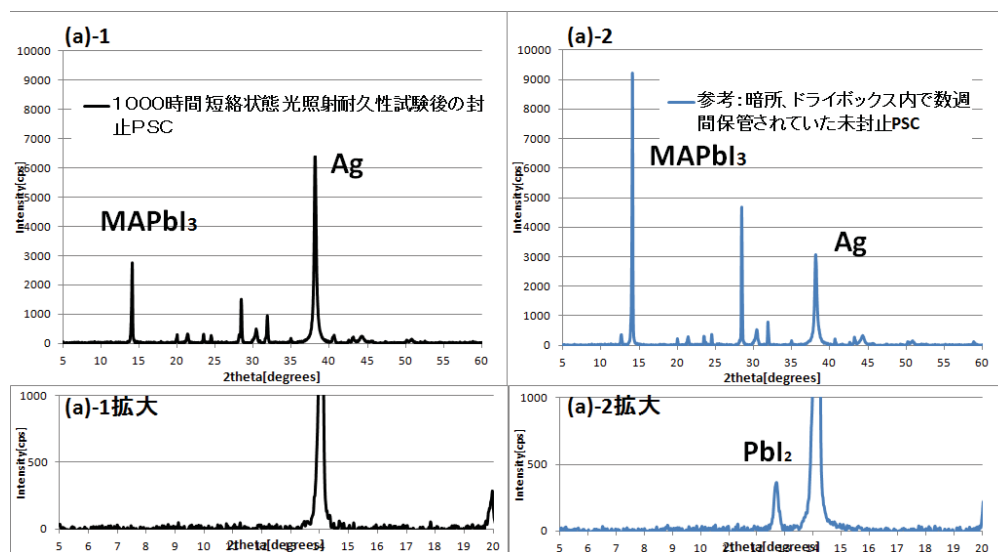


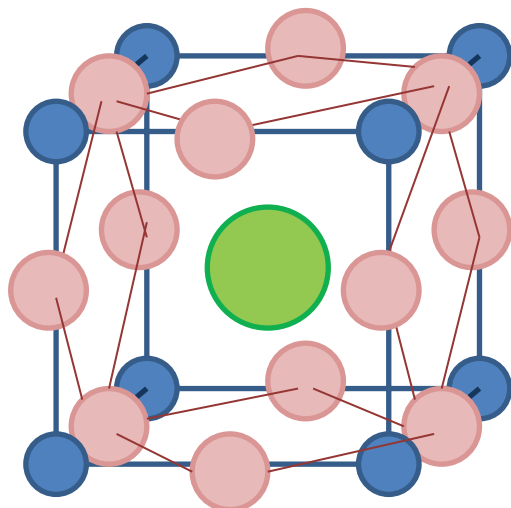
図1.1.4.1-12 (a) -1 短絡状態、光照射の下で1000時間放置されたペロブスカイト太陽電池のXRDデータ。 PbI_2 ピークが存在しない。(a)-2 暗所、ドライボックス内で数週間保存されていたペロブスカイト太陽電池のXRDデータ。 PbI_2 ピークが存在する。(b) 線形掃引ボルタンメトリーによって得られた、長時間光照射に対するr-GO薄膜の電気抵抗値の変化。

黒線で描かれたデータ(a)-1 が封止を行い、短絡状態で長時間連続光照射を行ったデバイスに対する XRD データである。そこにはペロブスカイトの分解を示すはずの PbI_2 ($2\theta=12.67^\circ$) ピークが存在しなかった。比較のため、封止をせずに数週間ドライボックスに静置したデバイスの XRD データを青線(a)-2 で示す。連続光照射を行わなかったデバイスでさえ、 $2\theta=12.67^\circ$ の PbI_2 ピークがわずかに存在する事がわかる。(ペロブスカイト MAPbI_3 自体のピークの高さも異なっているが、これは MAPbI_3 の製膜時の出来によって、フィルムの個体差としてこの程度は変化するため、これが劣化による物かどうかは判らない。) このことは短絡状態での長時間連続光照射に対してペロブスカイトが分解していない可能性を示している。

私たちは次に HTM 薄膜の劣化を疑った。r-GO 薄膜が長時間連続光照射で劣化したかどうかを確かめる為、図 1.1.4.1-2(a)と同様のデバイスを作成し、その電気抵抗値の変化を調べた。その結果が図 1.1.4.1-12(b)である。基本的に r-GO の電気抵抗値は長時間の光照射の下でも変化しなかったことがわかる。

現在では、ペロブスカイト太陽電池に起こる大きな性能低下は主にイオンマイグレーション(ion migration)、すなわち電界あるいは熱拡散によるイオンの望まない移動であると考えられている[7][8]。なぜならば、光照射を受け続けているデバイス内部では、ペロブスカイト層で生まれたホールと電子はそれぞれ r-GO 層と PCBM 層に蓄積される。デバイスが開放状態であれば当然であるが、短絡状態であっても E T M と H T M あるいは I T O と銀電極のキャリア伝導度が有限である以上、その電荷の蓄積は避けられないはずである。

ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は 1 つのメチルアンモニウムカチオン (CH_3NH_3^+) を中心として見た場合、その周りを 12 個のヨウ化物イオンが取り囲む構造を持つが、この状態はそれほど安定な状態ではないと言われる。



(緑：メチルアンモニウムカチオン、赤：ヨウ化物イオン、青：2 価の鉛カチオン)

封止されていないデバイスであれば、それぞれのイオンに対し水分や酸素を原因とする化学的な攻撃が行われるのは当然として、封止されたデバイスであっても、上で述べたような電荷の蓄積の影響や光照射によって生まれた熱振動・電子励起などによ

って、イオンが分解あるいは剥ぎ取られる可能性がある。このイオンの移動、イオンマイグレーションはペロブスカイト太陽電池を構成する各層の界面を破壊すると考えられる。例えば、ペロブスカイトからヨウ化物イオンがわずかに逃げ出し、E T MあるいはH T M層との界面に極薄のアモルファス PbI_2 薄膜を形成したならば、それは XRD では検出出来ない。(図 1.1.4.1-12(a)-1 の結果のみから、ペロブスカイトが全く PbI_2 に分解していない、と断定するには情報がまだ不足している。)

またイオンマイグレーションだけではなく、今回の r-GO デバイスに限って言えば、GO は多くの有機溶媒に溶けにくい事から ITO 上を均一・完全にカバーする事は難しく、r-GO 製膜直後は無事であったとしても、光照射による熱振動等でピンホールが生じてしまう可能性もある。加えて、r-GO と ITO の間の付着力もそれほど強くないと思われるため、界面剥離が起こると考えられる。

引き続き、2重H T M層、ITO/r-GO/PEDOT:PSS / MAPbI₃/PCBM/BCP/Ag の構造を持つペロブスカイト太陽電池の長時間光照射に対する耐久性試験も行われた。

図 1.1.4.1-13 にその結果を示した。光照射 500 時間後に PCE は元々の値の 78% の効率を記録している。

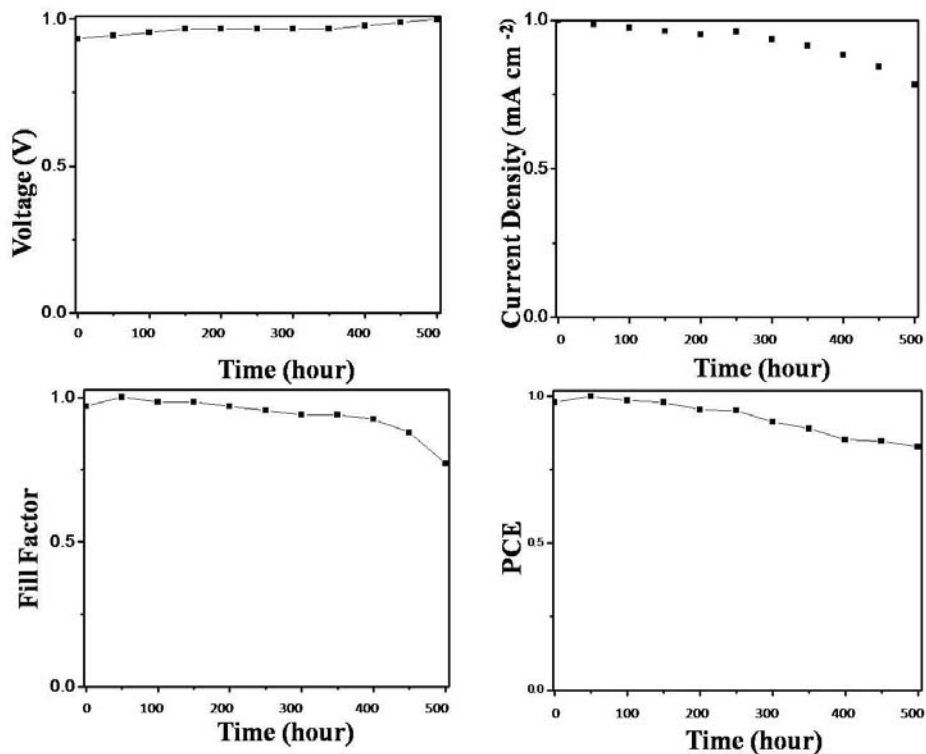


図 1.1.4.1-13 r-GO/PEDOT:PSS 2重 H T M 層を用いたペロブスカイト太陽電池を短絡状態で長時間光照射に晒した場合の V_{oc} , J_{sc} , FF そして PCE の変化。

これらの問題を解決し、ペロブスカイト太陽電池の耐久性を改善するために、我々は異なるホール輸送材料を試すことにした。金属酸化物、例えば NiO_x は高性能ホール輸送材料の有力な候補として注目されている。低温プロセスによって安定な NiO_x ホール輸送層を開発することが、低コストペロブスカイト太陽電池の実用化にとって重要である。

1.1.4.1.8 NiO_x をHTMとして用いたペロブスカイト太陽電池

NiO_x の持つ価電子帯上端のエネルギー準位は、ペロブスカイト (MAPbI_3) の持つそれと近い値 (-5.4eV) にあり相性は良いと思われるが、高効率を実現する低温プロセスの NiO_x 層を作成することは、未だチャレンジングな試みであるといえる。その研究初期の段階で、Marks とその共同研究者達は有機太陽電池の PEDOT:PSS を、パルスレーザーを用いて製膜した NiO_x で置き換えることによって飛躍的な性能向上を果たした [11]。それ以来、 NiO_x はホール輸送材料として、有機光電子デバイスの研究のため様々な手法を用いて利用されて来た。例えば、熱蒸着、スパッタリング、そして溶液プロセスなどである。それらの中で、溶液プロセスによる製膜が、低コスト化、大面積化、そしてロール・ツー・ロールによる大量生産のために望ましい。ごく最近、低温・溶液プロセスを用い NiO_x ナノ粒子を作製する新しい手法が有機光電子デバイスに対し用いられたことが報告された [12]。私たちは低温・溶液プロセスを用いて作成した NiO_x 薄膜をHTM層として用いたペロブスカイト太陽電池を作成し、その変換効率と耐久性を確認した。

図 1.1.4.1-14 は NiO_x 薄膜上にスピコート製膜されたペロブスカイト (MAPbI_3) 薄膜の XRD パターンを示したものである。 MAPbI_3 薄膜に典型的な回折ピークは、 $2\theta = 14.08^\circ$ 、 28.41° そして 31.85° に現れ、それぞれが MAPbI_3 の回折面 (110)、(220)、(310) に対応している。 $2\theta = 37^\circ$ の回折ピークは、 NiO_x の (110) 回折面に対応している。

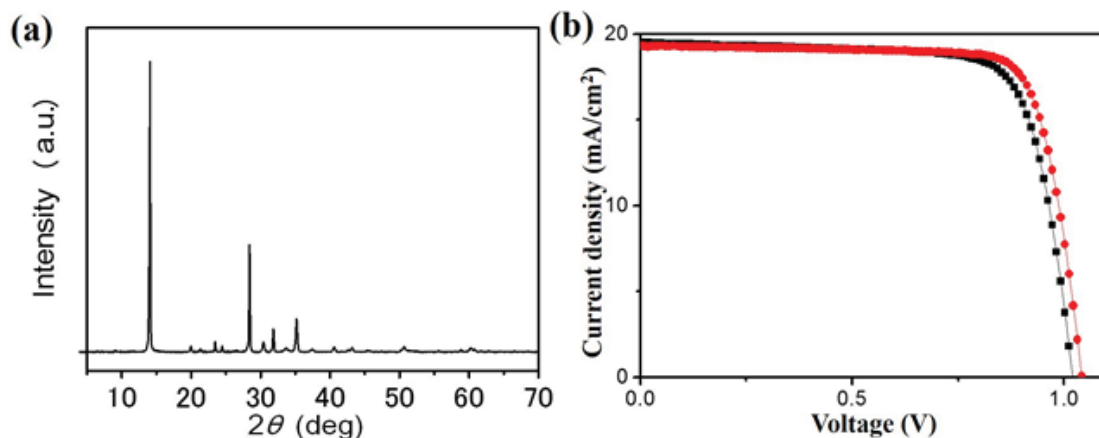


図1.1.4.1-14 (a) NiO_x 薄膜上にスピコート製膜されたペロブスカイト (MAPbI_3) 薄膜の XRD パターン。 (b) NiO_x をHTMとして用いたPSCデバイスのJ-V曲線。

NiO_x をHTMとして用いたペロブスカイト太陽電池の J-V 曲線が図 1.1.4.1-14 の (b) である。PEDOT:PSS を用いたデバイスよりも V_{oc} が改善し、1.0V を超える値が得られ

た。また、forward スキャン（黒）と reverse スキャン（赤）での曲線の差、すなわちヒステリシスがとても小さいことが図 1.1.4.1-14(b)からわかる。

NiO_x デバイスに対する長時間光照射試験を行った。PCE が 5 日間の光照射で 30% 程度減少することから、r-GO を HTM として用いたデバイスと比べて光照射に対する耐久性はそれほど高くないことが判った。

表1.1.4.1-3 NiO_xをHTMとして持つ受光面積1.02cm²のペロブスカイト太陽電池の、光照射の下での性能変化。

day	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF	Eff [%]
0	11.35	1.01	0.78	8.9
1	10.81	1.05	0.7	7.97
2	10.43	1.05	0.67	7.17
3	10.26	1.04	0.64	6.86
4	10.25	1.04	0.62	6.61
5	10.2	1.04	0.58	6.12

NiO_x を用いたペロブスカイト太陽電池についての耐光性試験は未だこの 1 度しか行っていないため、再現性の確認が必要である。

参考文献

- [1] http://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency_chart.jpg
- [2] Ludmila Cojocaru , Satoshi Uchida , Yoshitaka Sanehira , Victoria Gonzalez-Pedro , Juan Bisquert , Jotaro Nakazaki , Takaya Kubo , Hiroshi Segawa, *Chemistry Letters*, Vol.44, No.11 (2015).
- [3] Pablo Docampo, James M. Ball, Mariam Darwich, Giles E. Eperon & Henry J. Snaith, *Nature Communications*, 2013, DOI: 10.1038/ncomms3761
- [4] Manda Xiao, Dr. Fuzhi Huang, Wenchao Huang, Yasmina Dkhissi, Dr. Ye Zhu, Prof. Dr. Joanne Etheridge, Dr. Angus Gray-Weale, Prof. Dr. Udo Bach, Prof. Dr. Yi-Bing Cheng, Prof. Dr. Leone Spiccia, *Angewandte Chemie*, Volume 126, Issue 37, 2014, 10056–10061, DOI: 10.1002/ange.201405334
- [5] Congcong Wang, Youzhen Li, Xuemei Xu, Chenggong Wang, Fangyan Xie, Yongli Gao, *Chemical Physics Letters*, Volume 649, April 2016, Pages 151–155.
- [6] Jarvist M. Frost, Keith T. Butler, Federico Brivio, Christopher H. Hendon, Mark van Schilfgaarde, and Aron Walsh, *Nano Lett.* 2014, 14, 2584–2590.
- [7] Yongbo Yuan and Jinsong Huang, *Acc. Chem. Res.*, 2016, 49 (2), pp 286–293
- [8] Jun Haruyama, Keitaro Sodeyama, Liyuan Han, and Yoshitaka Tateyama, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137 (32), pp 10048–10051.

1.1.4.2 フレキシブル基板基準素子作製工程の検討および特性評価

1.1.4.2.1 フレキシブル基板基準素子の設計

ここではガラス基板を用いた基準素子とフレキシブル基板を用いた基準素子の構造について説明する。まず一般的な素子構造の模式図を図 1.1.4.2-1 に示す。通常ガラス基板の素子は屈曲させることはないため、中空構造にして乾燥剤等を封入することで、十分な信頼性を確保することができる。一方でフレキシブル基板素子では、セルの封止に薄膜封止やフィルムを貼り合わせなど、その柔軟性を損なわない構造が求められる。また使用される樹脂フィルムは、水蒸気など素子の特性劣化を引き起こす成分を透過するため、それらを防ぐためのバリア層の成膜が必須となる。

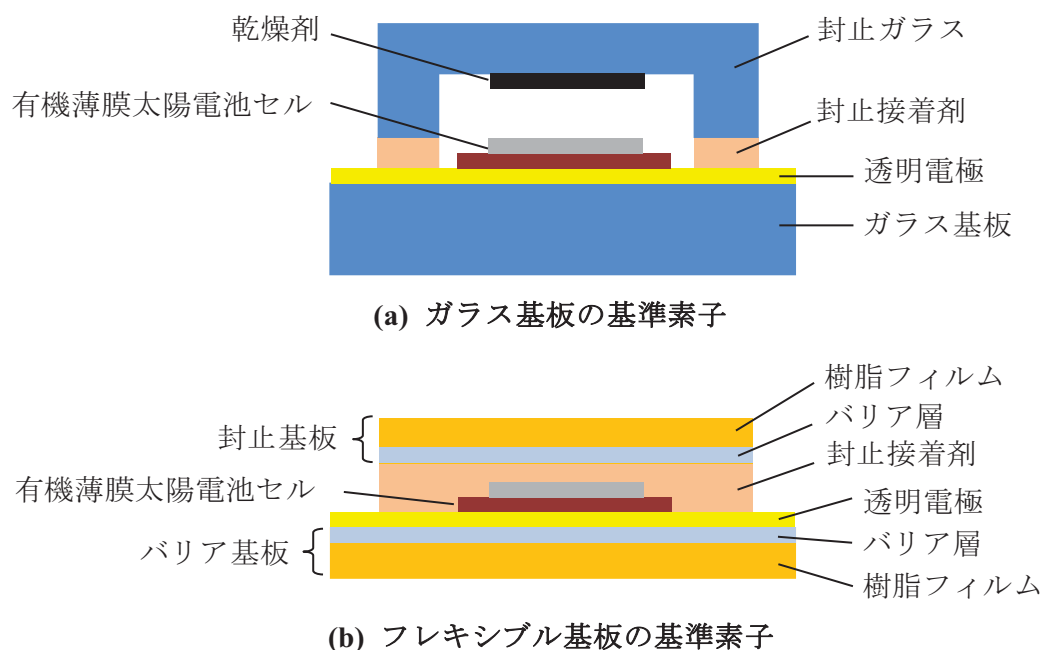


図 1.1.4.2-1 ガラス基板とフレキシブル基板の基準素子の構造

フレキシブル基板素子に使用される構成部材とそれぞれに対する要求項目を表 1.1.4.2-1 に示す。これらの要求項目を満たすため、部材の選定およびプロセス検討が必要となる。注意すべき点は、通常樹脂フィルムはガラス基板等に比べ耐熱性が低いため、すべての工程を低温で行う必要があることである。たとえば PET 基板を用いる場合は、概ね 80℃以下で工程が完結することが求められる。

本項では、これらの中でフレキシブル基板の表面平滑性、バリア性、および透明電極について検討した内容について述べる。

表 1.1.4.2-1 フレキシブル基板素子の要求項目

素子の構成部材		おもな要求項目
バリア基板	樹脂フィルム	柔軟性、耐熱性、光透過性、表面平滑性
	平滑化層	表面平滑性、光透過性、低アウトガス
	バリア層	水蒸気バリア性、酸素バリア性、光透過性
透明電極		電気伝導性、光透過性
有機薄膜太陽電池		低温プロセス（バリア基板の耐熱性以下）
封止接着剤		低アウトガス、低透湿性
封止基板	バリア層	水蒸気バリア性、酸素バリア性
	樹脂フィルム	柔軟性、耐熱性

表面平滑性

フレキシブル基板の表面形状を白色干渉顕微鏡（VertScan 3300L）によって測定した結果を図 1.1.4.2-2 に示す。易滑層のある PET では表面の凹凸が大きく素子作製に適してないことがわかった。一方で平坦化仕様の PET は平坦化仕様の PEN には及ばないものの、比較的良い表面平滑性を示した。また、これらの基板に対して平滑化処理を行ったものについては、いずれの基板についても表面凹凸が大きく軽減されており、安定した素子作製を行う上で有効な手法であることがわかった。

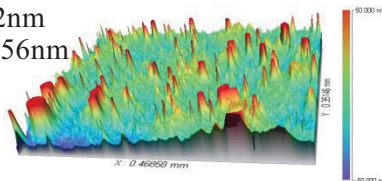
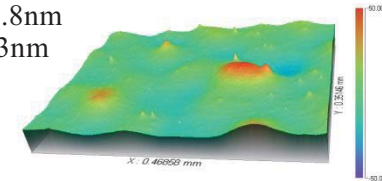
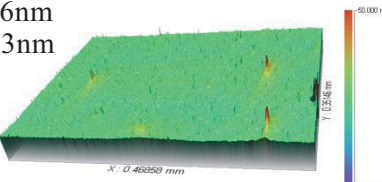
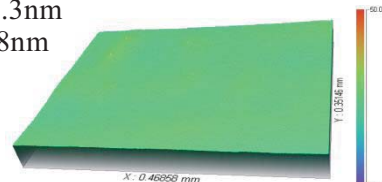
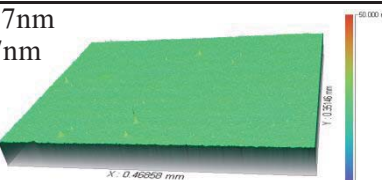
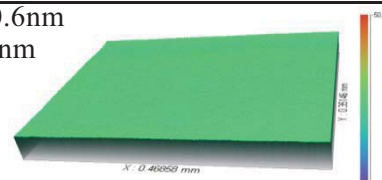
	基板表面（成膜側）	平滑化層/バリア層製膜後
PET 通常仕様 (易滑層あり)	Sa=12nm St=1156nm 	Sa=8.8nm St=93nm 
PET 平坦化仕様	Sa=1.6nm St=563nm 	Sa=1.3nm St=18nm 
PEN 平坦化仕様	Sa=0.7nm St=37nm 	Sa=0.6nm St=8nm 

図 1.1.4.2-2 各基板の表面性評価結果

バリア基板

フレキシブル基板基準素子に用いるバリア基板や封止基板・封止接着剤には、素子への水蒸気侵入を抑制する高いバリア性が求められる。

検討したバリア基板の構造と水蒸気透過率を図 1.1.4.2-3 に示す。素子に要求される信頼性が高くなるほど、水蒸気透過率の低い基板が要求されるため、それに応じたバリア基板が必要となる。また、封止基板の構造を図 1.1.4.2-4 に示す。封止基板として用いた AIPEN は厚さ 30 μm の圧延 Al と PEN フィルムを貼り合わせた構造で、Al がほぼ完全なバリア性を有しているため、基板を通した水分や酸素の侵入を排除することが可能である。

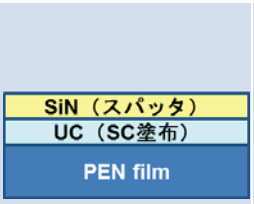
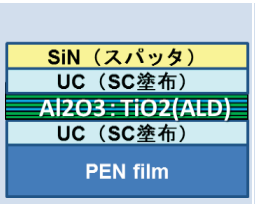
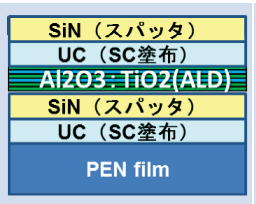
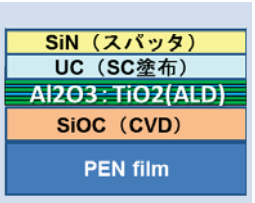
構造	C01-2	C01-4 改	C01-5	C01-6
バリア構造	PEN/UC/SiN	PEN/UC/Al ₂ O ₃ +TiO ₂ /UC/SiN	PEN/UC/SiN/Al ₂ O ₃ +TiO ₂ /UC/SiN	PEN/SiOC/Al ₂ O ₃ +TiO ₂ /UC/SiN
バリア基板構造図				
WVTR g/m ² /day@ 40°C90%	5.5×10 ⁻³ ~ 3.7×10 ⁻²	1.4~5.6×10 ⁻⁴	1.2~1.6×10 ⁻⁴	1.4~8.2×10 ⁻⁵

図 1.1.4.2-3 バリア基板の構造と水蒸気透過率

PEN (125μm)
接着層 (20μm)
AL (圧延) (30μm)

図 1.1.4.2-4 封止基板の構造

透明電極

透明電極として最も汎用的に用いられている ITO 電極は、200°C以上の高温で成膜されるため、ほとんどの樹脂はその熱に耐えることができない。一方 IZO 電極は、低温成膜で比較的抵抗な膜を得られることから、フレキシブル基板素子に適していると言われている。ITO 電極と IZO 電極の物性値の比較を表 1.1.4.2-2 に示す。

室温成膜の場合には IZO 電極は ITO 電極より低抵抗でかつ平坦な表面を有しているが、一方で高温 (300°C) 成膜を行った ITO と比較して抵抗が大きくなっている。そこで有機薄膜太陽電池に適した透明電極膜を得るために、スパッタ成膜の条件を変えて IZO 膜の成膜を行い、その特性評価を行った。その結果を表 1.1.4.2-3 に示す。

表 1.1.4.2-2 ITO 膜と IZO 膜の特性比較

	ITO (300℃成膜)	ITO (室温成膜)	IZO (室温成膜)
抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	$1.3 \sim 1.5 \times 10^{-4}$	$4 \sim 5 \times 10^{-4}$	$3 \sim 5 \times 10^{-4}$
膜質	結晶性	アモルファス	アモルファス
表面平滑性	△	○	○

表 1.1.4.2-3 各成膜条件での IZO 膜の特性

成膜条件	膜厚 (nm)	シート抵抗 (Ω/cm^2)	透過率 (%) ※
①	132	45	84.4
②	131	37	84.6
③	263	20	80.5
④	260	18	80.6
⑤	264	16	80.1

※透過率：波長 400~800nm の平均値

検討で得られた IZO 膜：条件⑤では、シート抵抗が $16 \Omega/\text{cm}^2$ 比較的小さくかつ透過率 400~800nm の平均値で 80%得られることができた。

この検討で得られた IZO 膜と市販されている ITO 膜の仕事関数などの特性比較を表 1.1.4.2-4 に示す。なお、仕事関数は窒素環境下においてケルビンプローブを用いて測定した値を示している。

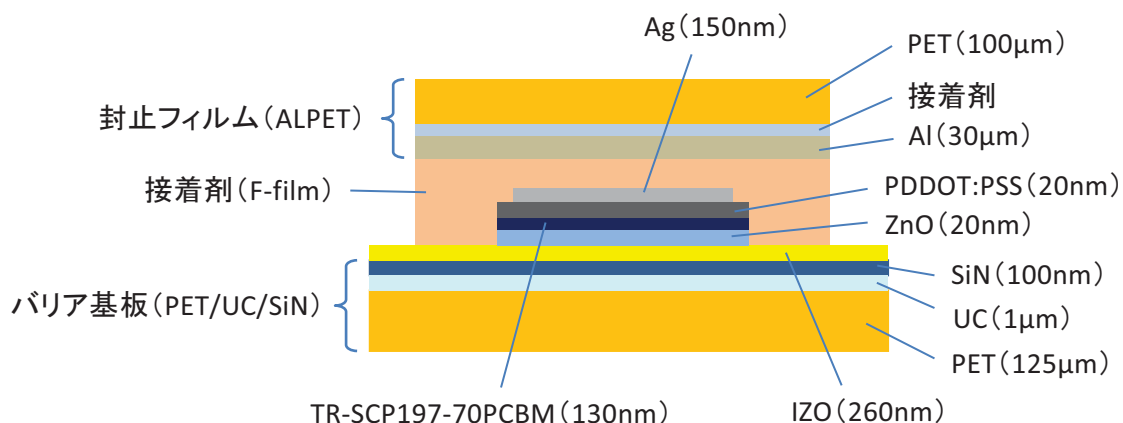
これらの結果からもわかるように、適正な条件で成膜された IZO 膜は、市販の ITO 膜と概ね同等の仕事関数を有しており、エネルギー準位の上での有意差はないことから、ガラス基板上と同等の有機薄膜太陽電池を得られる可能性がある。また、抵抗や透過率の点で若干の特性低下が生じる可能性があるものの、評価する上では問題ない性能を有している。

表 1.1.4.2-4 各成膜条件での IZO 膜の特性

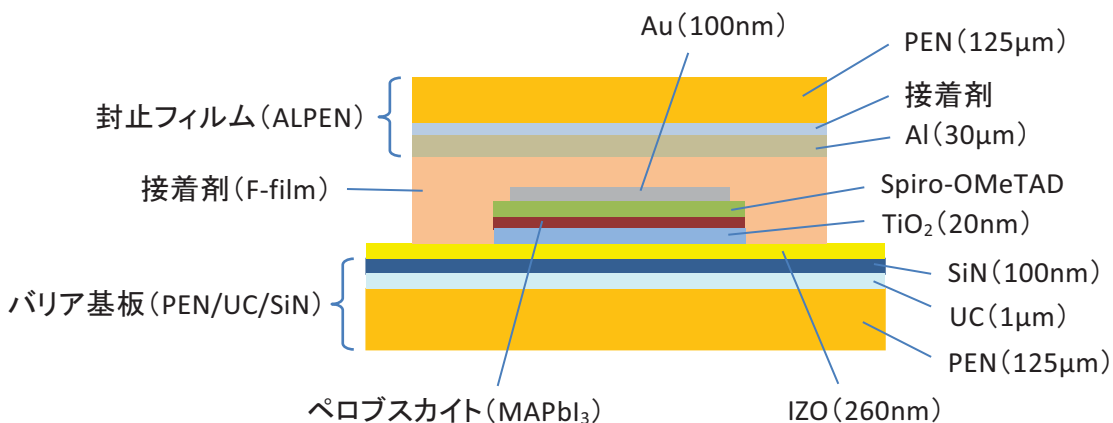
	ITO	IZO
仕事関数 (eV)	4.58	4.61
抵抗値 (Ω/cm^2)	9.7	16
透過率 (%)	88	80

1.1.4.2.2 フレキシブル基板基準素子の特性評価

本検討では、バルクヘテロ型基準素子（B5）とペロブスカイト型基準素子（P3B）の2種類について工程検討および特性評価を行った。本項ではガラス基板の基準素子と区別するため、それぞれFB5素子、FP3B素子と呼ぶことにする。それぞれの素子構成を図1.1.4.2-5に示す。いずれの素子も基板にPETを用いており、バリア層としてSiNを用いている他、封止フィルムにAIPET（AlとPETの積層フィルム）を使用し、水蒸気等による劣化を抑制している。



(a) FB5素子の構造



(b) FP3B素子の構造

図 1.1.4.2-5 各フレキシブル基板基準素子の構造

次に、基準素子平面ジオメトリを図1.1.4.2-6に示す。42mm×42mmの基板の上に7mm角のセルが4個作製される。電流取出のために透明電極パターン、金属電極の蒸着部分が封止外部まで伸びている。

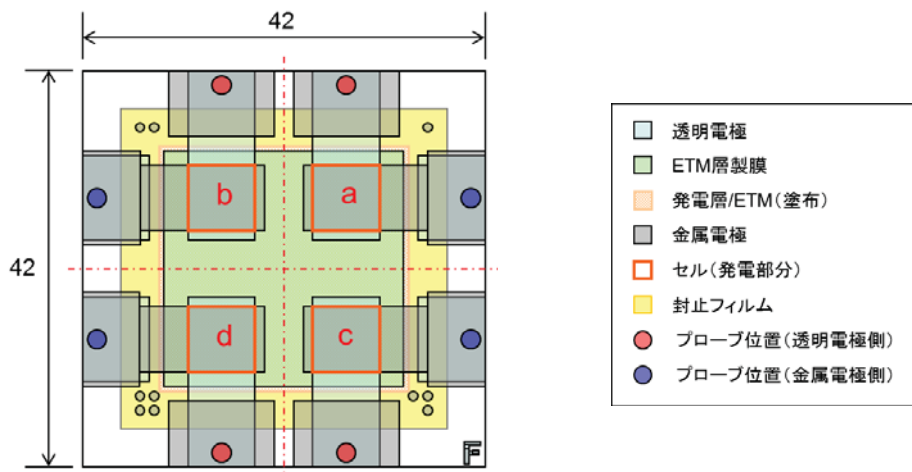


図 1.1.4.2-6 基準素子のジオメトリー

1.1.4.2.3 FB5 素子の構成および特性

作製した FB5 素子の発電特性を表 1.1.4.2-5 に示す。ここでは 6 素子の平均と標準偏差を示しているが、まだ個体数が少ないものの、比較的安定した素子が作製出来ている。また、B5 素子と FB5 素子の分光感度特性 (IPCE) を図 1.1.4.2-7 に示す。FB5 素子は短波長側に感度の低い部分があるが、これは IZO 電極の透過率が短波長側で低いためである。

表 1.1.4.2-5 FB5 素子の特性 (6 素子平均)

	Jsc (mA/cm ²)	Voc (V)	FF	PCE (%)
平均	17.8	0.78	0.57	7.95
標準偏差	0.300	0.001	0.008	0.07

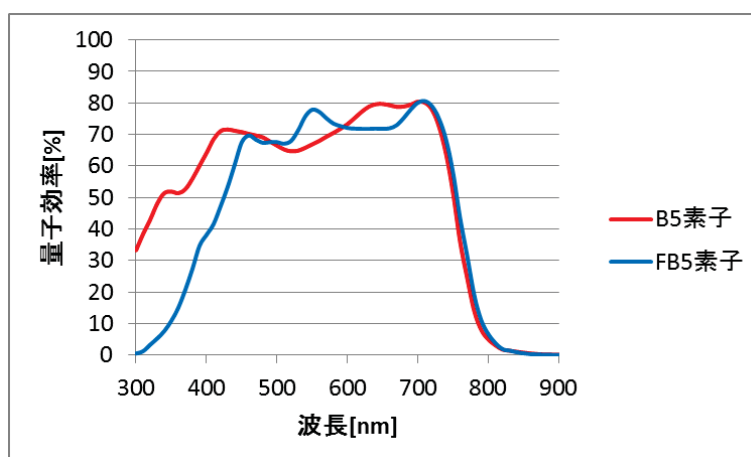


図 1.1.4.2-7 B5 素子と FB5 素子の IPCE

次に作製した FB5 素子について耐光性評価を行った。リファレンスサンプルは、ガラス基板上に作製した B5 素子とし、素子表面に波長 380nm 以下をカットする UV カットフィルム (KU1000100 : キング製作所製) を貼り付け、ソーラーシミュレーター (セリック社製) 光源からの疑似太陽光 (AM1.5G, 100mW/cm²) を連続照射したまま I-V カーブを取得した。測定結果を図 1.1.4.2-8 に示す。

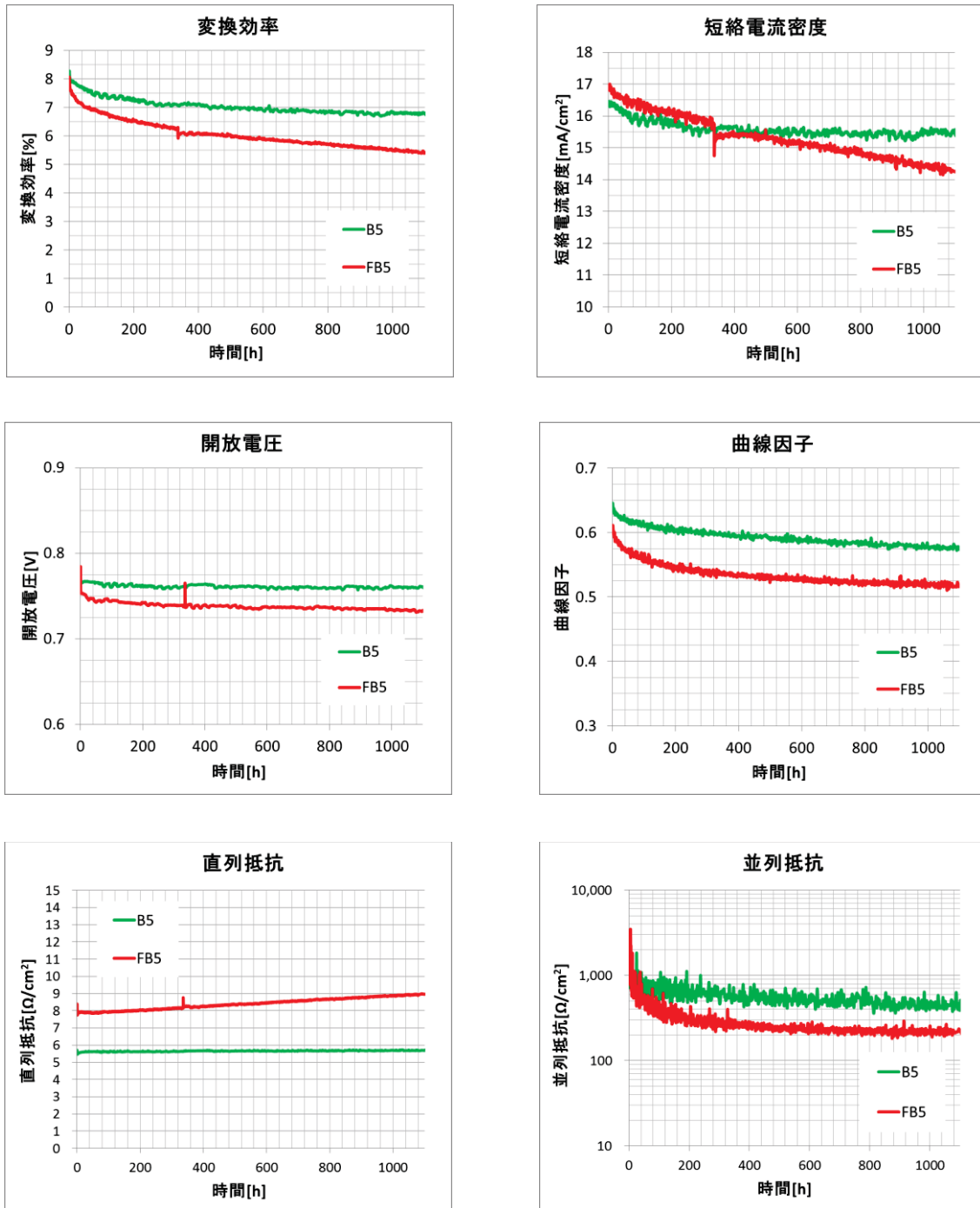


図 1.1.4.2-8 B5 素子と FB5 素子の耐候性試験結果

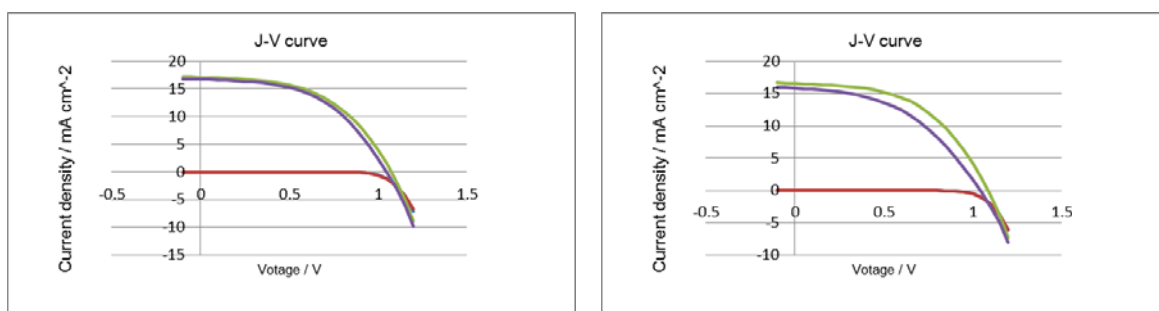
FB5 素子では初期 100 時間で 15%程度変換効率が落ちた後、ゆっくりと連続的に低下、300 時間超で変換効率保持率 78%程度、1000 時間で 65%程度となった。また比較用として作製した B5 素子は初期 100 時間で 11%程度変換効率が落ちた後、ゆっくりと連続的に低下、300 時間超で変換効率保持率 85%程度、1000 時間で 80%程度となった。このことから言えるように、特性の低下傾向は FB5 素子やや大きい。特に短絡電流密度や直列抵抗には持続性の違いがあると見られる。

1.1.4.2.4 FP3B 素子の構成および特性評価

作製した FP3B 素子と比較用としてガラス基板上に作製した P3B 素子の初期特性を表 1.1.4.2-6 と図 1.1.4.2-9 に示す。FP3B 素子では素子ごとの特性にややばらつきがあるものの、概ね 7~9%の特性が得られた。FP3B 素子がガラス基板上の P3B 素子に比べてやや効率が低下しているが、これは短絡電流密度 (Jsc) と曲線因子 (FF) の差が影響していると考えられる。

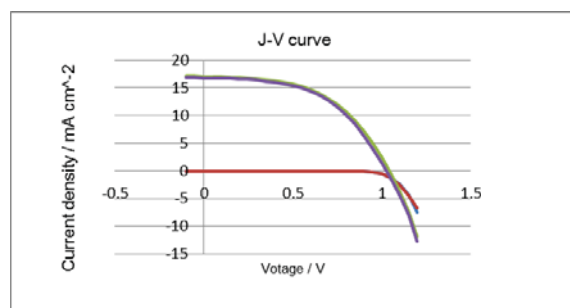
表 1.1.4.2-6 FP3B 素子の初期特性

Forward	FP3B 素子								P3B 素子(Reference)			
	1a	1b	1c	1d	3a	3b	3c	3d	Ref-a	Ref-b	Ref-c	Ref-d
Jsc (mA/cm ²)	16.65	16.62	16.28	17.09	16.54	16.49	16.56	16.56	17.13	17.10	17.01	17.02
Voc (V)	1.07	1.07	0.92	1.07	1.08	1.08	1.07	1.08	1.04	1.03	1.04	1.03
FF	0.46	0.49	0.35	0.51	0.49	0.51	0.46	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52
PCE (%)	8.15	8.65	5.21	9.34	8.71	9.17	8.15	9.10	9.20	9.24	9.24	9.21
Rs (Ω)	63.30	57.30	212.0	49.47	59.36	53.91	70.33	55.21	44.87	43.09	43.09	42.49
Rsh (Ω)	2000	2841	617.3	2471	2325	4793	1997	2332.	2356	3188	2748	2468
Reverse	1a	1b	1c	1d	3a	3b	3c	3d	4a	4b	4c	4d
Jsc (mA/cm ²)	15.83	16.00	16.49	16.74	15.71	15.86	15.00	15.85	16.83	16.95	16.81	16.74
Voc (V)	1.04	1.04	1.00	1.05	1.04	1.05	1.04	1.04	1.03	1.02	1.02	1.02
FF	0.47	0.48	0.44	0.51	0.46	0.47	0.42	0.46	0.52	0.53	0.53	0.53
PCE (%)	7.74	7.96	7.16	8.88	7.50	7.81	6.49	7.52	8.91	9.12	9.14	9.08
Rs (Ω)	68.60	63.81	117.1	51.93	68.78	61.51	86.47	65.19	46.41	44.28	44.05	43.53
Rsh (Ω)	2307	3842	1556	4142	1922	2628	1240	1750	7877	10968	11007	8195



(a) FP3B 素子 (位置 1d)

(b) FP3B 素子 (位置 3d)



(c) P3B 素子 (Reference)

図 1.1.4.2-9 FP3B 素子と P3B 素子の I-V 特性

Jsc が低下している理由については、図 1.1.4.2-10 に示す様に分光感度特性において、特に短波長成分で損失が大きいことが理由である。これはバルクヘテロ素子と同様、フレキシブル基板はガラス基板と比較して短波長側で透過率が低下しており、それによって Jsc が低下していると考えられる。また曲線因子 (FF) については、直列抵抗 (R_s) が関係していると推測される。

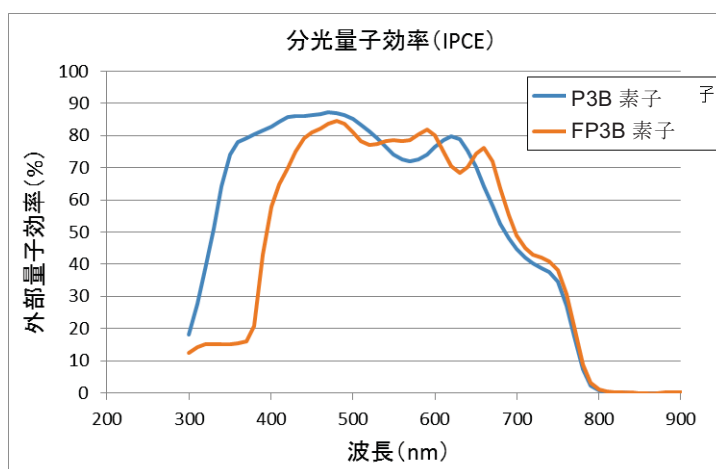


図 1.1.4.2-10 FP3B 素子と P3B 素子の分光感度特性

次に、作製したFP3B素子（表 1.1.4.2-6 の 3a~3d）に対して 1sun 照射の耐候性試験を行った結果を図 1.1.4.2-11 に示す。試験条件はソーラーシミュレーター（Serico 社製）光源からの疑似太陽光（AM1.5G, 100mW/cm²）を連続照射した状態で I-V カーブを取得した。

耐候性試験では、試験 1000 時間程度でいずれも効率がおよそ 3%まで低下する結果となった。J_{sc}、V_{oc}、FF すべてにおいてガラス基板上の素子とは異なった数値低下が見られている。また効率の推移は素子によってことになっており、3a~3c と 3d では、特に 500 時間頃までの挙動が異なっている。これらの特性低下や挙動が異なる原因については、フレキシブル基板のバリア性や封止性能のばらつき、ペロブスカイトセルの結晶性などの要因が考えられる。

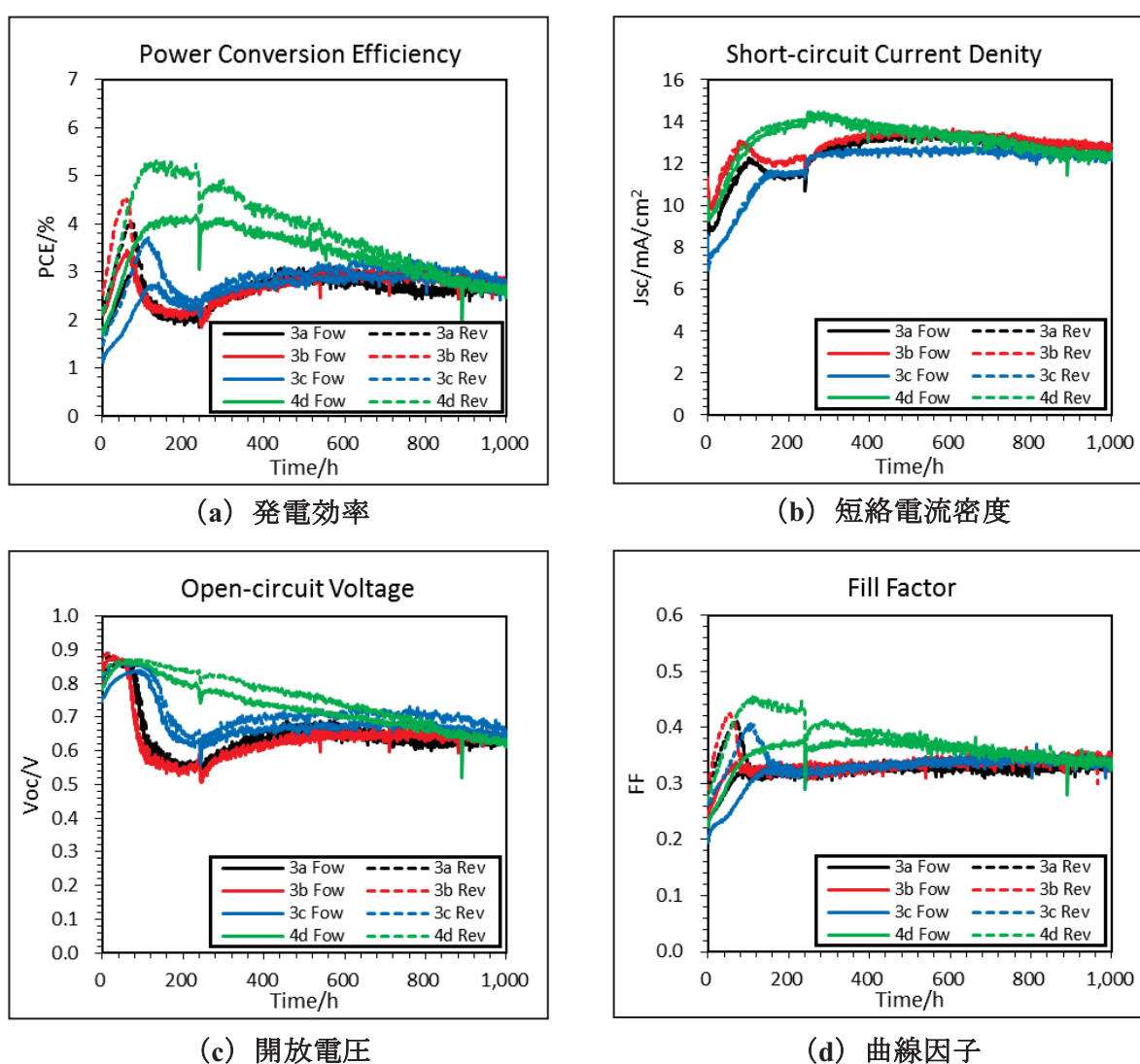


図 1.1.4.2-11 FP3B 素子の耐候性評価結果

次に表 1.1.4.2-6 の 3b と 3d の素子に対して面内の LBIC 測定を行った。その結果を図 1.1.4.2-12 に示す。今回の測定では、劣化後の測定値がかなり低く分布がわからなかったため、劣化要因に対する検証は困難であった。

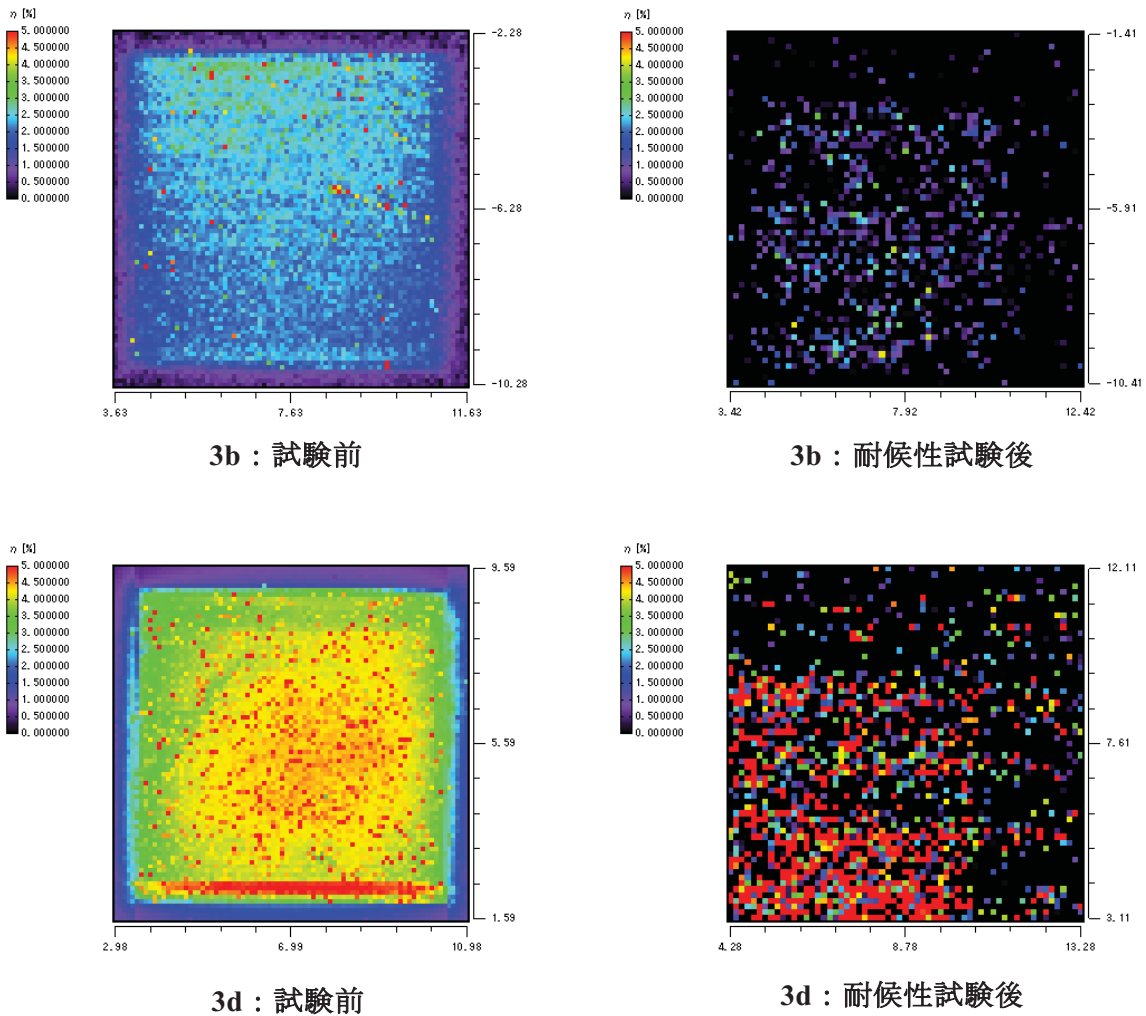


図 1.1.4.2-12 FP3B 素子の耐候性試験前後での LBIC 測定結果

1.2 研究開発項目 2 「使用環境別試験方法の検討」

1.2.1 寿命予測を可能にする試験方法の検討 (CEREBA、早稲田大学)

1.2.1.1 はじめに

有機太陽電池の実用化に当たって、その寿命を予測することは重要な課題であり、他の研究機関でも鋭意検討が行われている[1]。CEREBA では以前、有機 EL プロジェクトに於いて有機 EL 素子の寿命予測を検討していたため、その手法を利用して、今回、有機太陽電池の寿命予測の検討を行った。以下、バルクヘテロ接合基準素子（ガラス基板）、バルクヘテロ接合基準素子（フレキシブル基板）、ペロブスカイト基準素子（ガラス基板）の3つのケースに分けて、寿命予測の検討結果を示す。

1.2.1.2 バルクヘテロ接合基準素子 B5（ガラス基板）の場合

1.2.1.2.1 寿命予測手法

有機太陽電池の劣化要因としては、光、熱、酸素、水分が考えられるが、ガラス基板素子をゲッター剤有りでガラスキャップ封止した場合は、酸素と水分の影響は無視できると考えられる。そこでここでは、光と熱の影響のみを考えることとする。

典型的な劣化カーブを図 1.2.1.2-1 に示す。

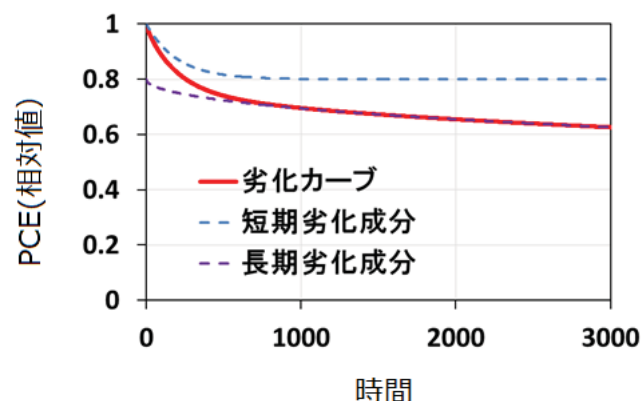


図 1.2.1.2-1 典型的な劣化カーブ

この劣化カーブを式 1.2.1.2-1 でフィッティングする。ここで、 τ_1 の項が短期劣化成分、 τ_2 の項が長期劣化成分である ($\tau_1 < \tau_2$)。

$$\frac{PCE(t)}{PCE(0)} = \lambda \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^\alpha} + (1 - \lambda) \cdot e^{-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^\beta} \quad (1.2.1.2-1)$$

異なる照射強度、温度で τ_2 を求め、式 1.2.1.2-2 に当てはめることで、 A 、 γ 、 E_a が決定されることで、実使用光照射強度及び温度での τ_2 が求まり、寿命予測が可能となる。式 1.2.1.2-2 で、 G が照射強度、 T が絶対温度である。温度の影響の部分は、いわゆるアレニウスの式と呼ばれるもので、 E_a が活性化エネルギー、 k_B がボルツマン定数である。

$$\frac{1}{\tau_2} = A \cdot G^\gamma \cdot e^{-E_a/k_B T} \quad (1.2.1.2-2)$$

1.2.1.2.2 Multi-SUN 評価

1.2.1.2.2.1 評価方法 (Multi-SUN 評価装置)

BHJ 基準素子 B5 の照射強度依存性を調査するために Multi-SUN 評価装置を用いて、短絡電流密度 (J_{sc})、開放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF) 及び変換効率 (PCE) の経時変化を測定した。装置の概要を図 1.2.1.2-1 及び表 1.2.1.2-1 に示す。

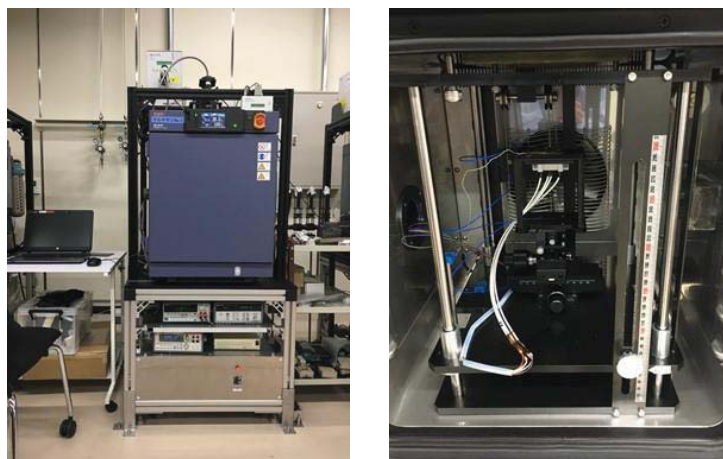


図 1.2.1.2-1 Multi-SUN 評価装置 (左：評価系全体、右：恒温槽内部)

表 1.2.1.2-1 Multi-SUN 評価システム仕様概要

項目	メーカー名・パラメータ
装置メーカー	<恒温恒湿槽及び恒温槽> エスペック (SH-642[恒温恒湿槽]、SU-642[恒温槽]) <ファイバー光源> 朝日分光 (MAX-303) <測定治具類/測定ソフト> アクシス・ネット/システムハウスサンライズ
温度制御範囲	-40℃～150℃ (SH-642、SU-642 共)
湿度調整範囲	30～95%RH (SH-642 のみ)
光照射強度 (疑似太陽光)	光源のロッドレンズとサンプル間の距離及び光源本体の光量調整 (連続可変 ND フィルターによる調整) の組み合わせで最大 10sun 程度まで調整可能。

1.2.1.2.2.2 評価素子基板仕様

経時劣化試験を行ったセルの基板仕様及び基板ジオメトリーを表 1.2.1.2-2 及び図 1.2.1.2-2 に示す。

表 1.2.1.2-2 経時劣化試験実施セルの基板仕様

項目	仕様
ITO 基板	テクノプリント製 10Ω/cm ² 、基材ガラス：無アルカリ 基板サイズ 26mm(W)×28mm(D)×0.7mm(T)
発電部寸法	4mm×3mm の発電素子 2 個と 2mm×2mm の発電素子 2 個が 1 基板内に存在

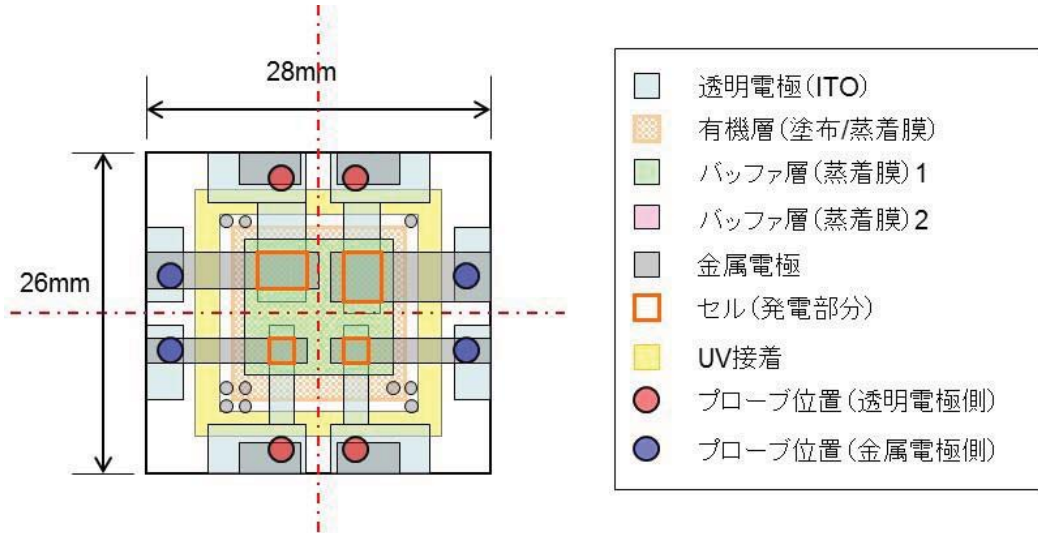


図 2.1.2-2 評価基板ジオメトリー

1.2.1.2.2.3 基準素子 B5 の層構成

評価に使用した基準素子 B5 の層構成を図 1.2.1.2-3 に示す。

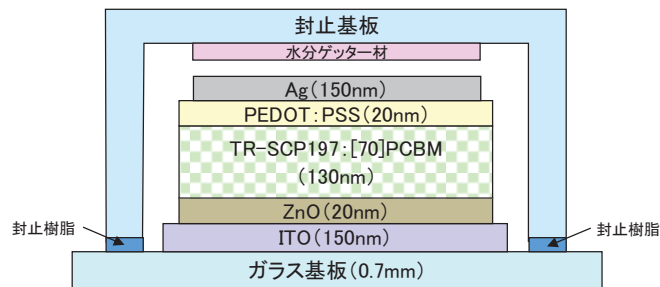


図 1.2.1.2-3 基準素子 B5 の層構成

1.2.1.2.3 基準素子 B5 における Multi-SUN 評価

1.2.1.2.3.1 恒温槽温度 25℃・UV 光カット無しでの予備実験

基準素子 B5 の寿命における疑似太陽光の照射強度依存性について、第一段階の予備実験として恒温槽温度 25℃で一定にし、UV カットフィルムを貼り付けない条件で試験を行った（比較評価として 3sun 条件のみ UV カットフィルムを貼った条件でも測定した）。詳細条件を表 1.2.1.2-3 に示す。その際、測定素子領域（寸法）の基板間バラツキを抑えるために素子基板照射面側に一定の開口領域を持った遮光マスクを取り付けた。また、測定は 2mm×2mm 角素子側の 2ヶ所（マスク開口部は 1.8mm×1.8mm 角）のみ測定した。その結果を図 1.2.1.2-5 及び図 1.2.1.2-6 に示す。

表 1.2.1.2-3 基準素子 B5 予備実験の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	Multi-SUN 評価装置
環境温度	25℃（恒温槽設定温度）
照射強度	1sun、2sun、3sun、5sun
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0～1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：50ms
トータル試験時間	1sun：186.5 時間 2sun：70.5 時間 3sun：23 時間 5sun：15.5 時間
測定間隔	1sun：1 分（0～1 時間）、5 分（1～186.5 時間） 2sun：1 分（0～1 時間）、5 分（1～70.5 時間） 3sun：1 分（0～1.5 時間）、5 分（1.5～23 時間） 5sun：1 分（0～1 時間）、5 分（1～15.5 時間）
インターバル測定間（待機時）の回路状態	開放
遮光マスク開口部寸法	2mm×2mm 角側：1.8mm×1.8mm（2ヶ所） 3mm×4mm 角対応部：2.8mm×3.8mm（2ヶ所）
測定素子	2mm×2mm 角側のみ測定
UV カットフィルム	3sun 条件のみ King 製作所製「KU-1000100」を素子基板照射面に貼付（その上から遮光マスクを貼付）。 フィルムの透過スペクトルは図 1.2.1.2-4 を参照。

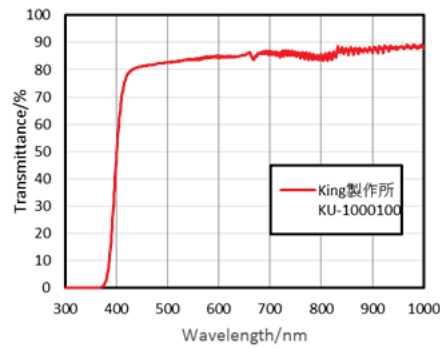


図 1.2.1.2-4 UV カットフィルムの透過率波長特性

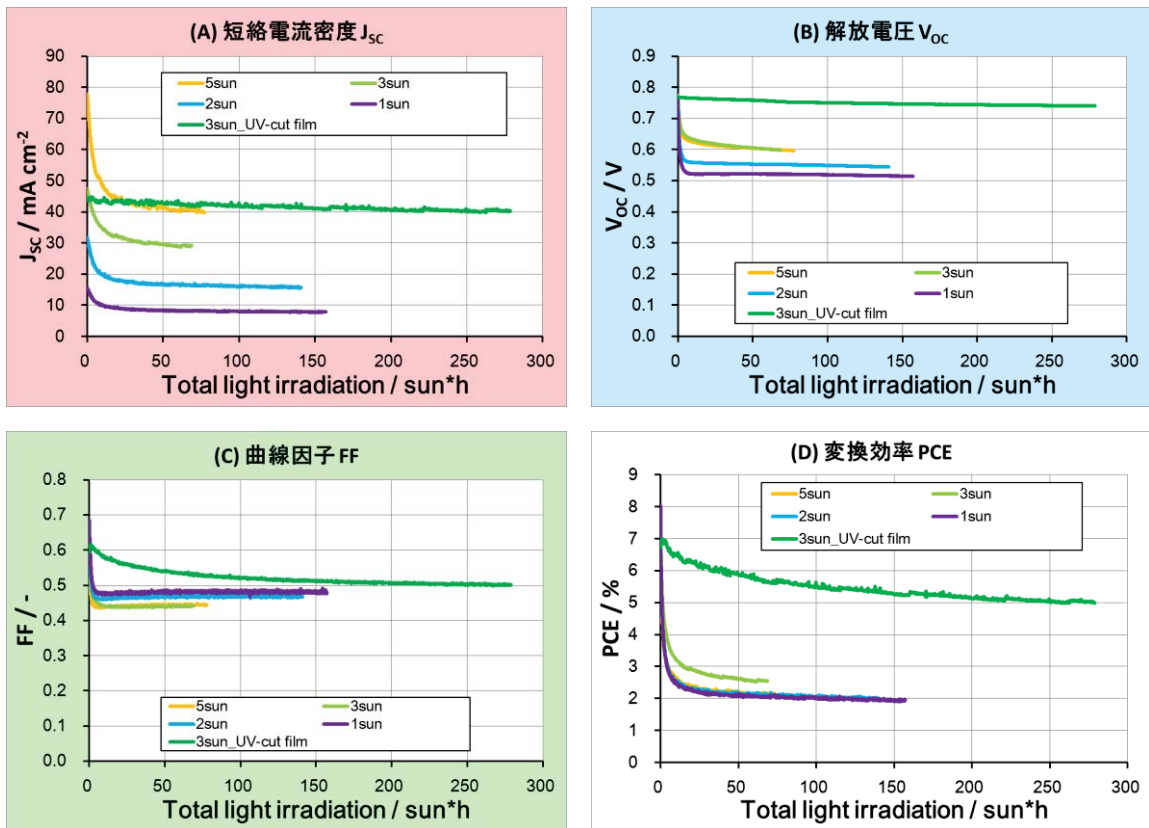


図 1.2.1.2-5 基準素子 B5 照度依存性 恒温槽温度 25°C 固定・UV カット無し
(絶対値、横軸：照度×時間)

(A) 短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

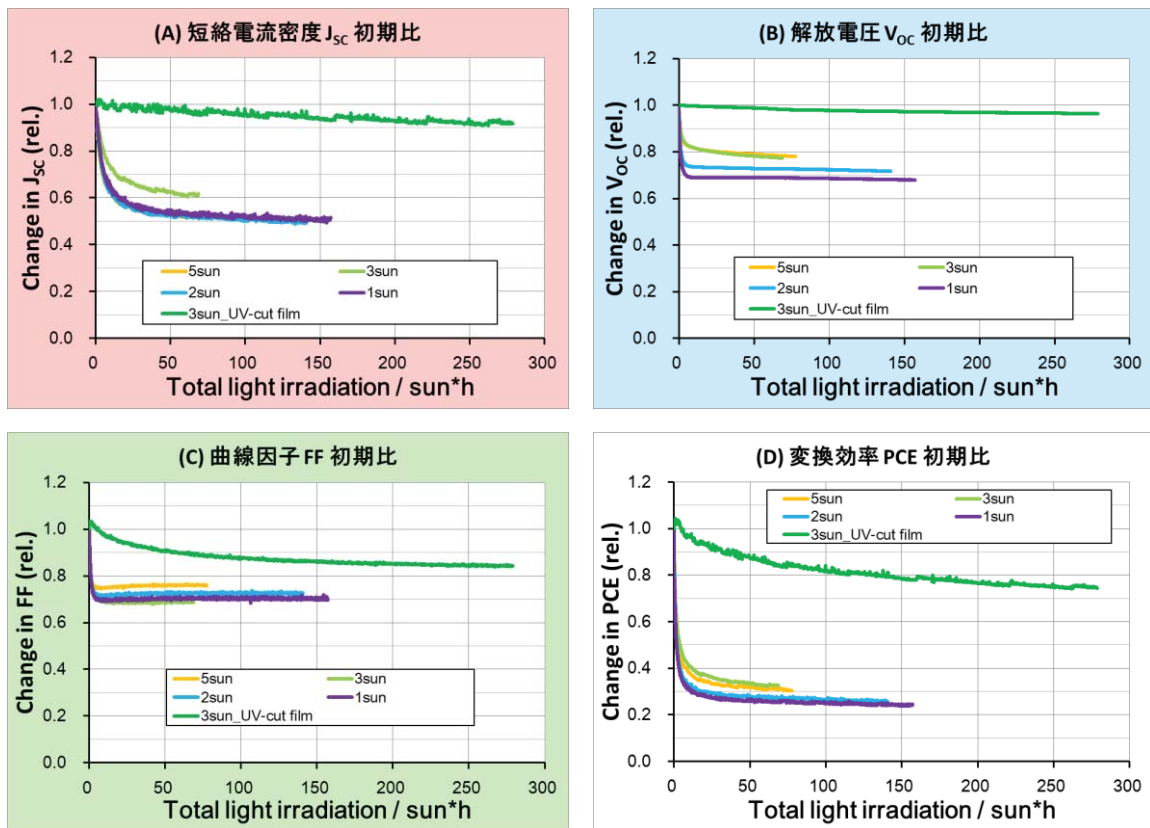


図 1.2.1.2-6 基準素子 B5 照度依存性 恒温槽温度 25°C 固定・UV カット無し
 (初期比、横軸：照度×時間)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

図 1.2.1.2-5 及び図 1.2.1.2-6 においては、劣化の加速度が照度に正比例しているか否かを判別するために、横軸を照度と時間の積で示した。初期比のグラフ（図 1.2.1.2-6）で各照度の劣化カーブが重なれば、劣化の加速度が照度に正比例することになる。

結果、1sun～5sun それぞれが似たような劣化カーブを描いていたが、若干のズレが見られた。これは、照度に依らず恒温槽温度を 25°C に統一していた為、高照度のサンプルでは素子の表面温度が低照度のものより高くなっていることが原因と推測する。

また、UV カットをしていないサンプルでは、初期劣化が非常に大きくなる傾向であった（照度×時間=10 時間程度で変化効率が約 8 割低下した）。

このことから、本試験では①照度に依らず基板表面温度を一定にし、②照射時に UV 光をカットして測定を行うこととした。

1.2.1.2.3.2 基板表面温度 50°C・UV 光カット有りでの本実験

先の項で述べたように素子に掛かっている温度に違いがある為にバラツキが生じているものと考え、照度に依らず基板表面温度を揃えて測定することにした。また、全光線照射は初期劣化が大きかった為、ファイバー光源に装着可能な UV カットフィルター（ガラス）を通して測定を行った（予備試験で使用した UV カットフィルムは特に高照度でフィルム自体の劣化が懸念され、さらにガラスフィルターより全光線透過率が低い為、使用しないこととした）。詳細な試験条件を表 1.2.1.2-4 に示す。本試験でも予備試験同様遮光マスクをして測定を行った。試験結果を図 1.2.1.2-8 及び図 1.2.1.2-9 に示す。

表 1.2.1.2-4 基準素子 B5 本実験（50°C）の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	Multi-SUN 評価装置
測定温度	50°C（光照射時の基板表面温度）
照射強度	1sun、2sun、3sun、5sun、10sun
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0～1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	照射強度×測定時間＝1200 となるように実施 1sun：1200 時間、2sun：600 時間、3sun：400 時間、 5sun：240 時間、10sun：120 時間
測定間隔	1sun、2sun：10 分（0～24 時間）、30 分（24 時間以降） 3sun、5sun、10sun：30 分（一律）
インターバル測定間（待機時）の回路状態	開放
遮光マスク開口部寸法	2mm×2mm 角側：1.8mm×1.8mm（2ヶ所） 3mm×4mm 角対応部：2.8mm×3.8mm（2ヶ所）
測定素子	2mm×2mm 角側のみ測定
UV カットフィルター	朝日分光製ロングパスフィルター「LUX400」をファイバー光源のフィルターチェンジャーに搭載して測定。 フィルターの透過スペクトルは図 1.2.1.2-7 を参照。

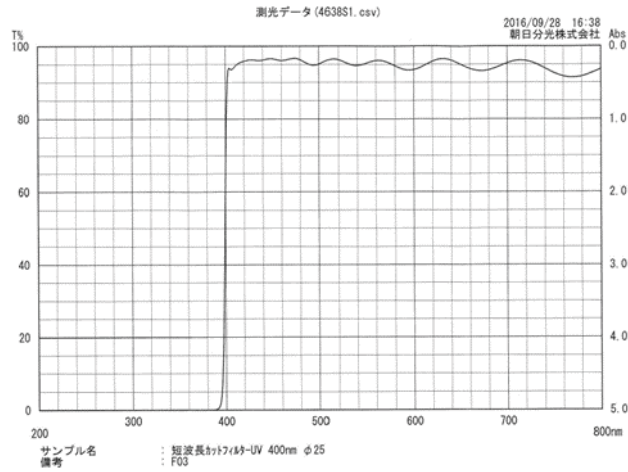


図 1.2.1.2-7 UV カットフィルター「LUX400」の透過率波長特性

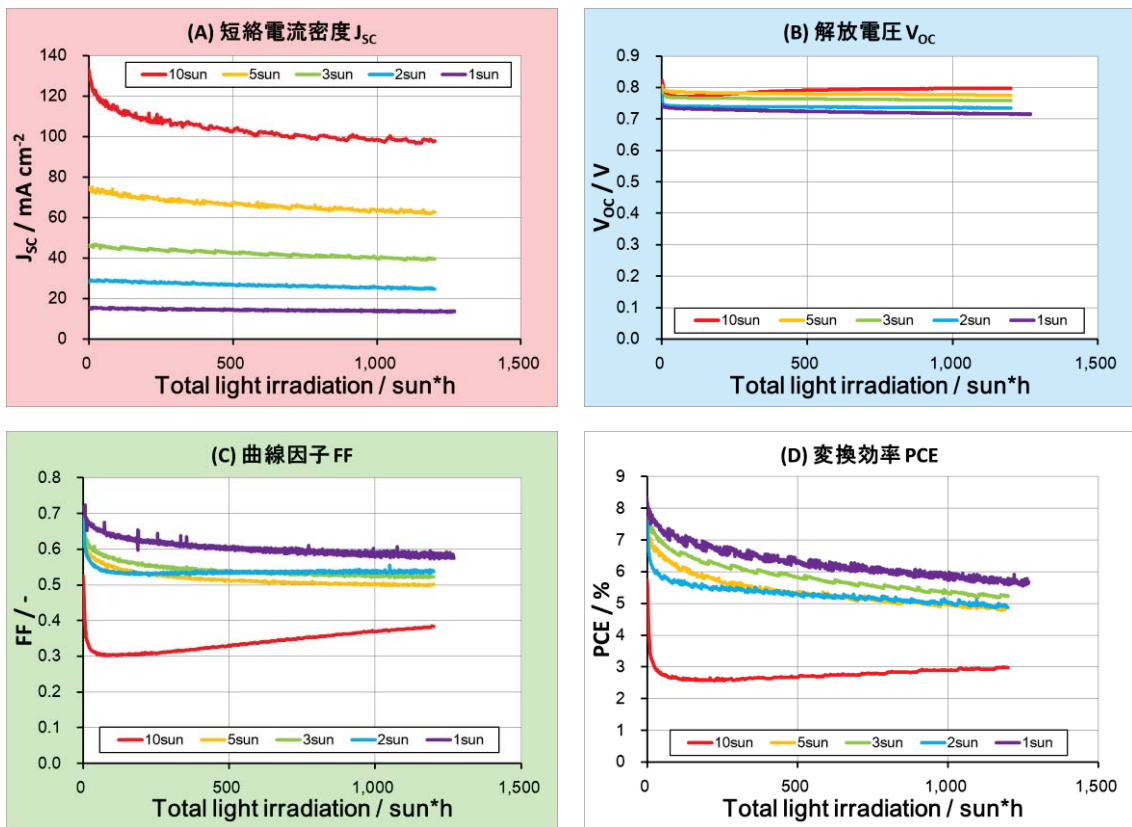


図 1.2.1.2-8 基準素子 B5 照度依存性 基板表面温度 50°C・UV カット有り
 (絶対値、横軸：照度×時間)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

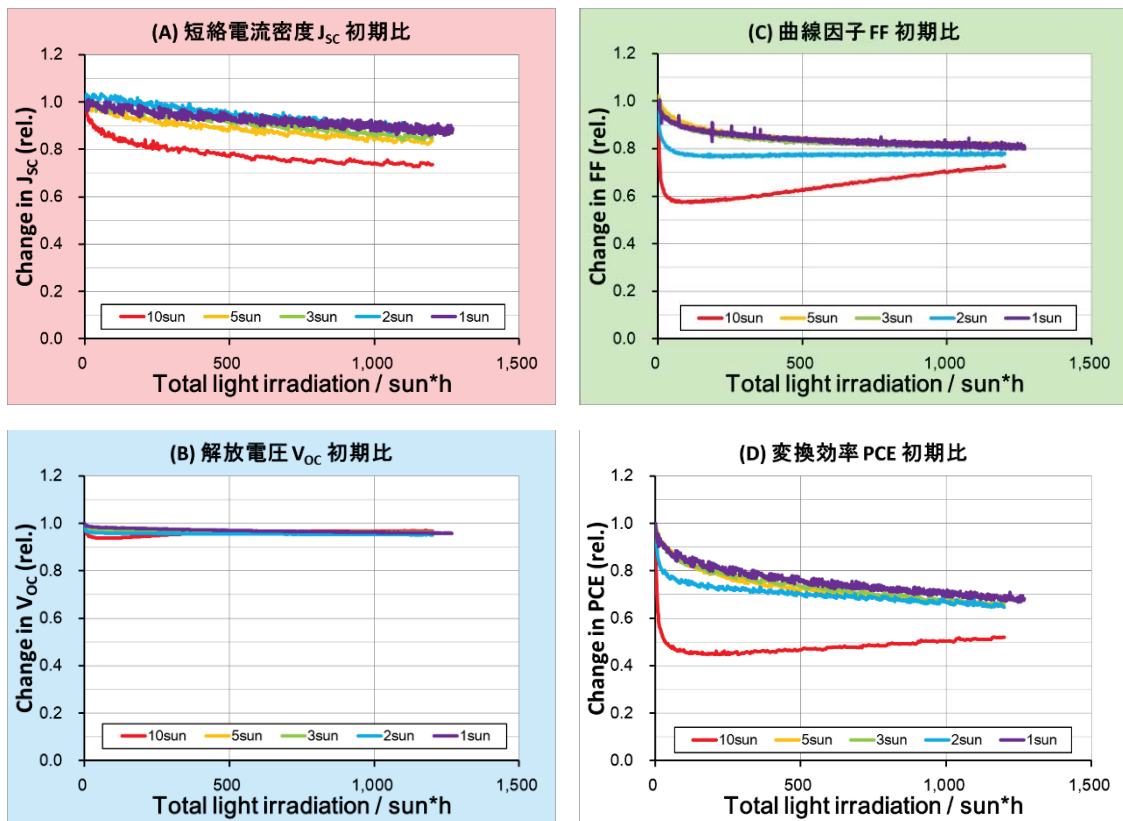


図 1.2.1.2-9 基準素子 B5 照度依存性 基板表面温度 50°C・UV カット有り
 (初期比、横軸：照度×時間)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

図 1.2.1.2-8 及び図 1.2.1.2-9 も、図 1.2.1.2-5 及び図 1.2.1.2-6 と同じく横軸を照度と時間の積で示してそれぞれを比較したところ、以下の結果が得られた。

- 1～5sun の照度範囲では各要素において初期比のグラフが概ね重なる結果となった。
 ⇒劣化が照度に正比例することを示唆。
 ※2sun の曲線因子が他と若干異なっている理由については後述する。
- 10sun は他の照度の劣化カーブと大きく異なる。
 ⇒劣化モードが異なっている (5sun までには無い別の劣化モードがある) もの
 と考える。
- 解放電圧 (V_{oc}) はほとんど変化しない。

しかし、図 1.2.1.2-9 で示すように、2sun の曲線因子及び変換効率のグラフが 1・3・5sun のものと重ならなかった。この理由としては、素子作製日が異なることが挙げられる。1・3・5sun の試験を行った素子は 8 月に作製し、2sun は同年 11 月に作製したものだ。成膜乾燥プロセスにおいてホットプレートを使用している工程があり、それぞれの素子作製時期によって、環境温度 (実験室の気温) に差があり、基板表面にかかる温度にも差が生じた結果、成膜の出来栄も異なっているものと推測する。

作製時期による違いを確かめるために、11 月作製素子でも 5sun の照射条件で測定し、8 月作製素子と比較を行った。その結果を図 1.2.1.2-10、図 1.2.1.2-11 に示す。

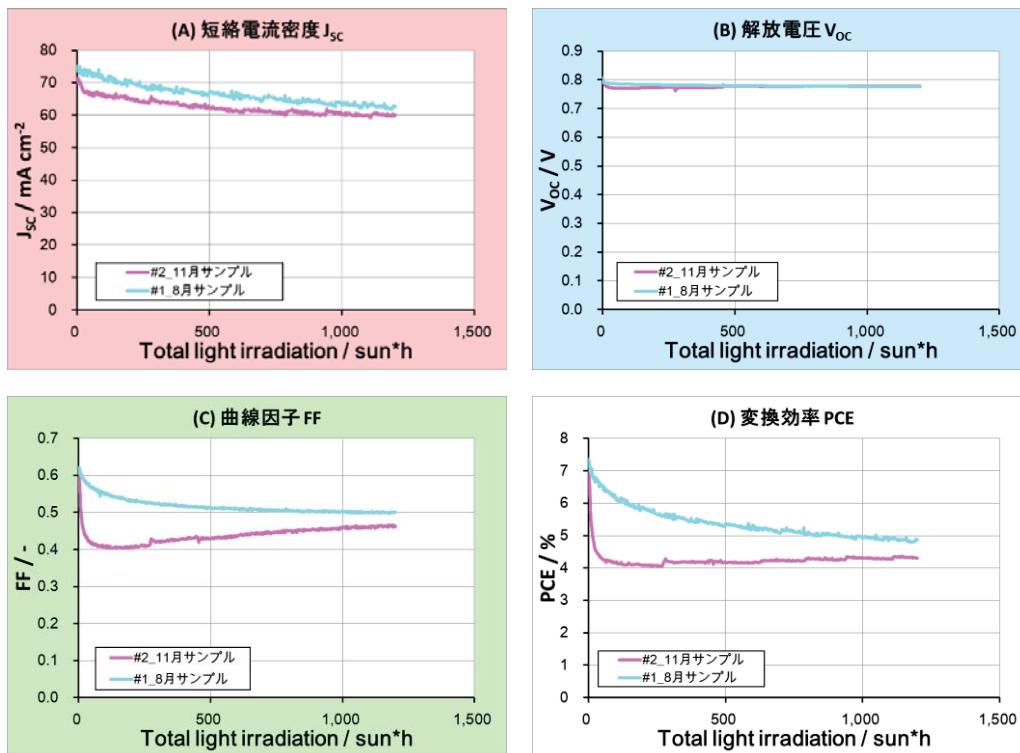


図 1.2.1.2-10 素子作製時期による劣化カーブの差異 (絶対値、横軸：照度×時間、5sun)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

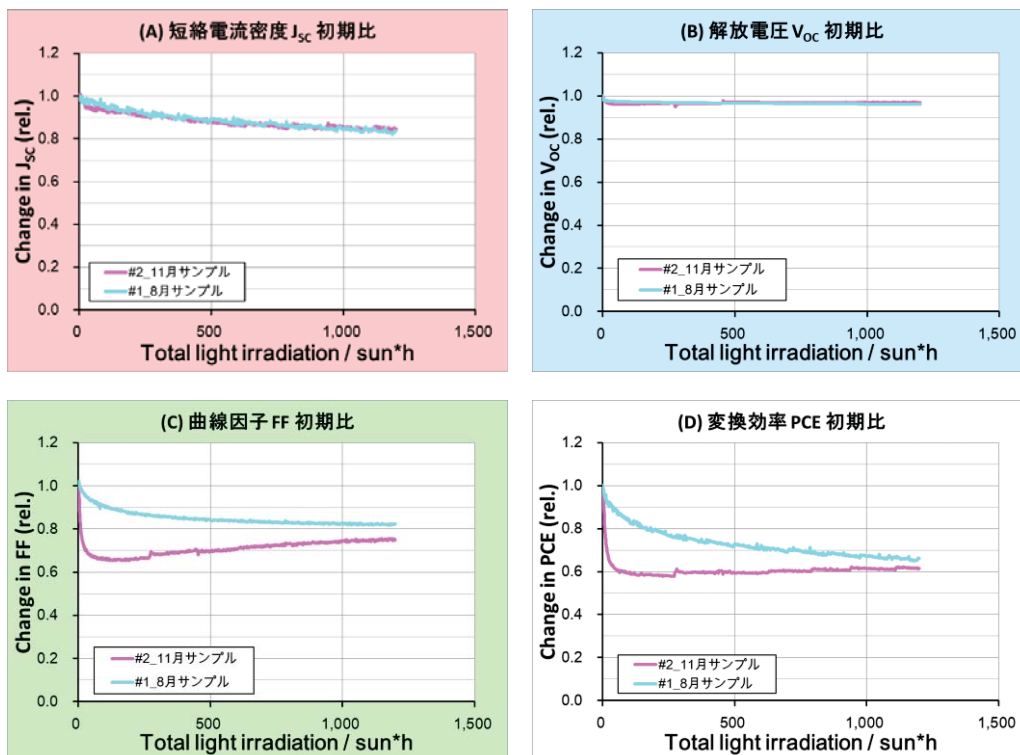


図 1.2.1.2-11 素子作製時期による劣化カーブの差異 (初期比、横軸：照度×時間、5sun)
 (A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

図 1.2.1.2-11 を見ても明らかなように、素子作製時期によって曲線因子低下の傾きが大きく異なっていた。8 月サンプルは初期（0～50 時間）の効率低下が緩やかで、徐々に低下する傾向だったのに対し、11 月サンプルでは初期（同）の効率低下が非常に大きく、それ以降はほぼ横ばいか若干上がる傾向であった。これは曲線因子の変化に依るものが大きく、2sun での試験時に発生した傾向と同じであった。

図 1.2.1.2-12 では、0 時間、50 時間、500 時間、1200 時間（照射強度(sun)×時間）における J-V カーブの違いを示した。変換効率や曲線因子の乖離が大きい 50 時間の所では、J-V カーブが大きく異なっており、11 月サンプルは歪な J-V カーブとなっていた。しかし、時間を追うごとに J-V カーブの相違はなくなる傾向にあり、それに伴い短絡電流密度 (J_{sc})、解放電圧 (V_{oc})、曲線因子 (FF)、変換効率 (PCE) 全てのパラメータがほぼ同等になる傾向であった。

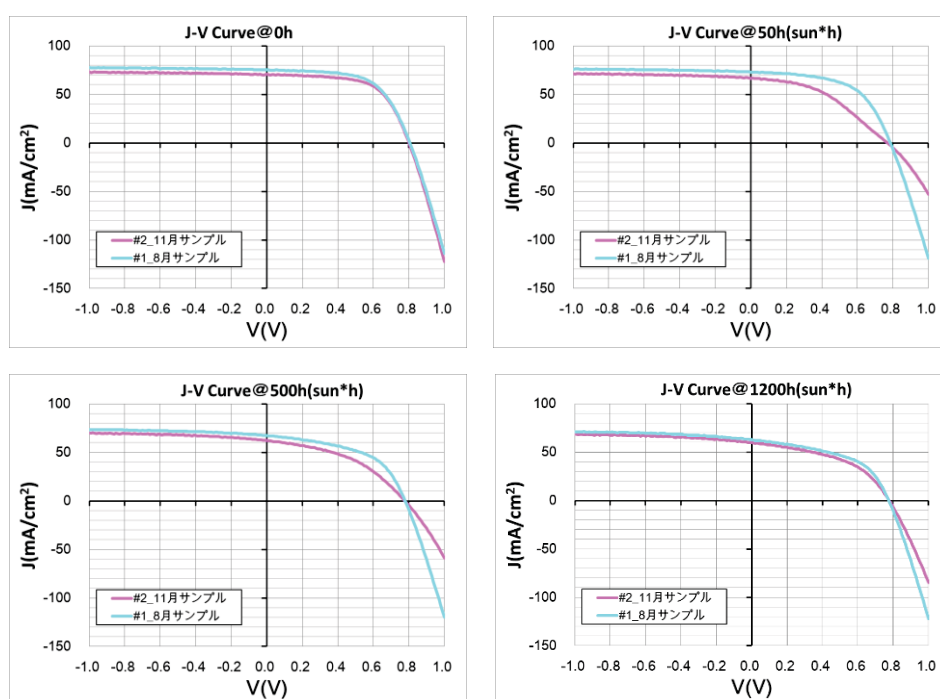


図 1.2.1.2-12 素子作製時期による違い～J-V カーブの比較・推移～
 (左上)0 時間、(右上)50 時間、(左下)500 時間、(右下)1200 時間
 ※照射強度(sun)×時間

以上より、基準素子 B5 では、成膜乾燥温度条件を揃えることで、基板表面温度 50℃ 条件下において、5sun 程度までは照度と劣化速度が正比例することが判った。

1.2.1.2.3.3 基板表面温度 85°C・UV 光カット有りでの本実験

本項では基板表面温度を 85°Cに変更して測定し、50°Cと同様の傾向を示すか評価した。詳細な試験条件を表 1.2.1.2-5 に示す。本試験でも予備試験同様遮光マスクをして測定を行った。試験結果を図 1.2.1.2-13 及び図 1.2.1.2-14 に示す。

表 1.2.1.2-5 基準素子 B5 本実験 (85°C) の測定条件

項目	仕様・条件
測定装置	Multi-SUN 評価装置
測定温度	85°C (光照射時の基板表面温度)
照射強度	1sun、3sun、5sun
J-V 特性測定	測定電圧範囲：-1.0~1.0V ステップ電圧：0.01V 遅延時間：10ms
トータル試験時間	照射強度×測定時間=1200 となるように実施 1sun：1200 時間、3sun：400 時間、5sun：240 時間
測定間隔	1sun：10 分 (0~24 時間)、30 分 (24 時間以降) 3sun、5sun：30 分 (一律)
インターバル測定間 (待機時)の回路状態	開放
遮光マスク開口部寸法	2mm×2mm 角側：1.8mm×1.8mm (2ヶ所) 3mm×4mm 角対応部：2.8mm×3.8mm (2ヶ所)
測定素子	1sun、5sun：2mm×2mm 角側のみ測定 3sun：3mm×4mm 角側を測定
UV カットフィルター	朝日分光製ロングパスフィルター「LUX400」をファイバー光源のフィルターチェンジャーに搭載して測定。 フィルターの透過スペクトルは図 1.2.1.2-7 (前項) を参照。

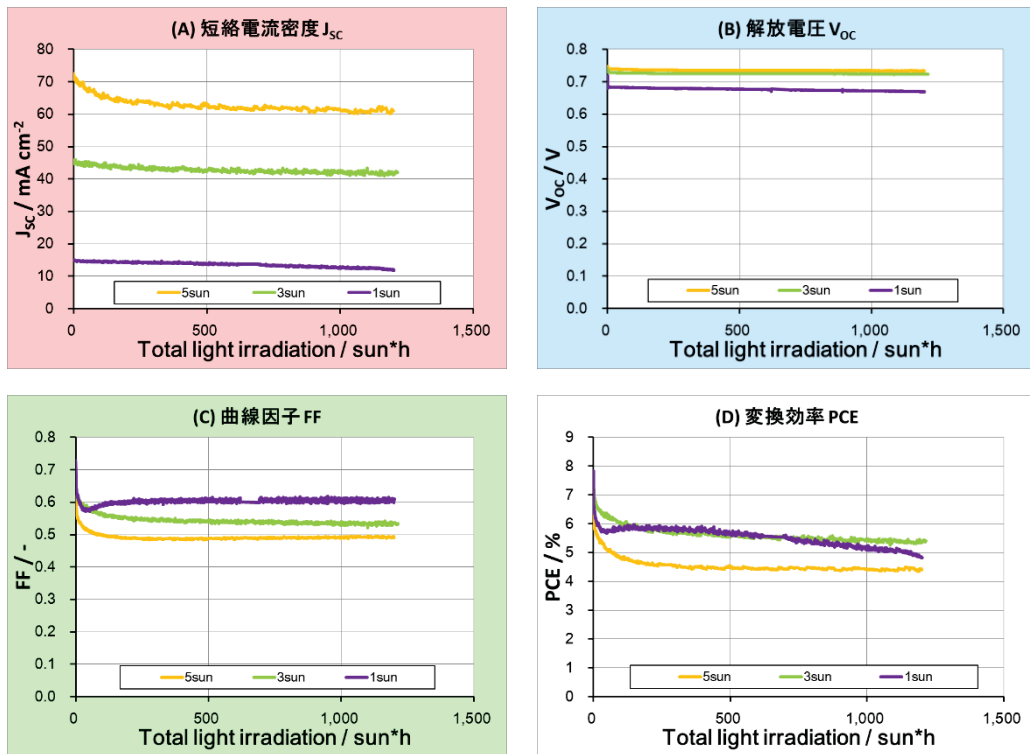


図 1.2.1.2-13 基準素子 B5 照度依存性 基板表面温度 85°C・UV カット有り
(絶対値、横軸：照度×時間)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

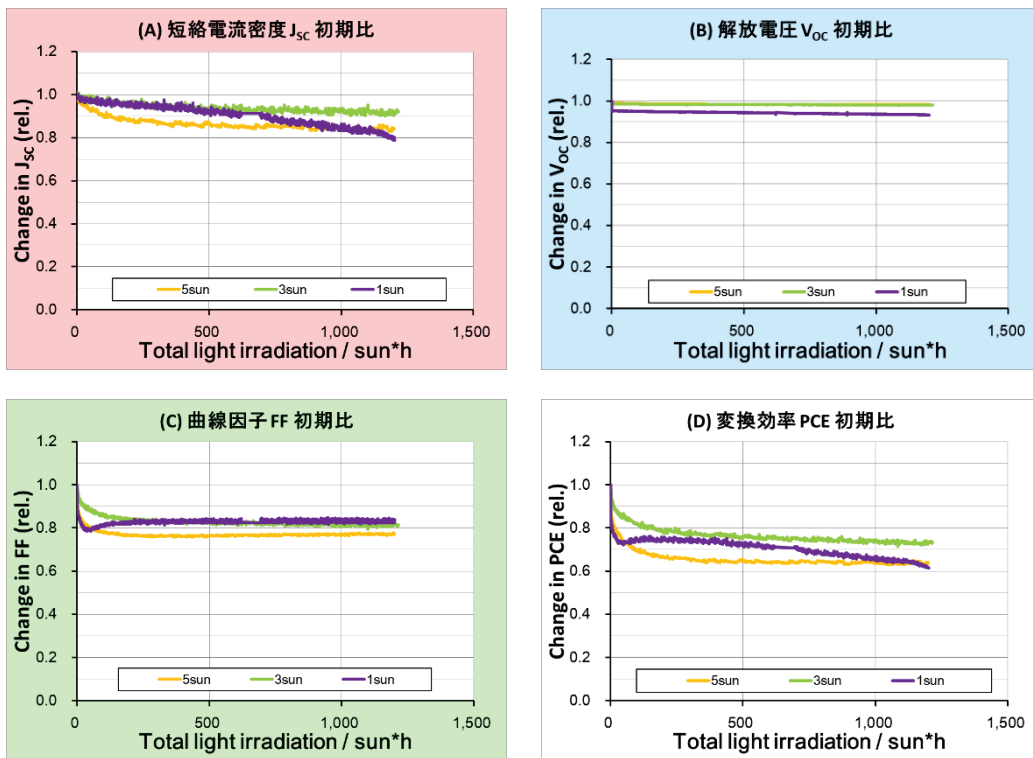


図 1.2.1.2-14 基準素子 B5 照度依存性 基板表面温度 85°C・UV カット有り
(初期比、横軸：照度×時間)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

50°Cの時とは異なり、グラフが重ならず、照度によって劣化傾向が若干異なる結果となった。但し、どの条件においても解放電圧 (V_{oc}) の変化はほとんど無かったことは共通した。

バラツキが生じた要因として考えられることは、①測定サンプルが先の項で初期劣化が大きかった11月作製サンプルであったこと（成膜乾燥時の外気温が低くてエージングが不十分と推測）、②光照射によるキャリアトラップの生成と加熱（85°C）によるトラップの解消とのバランスが照射強度によって異なることの2点が挙げられる。

1.2.1.2.3.4 基板表面温度 85°Cと 50°Cとの特性比較（UV 光カット有り）

先の2項で得られた結果を照度別に比較を行ったので、図 1.2.1.2-15（1sun）、図 1.2.1.2-16（3sun）、図 1.2.1.2-17（5sun）に示す。

結果、1sun、3sun、5sun いずれの場合においても、温度による明確な差異は見られず、温度による加速劣化はほとんど見られなかった。

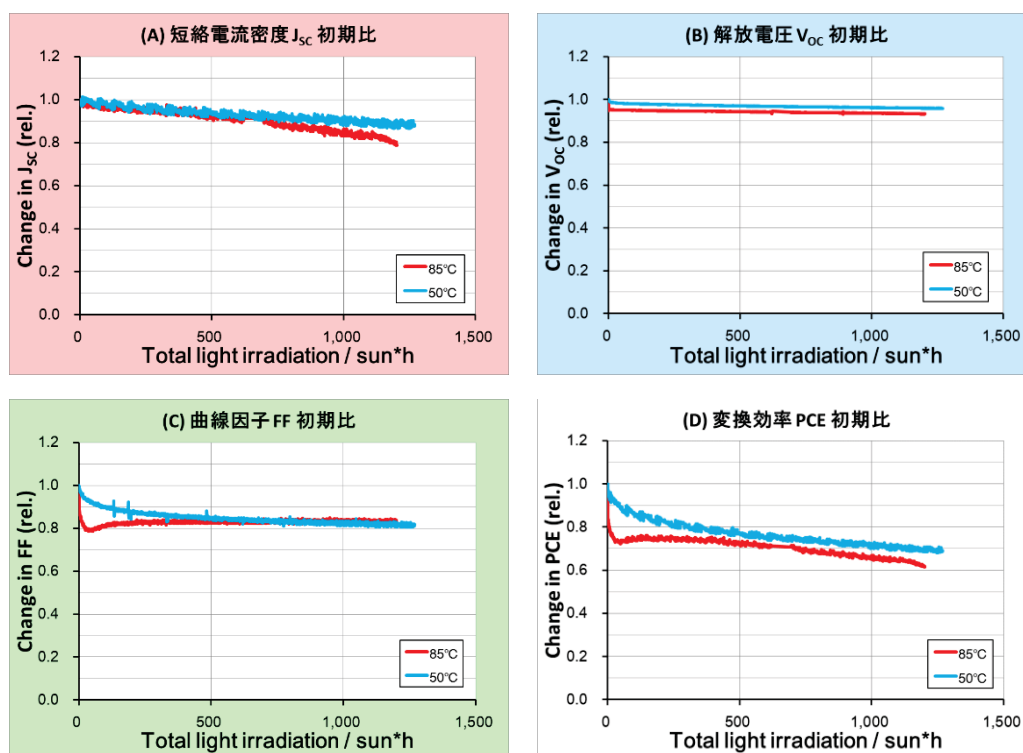


図 1.2.1.2-15 照射強度 1sun・基板表面温度 85°Cと 50°Cの特性比較

（初期比、横軸：照度×時間）

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

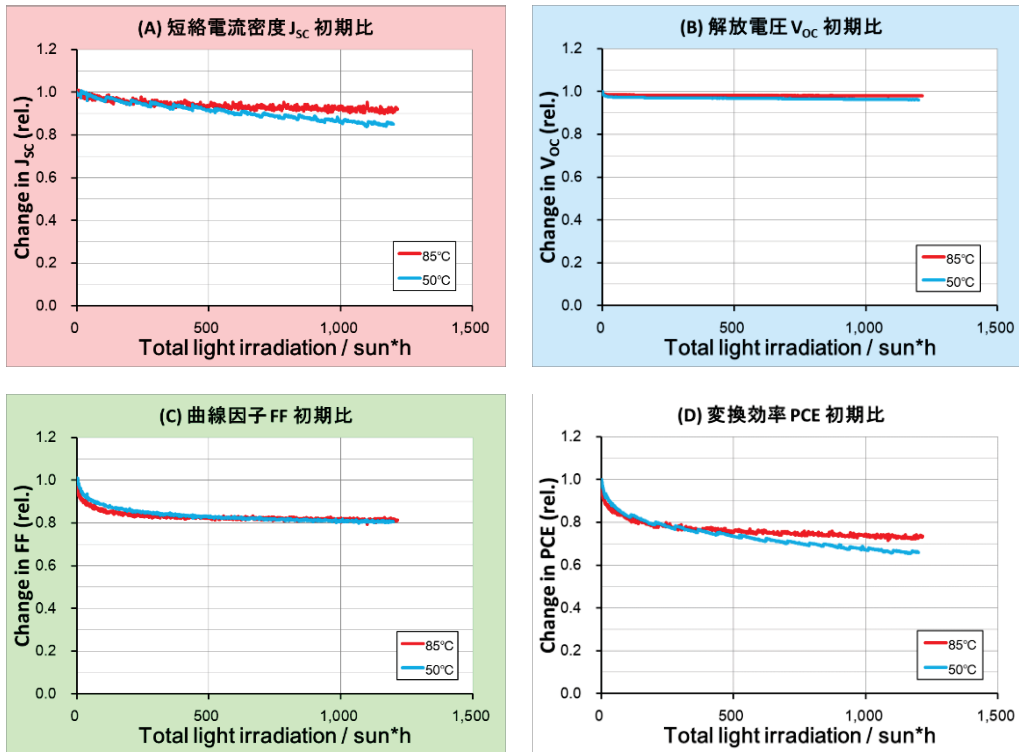


図 1.2.1.2-16 照射強度 3sun・基板表面温度 85°Cと 50°Cの特性比較

(初期比、横軸：照度×時間)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

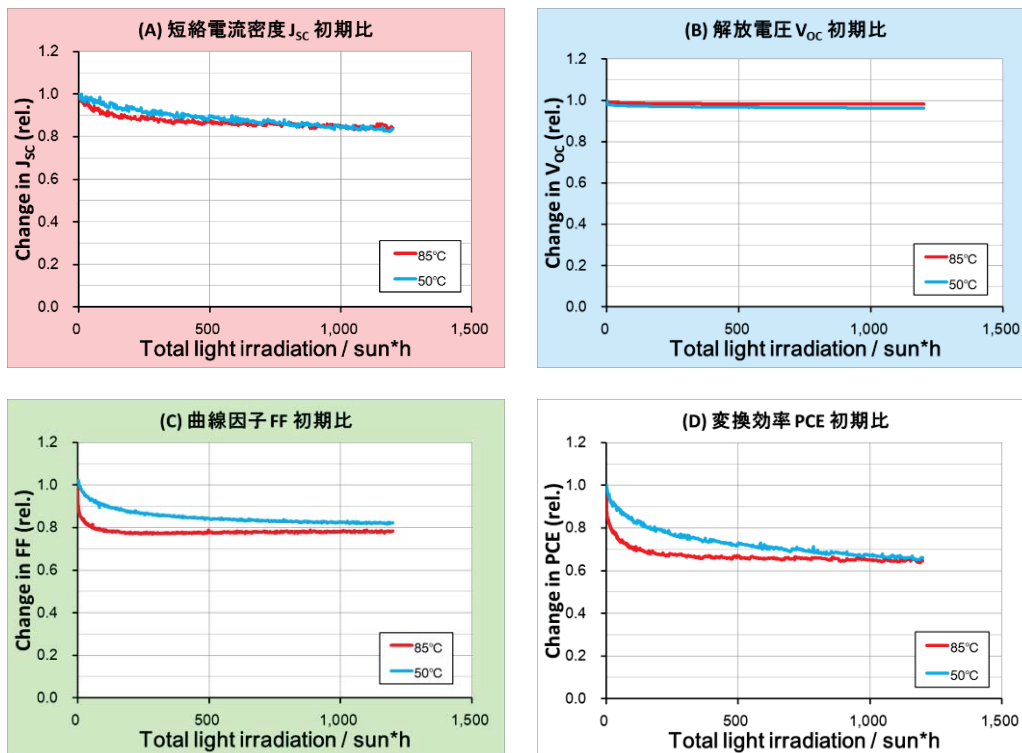


図 1.2.1.2-17 照射強度 5sun・基板表面温度 85°Cと 50°Cの特性比較

(初期比、横軸：照度×時間)

(A)短絡電流密度、(B)開放電圧、(C)曲線因子、(D)変換効率

1.2.1.2.4 基準素子 B5 における Multi-SUN 測定結果の解析

この項では高強度光 (Multi-SUN) 照射による劣化加速試験で得られた J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、PCE 各劣化カーブのフィッティング解析、及び光・温度加速依存性を利用した予測結果について述べる。

1.2.1.2.4.1 UV カット無しの予備実験データ

はじめに予備実験の結果を示す。基準素子 B5 を用いて 1、2、3、5sun を連続して照射し、それぞれ一定時間ごとに J-V 測定を実施して 4 つの特性 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、及び PCE の経時変化を測定した。また 3sun のみ UV カットフィルム (King 製作所製「KU-1000100」、透過特性を図 1.2.1.2-4 に示す) を素子基板照射面に貼付けて UV 波長成分をカットした場合も取得した。このとき恒温槽温度はすべて 25°C 設定であった。各特性について開始 $t=0$ の値で相対化した劣化カーブを図 1.2.1.2-17 に示す。いずれの特性も初期劣化の影響が大きく PCE に至っては開始から 20hr 経過時点で 0.3 に低下していた。一方 UV カットをした 3sun は 4 特性のいずれにおいても初期劣化による低下が抑えられていた。

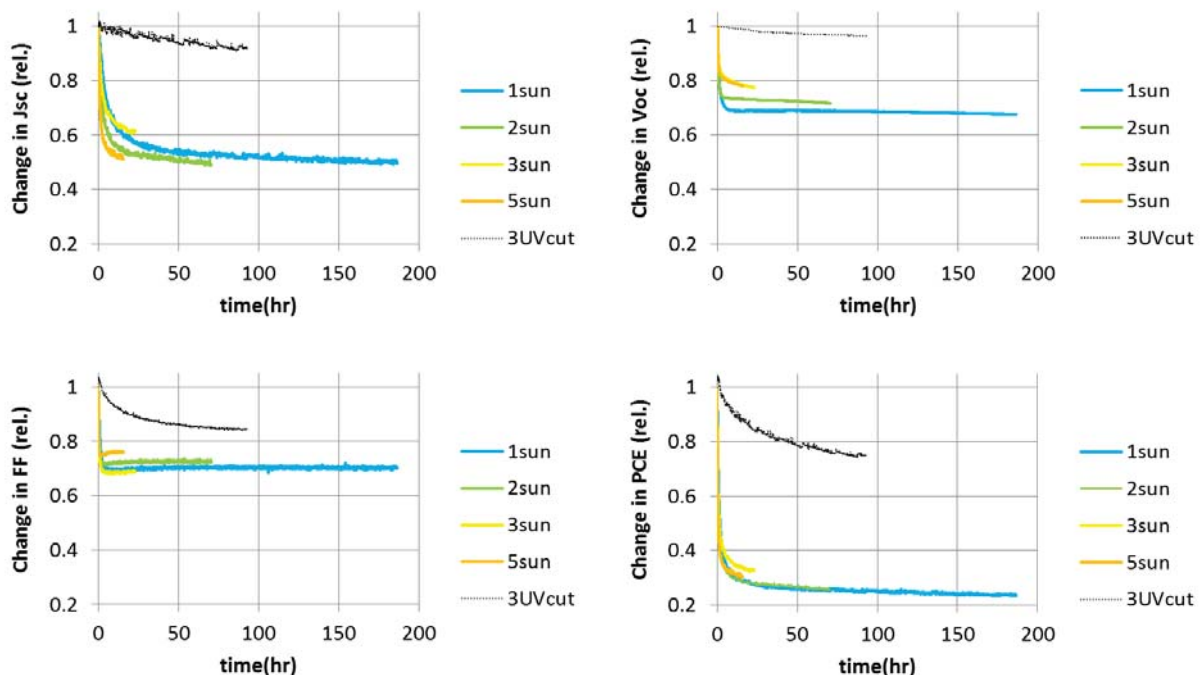


図 1.2.1.2-18 各特性の劣化カーブ ($t=0$ 相対値)

これらの劣化カーブを式 (1.2.1.2-1) による関数で最小二乗法フィッティングを行った。長期劣化成分とは異なるメカニズムに従う可能性のある初期劣化成分は、初期変動に対応する短い時定数の指数関数 (今回の算出では、短期劣化成分の α については $\alpha=1$ で固定) とし、 β 、 τ_1 、 τ_2 及び λ の 4 つのパラメータを求めた。また β 値は予測精度に大きな影響を与える為、まず β 、 τ_1 、 τ_2 、 λ をフリーパラメータとしたフィッティング結果から β の平均値を算出して固定した後、 τ_1 、 τ_2 、 λ をフリーパラメータとして再フィッティングを実施した。予測対象となる 1sun については β 固定後の再フィッティングのみ行った。

表 1.2.1.2-6 に J_{sc} 劣化カーブのフィッティングパラメータ、及び決定係数 R^2 値の照射光強度依存性を示す。1 条件につき 2 つデータがあるのは同一素子内 2 画素を同時に取得したためであり、2 データ間で差異はほとんど見られなかった。 τ_1 は初期劣化、 τ_2 は長期的劣化の照射光強度依存性を特徴づける値であり、初期劣化成分の比率 λ が 0.2~0.4 と比較的大きく、初期の急低下を反映した結果となった。しかしながら τ_1 は τ_2 と比べて十分小さく、長期劣化成分として τ_2 を抽出できていると考える。また 3sun (UV カットあり) の場合には $\lambda=0.01$ となり、初期劣化が殆ど見られないという結果だった。

表 1.2.1.2-6 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(J_{sc})

サンプル	UVカットなし								あり	
	BHP1601 13SS07d	BHP1601 13SS07c	BHP1601 13SS08d	BHP1601 13SS08c	BHP1601 08SS04d	BHP1601 08SS04c	BHP1601 13SS06d	BHP1601 13SS06c	BHP1601 13SS09d	BHP1601 13SS09c
恒温槽[°C]	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
素子裏面[°C]	28.5	28.5	32.5	32.5	35.4	35.4	38.9	38.9	34.5	34.5
加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	3	3
α (固定)			1	1	1	1	1	1	1	1
β			0.372	0.346	0.586	0.660	0.464	0.496	0.612	0.618
τ_1 [h]			2.5	2.5	1.9	1.9	0.8	0.8	2.0E-06	2.0E-06
τ_2 [h]			4080	5446	451	350	424	361	4320	3965
λ			0.384	0.385	0.278	0.291	0.367	0.372	0.012	0.011
R^2			0.9975	0.9974	0.9985	0.9985	0.9973	0.9974	0.9298	0.9347
	β Ave.= 0.49								β Ave.= 0.62	
	↓ β 固定にして再フィッティング								↓ β 固定	
加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	3(UVcut)	3(UVcut)
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
β (固定)	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.49	0.62	0.62
τ_1 [h]	5.6	5.4	2.4	2.4	2.1	2.1	0.8	0.8	2.0E-06	2.0E-06
τ_2 [h]	6893	6655	2543	2745	911	968	456	449	4126	3924
λ	0.396	0.394	0.399	0.405	0.264	0.272	0.365	0.365	0.012	0.011
R^2	0.9949	0.9943	0.9973	0.9971	0.9982	0.9978	0.9973	0.9973	0.9298	0.9347

次に、有機 EL 素子で試みられている加速係数法を用いて、加速試験データによる 1sun 条件の寿命予測を行った。この方法は、 τ_2 が照射光強度の γ 乗の依存性を示すと仮定し、高加速条件 (今回は 2、3 及び 5sun 条件) のデータから 1sun の値を推定するものである。図 1.2.1.2-19 に J_{sc} の τ_1 、 τ_2 、 λ と照射光強度の両対数プロットを示す。いずれのパラメータにおいても光加速依存性が見られる。 τ_2 の γ は、約 -1.9 であり 1sun 条件に外挿すると τ_2 は約 9000h となる。実際の τ_2 値は約 6800h であるので、その予測/実測比は約 1.3 倍となった。

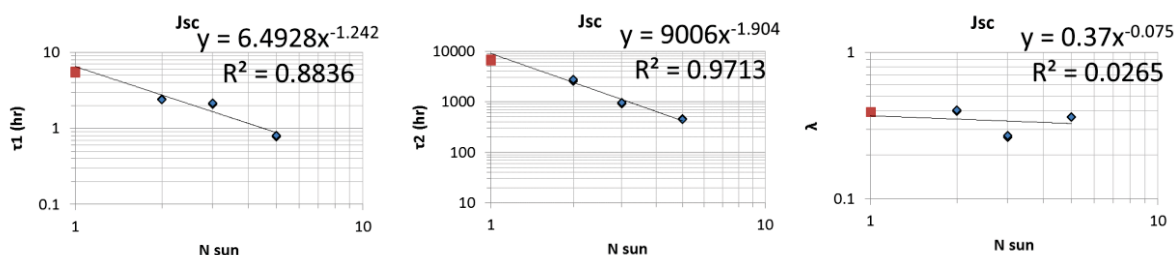


図 1.2.1.2-19 カーブフィッティングによるパラメーター τ_1 、 τ_2 、 λ の光加速依存性(JSC)

V_{oc} 及び PCE についても J_{sc} と同様の手順で解析した。FF は (UV カットのものを除き) 長期劣化部分のカーブが減衰していないことから SED 関数によるフィッティングが不可であった。β 固定後の再フィッティング結果、及び τ₁、τ₂、λ と照射光強度の両対数プロットを以下に示す。両対数プロットにおける R² 値<0.98 であるものの、フィッティングパラメータの光加速依存性は見られた。

表 1.2.1.2-7 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(V_{oc})

加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	3(UVcut)	3(UVcut)
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
β (固定)	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.57	0.57
τ ₁ [h]	0.8	0.8	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.2	—	—
τ ₂ [h]	3.27E+07	2.09E+07	4.46E+06	4.10E+06	46195	42605	50787	54228	28640	25685
λ	0.291	0.286	0.240	0.243	0.112	0.112	0.121	0.137	0.000	0.000
R ²	0.9895	0.9903	0.9935	0.9933	0.9983	0.9983	0.9973	0.9978	0.9835	0.9907

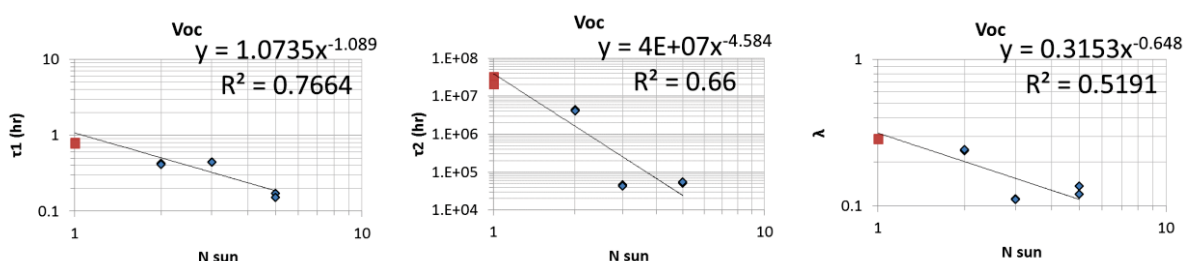


図 1.2.1.2-20 カーブフィッティングによるパラメーターτ₁、τ₂、λ の光加速依存性(V_{oc})

表 1.2.1.2-8 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(PCE)

加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	3(UVcut)	3(UVcut)
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
β (固定)	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.42	0.42
τ ₁ [h]	1.3	1.3	0.7	0.7	0.8	0.8	0.3	0.3	15.2	15.2
τ ₂ [h]	2146	1788	776	753	226	243	97	91	3240	2743
λ	0.556	0.548	0.515	0.520	0.369	0.382	0.384	0.390	0.104	0.099
R ²	0.9928	0.9924	0.9946	0.9939	0.9942	0.9937	0.9937	0.9937	0.9923	0.9926

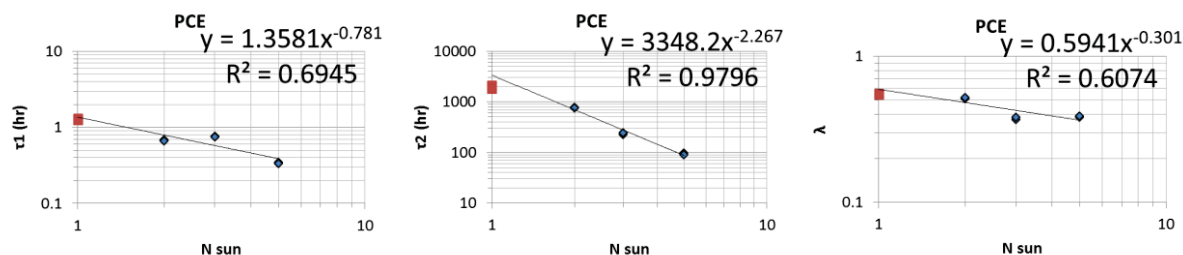


図 1.2.1.2-21 カーブフィッティングによるパラメーター τ_1 、 τ_2 、 λ の光加速依存性 (PCE)

1.2.1.2.4.2 UV カット有りの本実験データ

予備実験の結果にあるように初期劣化の比率 $\lambda > 0.1$ となる場合、標準条件の劣化カーブを再現するには3つのパラメーター τ_1 、 τ_2 、 λ を予測する必要がある。一方UVカットを施した場合には初期劣化成分の抑制が確認され、 τ_2 予測のみで済むことが期待できる。また予備試験の温度設定は恒温槽 25℃と一定であり、素子近傍の温度は一定ではなく光加速とともに上昇した状態でデータを取得した。これをふまえて、本実験ではすべての加速条件でUVカットを施し、それぞれの加速条件において素子表面温度が約 50℃（あるいは 85℃）になるよう恒温槽温度を設定して劣化させた。UV カットは朝日分光製ロングパスフィルター「LUX400」（透過特性を図 1.2.1.2-7 に示す）をファイバー光源のフィルターチェンジャーに搭載する方式に変更した（変更経緯は 1.2.1.2.3.2 項を参照）。光加速条件を 1、2、3、5、10sun とし、試験時間は N(sun)において 1200/N (h)までとした。

光加速 1、2、3、5、10sun、表面温度 50℃の劣化カーブを示す。予備実験に見られたような初期劣化による急低下は現れなかった。ただし 10sun の劣化カーブは(J_{sc} を除いて)初期低下後に増加したため、SED 関数によるフィッティング解析が不可であった。また FF 2sun の劣化カーブも同様の形状であったためこれも解析対象から外した。なお 1、3、5sun と 2、10sun で用いたロット・作製時期は異なり、作製時期や作製プロセスの影響を受けて劣化の違いが生じたものと推察するが、10sun については高強度光により他の加速条件とは異なる劣化モードが同時に生じたとも考えられる。

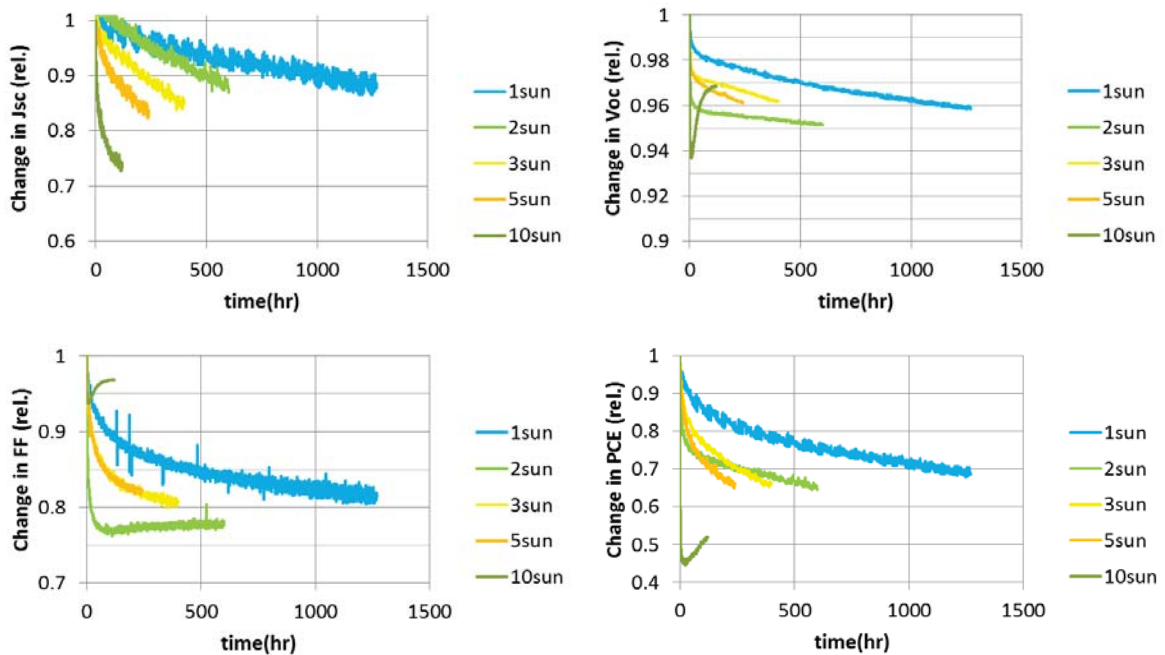


図 1.2.1.2-22 各特性の劣化カーブ (UV カット、 t=0 相対値)

このときの各特性のフィッティング結果 (J_{sc} のみ β 固定前のデータも含む)、及び τ_2 と照射光強度の両対数プロットを以下に示す。おおむね $\lambda < 0.1$ となり、初期劣化が抑制されたことを示している。ただ UV カットした場合のフィッティング関数のフィット度は低下した。

表 1.2.1.2-9 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(J_{sc} 、UV カット)

サンプル	UVカットあり									
	BHP1608 03ST06d	BHP1608 03ST06c	BHP1611 24ST05d	BHP1611 24ST05c	BHP1608 03ST05d	BHP1608 03ST05c	BHP1608 03ST04d	BHP1608 03ST04c	BHP1611 24ST04d	BHP1611 24ST04c
恒温槽[°C]	43	43	39	39	29.5	29.5	18	18	5.5	5.5
素子表面[°C]	49.5	49.5	49.4	49.4	49.4	49.5	50.3	49.9	49.8	49.8
加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	10	10
α (固定)			1	1	1	1	1	1	1	1
β			0.755	0.746	0.673	0.719	0.520	0.496	0.456	0.408
τ_1 [h]			1.1	1.1	0.5	0.5	1.0	1.0	3.2	2.9
τ_2 [h]			6710.0	6445.0	5821.6	4770.7	6090.1	6644.6	2936.8	3752.7
λ			0.000	0.000	0.003	0.006	0.000	0.000	0.091	0.078
R^2			0.9749	0.9778	0.9806	0.9832	0.9777	0.9785	0.9845	0.9835
	β Ave.= 0.60 ↓ β 固定にして再フィッティング									
加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	10	10
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
β (固定)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
τ_1 [h]	1.E-01	1.E-01	1.1	1.1	0.1	0.1	1.E-07	1.E-07	3.4	3.2
τ_2 [h]	38881	38580	14132	12867	8168	7951	4208	4100	2007	2022
λ	0.005	0.009	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.014	0.128	0.128
R^2	0.9010	0.9012	0.9531	0.9575	0.9761	0.9781	0.9759	0.9770	0.9802	0.9783

表 1.2.1.2-10 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(V_{oc} 、UV カット)

加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	10	10
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1		
β (固定)	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25		
τ_1 [h]	1.4	1.4	0.2	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0		
τ_2 [h]	5.1E+08	5.0E+08	9.6E+09	1.4E+10	1.4E+09	9.0E+08	6.2E+08	7.2E+08		SED フィッティング 不可
λ	0.000	0.000	0.033	0.030	0.014	0.011	0.014	0.009		
R^2	0.9649	0.9523	0.8964	0.9759	0.9393	0.9498	0.9948	0.9950		

表 1.2.1.2-11 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(FF、UV カット)

加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	10	10
α (固定)	1	1			1	1	1	1		
β (固定)	0.39	0.39			0.39	0.39	0.39	0.39		
τ_1 [h]	39.8	28.2	SED フィッティング 不可		14.5	12.6	13.1	11.4		SED フィッティング 不可
τ_2 [h]	1.6E+05	1.4E+05			7.5E+04	7.8E+04	5.2E+04	5.3E+04		
λ	0.058	0.068			0.099	0.103	0.097	0.102		
R^2	0.9745	0.9722			0.9906	0.9901	0.9933	0.9917		

表 1.2.1.2-12 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(PCE、UV カット)

加速(sun)	1	1	2	2	3	3	5	5	10	10
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1		
β (固定)	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40	0.40		
τ_1 [h]	26.2	22.3	4.5	4.6	13.7	12.4	18.6	15.5		SED フィッティング 不可
τ_2 [h]	18614	18159	25994	28069	4822	4801	3670	3467		
λ	0.026	0.038	0.181	0.211	0.047	0.052	0.084	0.084		
R^2	0.9823	0.9828	0.9831	0.9825	0.9969	0.9968	0.9962	0.9959		

初期劣化が抑制されたことにより予測対象を τ_2 のみとした。各特性における τ_2 と照射光強度の両対数プロットを以下に示す。J_{sc} については全データが良好な線形性を示すことが確認できた。FF と PCE は (ロット違いの) 2sun データを外すことで依存性が示唆されるが、 V_{oc} については同一ロット 1、3、5sun のみで見ても 1sun が線形上に乗っていない。そもそも UV カットありの V_{oc} は相対値 0.95 以上を維持しておりほとんど劣化していない (このため τ_2 算出値 > 1.0E8 と異常に高い)。従って、本データからは V_{oc} の照射光強度依存性有無は判定が困難であった。

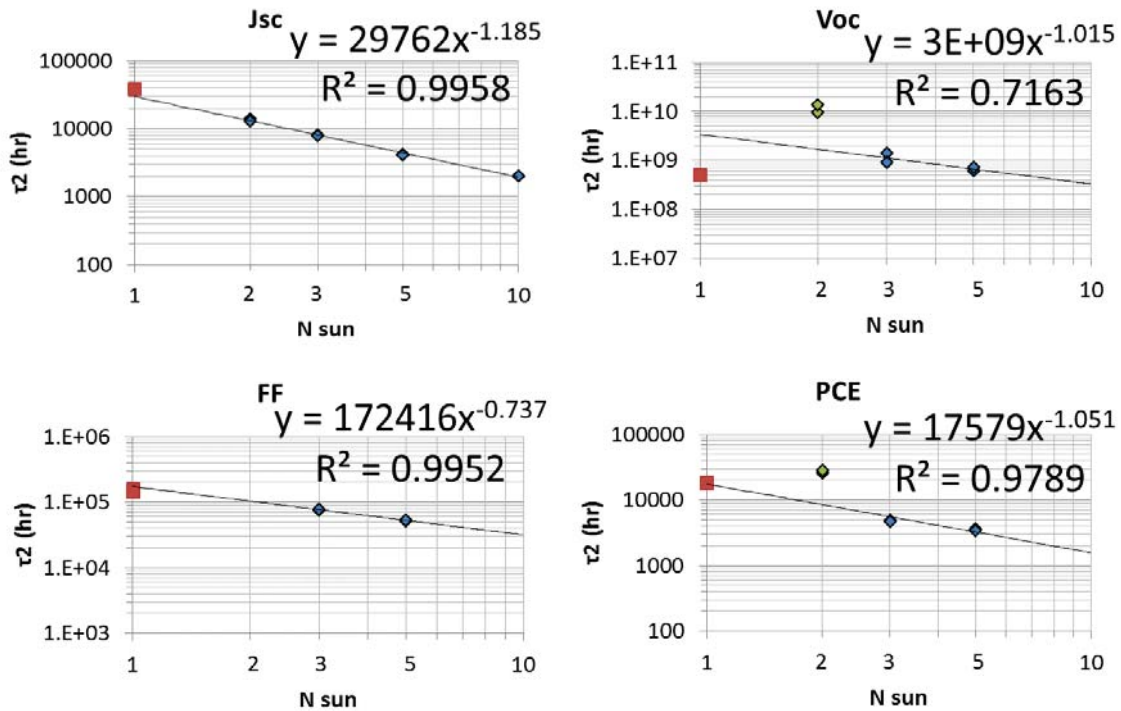


図 1.2.1.2-23 カーブフィッティングによるパラメーター τ_2 の光加速依存性(UV カット)

1.2.1.2.4.3 τ_2 の温度依存性について

本試験では表面温度 85°C 1、3、5sun の光加速試験も実施した。このうち 3sun、5sun の劣化カーブフィッティング τ_2 値は 50°C のものよりも大きくなった。図 1.2.1.2-24 に J_{sc} の事例を示す。これまで有機 EL で確認されたアレニウス則とは反対の傾向となった為、 τ_2 に対する光と温度の加速劣化式の導出までには至らなかった。85°C で用いた試料も 50°C 2sun、10sun と同一の (=50°C 1、3、5sun とは異なる) ロットであったことから光及び温度加速試験環境を再検討したうえで、同一ロット内の画素を使用して加速依存性の再現性を確認する必要がある。

表 1.2.1.2-13 劣化カーブフィッティングによる算出パラメーター(J_{sc} 、UV カット、85°C)

サンプル	BHP1611 24ST06d		BHP1611 24ST07a				BHP1611 24ST02d		BHP1611 24ST02c	
	1	1	3	3	5	5	5	5		
加速(sun)	1	1	3	3	5	5	5	5		
α (固定)	1	1	1	1	1	1	1	1		
β (固定)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60		
τ_1 [h]	1.E-04	1.E-04	1.E-04	1.E-04	1.E+01	1.E+01	1.E+01	1.E+01		
τ_2 [h]	26929	27340	16381	20904	16614	22483	16614	22483		
λ	0.000	0.000	0.020	0.018	0.091	0.106	0.091	0.106		
R^2	0.8755	0.8528	0.8822	0.8586	0.9685	0.9677	0.9685	0.9677		

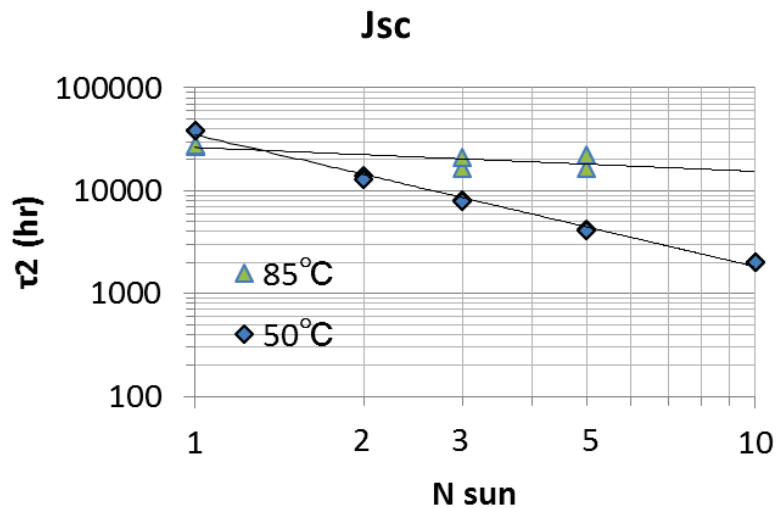


図 1.2.1.2-24 カーブフィッティングによるパラメーター τ_2 の光加速依存性 (J_{sc}、UV カット、50°C及び 85°C)

1.2.1.2.5 アレニウス則に従わなかった要因

アレニウス則に従わなかった要因として考えられるのは、劣化には可逆成分と不可逆成分があり、85°Cの方が50°Cよりも、可逆成分が小さい、ということが考えられる。

そこで、85°Cと50°Cで、1sun,1200時間試験後のサンプルを80°Cで加熱して、効率の変化を調べた結果を図 1.2.1.2-25 に示す。

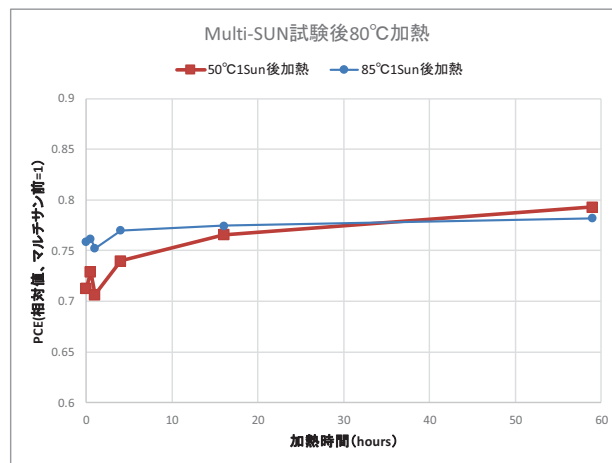


図 1.2.1.2-25 1sun,1200 時間試験後サンプル (50°C、85°C) を 80°C で加熱したときの、効率変化

85°Cで1sun1200時間試験後のサンプルは、80°Cで加熱しても効率はあまり変化しないが、50°Cで1sun1200時間試験のサンプルは80°C加熱で効率は回復する傾向を示した。このことから、劣化には可逆成分と不可逆成分があり、高温になるほど可逆成分が小さくなる、ということが考えられる。

1.2.1.2.6 基準素子 B5 の Multi-SUN 評価結果まとめ

基準素子 B5 の Multi-Sun 評価を行い、照射強度が 1sun~5sun のときは、照射強度と試験時間の積を変数にすると、劣化挙動はほぼ同一であったが、10sun では、1sun~5sun とは異なる劣化挙動を示した。従って、寿命予測として使用できる照射強度は、5sun までということが分かった。

日本の 1 日当たりの平均日射量約 3kWh/m² 対し、照射強度 5sun の Multi-SUN 評価時の 1 日当たりの照射光量は 120kWh/m² となるので、5sun の Multi-SUN 評価は、約 40 倍の加速寿命評価となる。

素子の温度を 50℃と 85℃で、Multi-SUN 評価を行い劣化の時定数を比較した。劣化の時定数は、85℃の方が必ずしも短くはならず、アレニウス則を適用することはできなかった。

アレニウス則を適用できなかった要因としては、劣化には可逆成分と不可逆成分があり、高温になるほど可逆成分が小さくなる、ということが考えられる。

1.2.1.3 バルクヘテロ接合基準素子 FB5（フレキシブル基板）の場合

1.2.1.3.1 寿命予測手法

フレキシブル基板基準素子 FB5 の寿命予測は、FB5 のダンプヒート試験（高温高湿試験、光照射無し）と 1.2.1.2 で記載した、B5 素子（ガラス基板）の Multi-SUN 試験の結果を組み合わせるにより行った（図 1.2.1.3-1）。

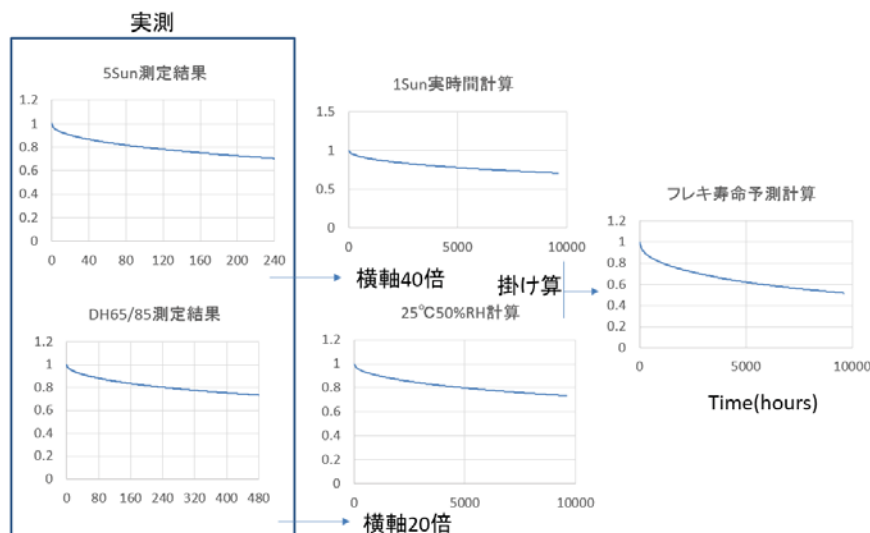


図 1.2.1.3-1 フレキシブル基板基準素子の寿命予測の考え方

1.2.1.3.2 ダンプヒート試験

フレキシブル基板基準素子 FB5 のダンプヒート試験（65℃、85%、光照射無し）を行った。

サンプル FB5 素子を設定温度 65℃設定湿度 85%の環境試験器（ESPEC 社, SH-222）に入れ、任意の時間経過後に取り出し、常温に下がるまで 1 時間程度大気中で保管した後に太陽電池特性を測定した。測定後は、再びサンプルを環境試験器に入れ試験を継続した。

太陽電池特性は、単独セル測定用ケーブルを用いて多サンプル I-V 特性測定装置（分光計器）で、ソーラーシミュレーター光源からの疑似太陽光（AM1.5G, 100 mW/cm²）照射下で取得した J-V カーブから算出した。

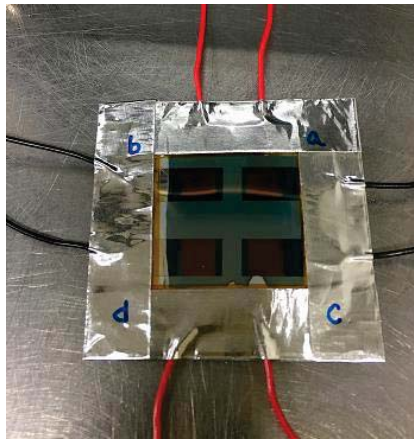


図 1.2.1.3-1 ダンプヒート試験用 FB5 素子

高温多湿環境では、露出している特性評価用コンタクト部分の Ag 電極および IZO 電極が劣化することで接触抵抗が増加してしまい、素子部分本来の太陽電池特性の測定に影響が出るため、対策を行った。FB5 素子を図 1.2.1.3-1 のように、計測用被覆ケーブルをはんだで Ag 電極および IZO 電極とコンタクトさせて取り出し、周辺にアルミテープを貼ることで、封止フィルムのない部分への水蒸気の影響とサンプル取り扱い上で生じる物理ストレスからの保護を行った。更に、環境試験機に入れるときは配線部分をアルミホイルで包んだ。

図 1.2.1.3-2 に FB5 素子の 65℃、85%RH のダンプヒート試験結果を示す。

a,b,d はセル名である。3 セルの PCE 低下率の平均は、-0.0160%/h となった。

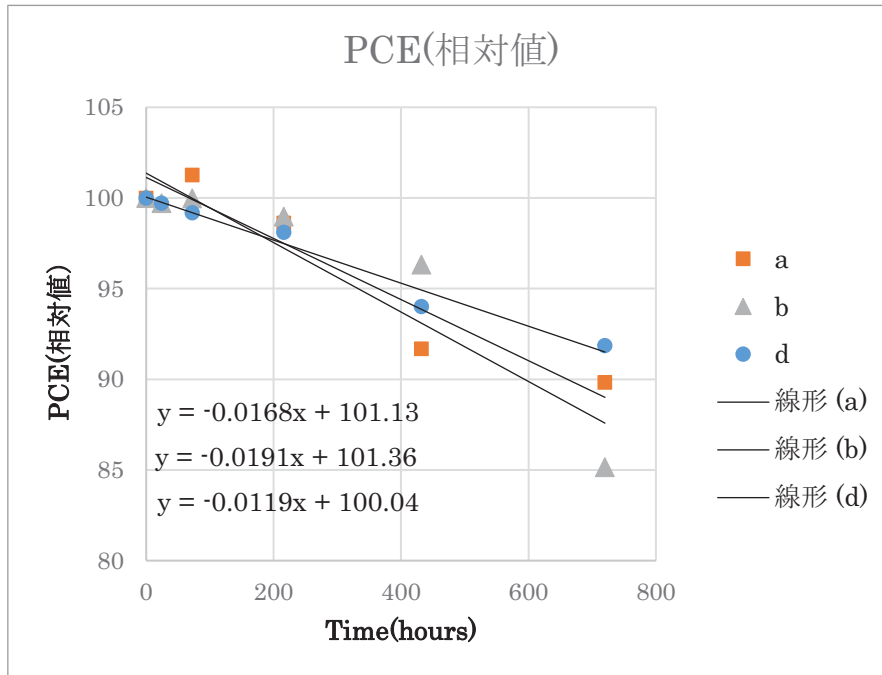


図 1.2.1.3-2 FB5 のダンプヒート試験結果 (65°C、85%RH)

1.2.1.3.3 FB5 の寿命予測

FB5 ダンプヒート試験結果 (PCE 低下率-0.016%/h) と B5 マルチサン試験の結果 ($\tau_2 = 17579\text{h}$ 、 $\beta = 0.4$) とを合わせてグラフ化すると、図 1.2.1.3-3 のようになる。

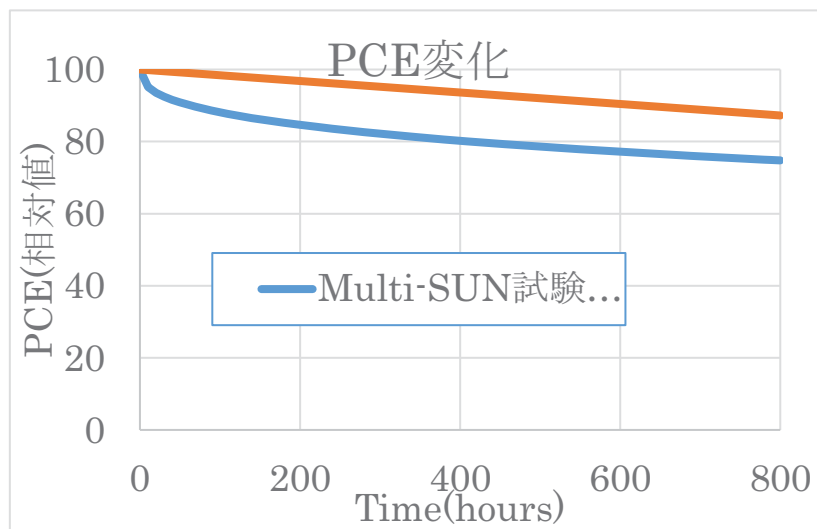
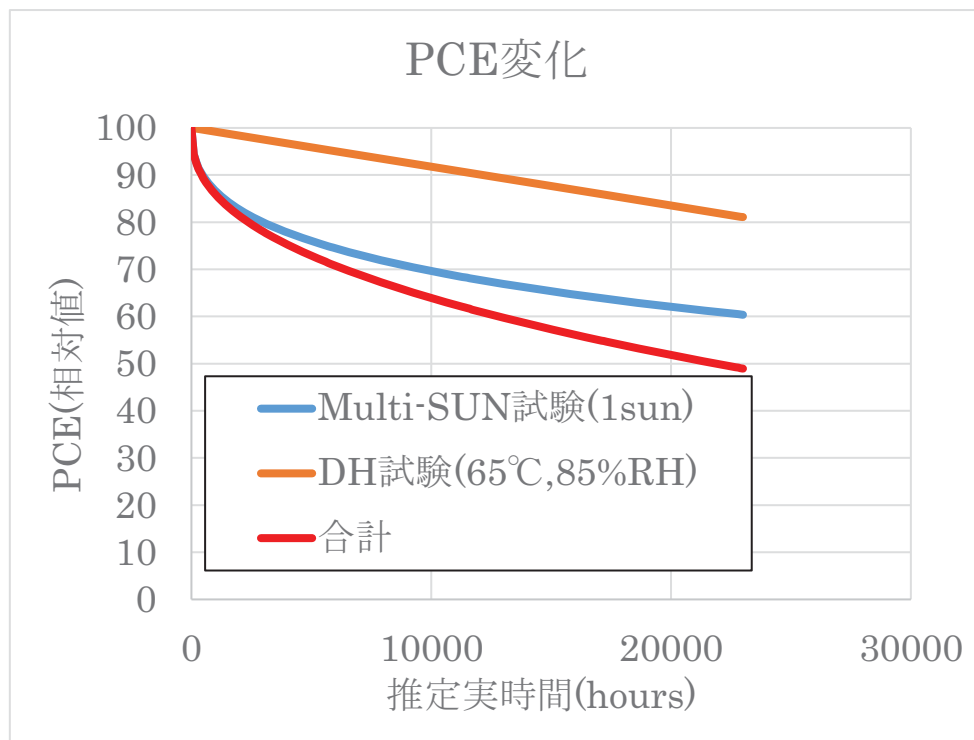


図 1.2.1.3-3 マルチサン及びダンプヒート試験結果

ダンプヒート試験時の PCE 低下率の加速係数を考える。侵入してきた水分に比例して PCE が低下するとすれば、PCE 低下率は式 1.2.1.3-1 に比例すると考えられる。

$$RH \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.2.1.3-1)$$

ここで、 RH :相対湿度(%), k_B :ボルツマン定数, T :絶対温度 (K), E_a :バリアフィルムの活性化エネルギー (eV) である。バリアフィルムの活性化エネルギーは、PET/SiN の活性化エネルギーの文献値 51kJ/mol (0.53eV) [2]を用いることとする。平均の実使用環境を、 25°C 、 $50\%RH$ として、ダンプヒート試験条件 (65°C 、 $85\%RH$) の加速係数を求めると、 19.4 倍と求まる。 1sun 照射時のマルチサン試験の加速係数は、東京の平均日射量である、 $3.32\text{kWh/m}^2/\text{day}$ を用いると、 $24/3.32=7.23$ 倍となる。これらを加味して、図 1.2.1.3-3 の時間軸を書き換えると、図 1.2.1.3-4 の Multi-Sun 試験、DH 試験のカーブとなり、その2つの積として、合計の予測劣化カーブが求まる。



このカーブから、初期値の 60%に効率が低下する時間を求めると、B5 が 2.71 年、FB5 が 1.46 年と求まる(表 1.2.1.3-1)。

表 1.2.1.3-1 B5 及び FB5 の寿命予測

サンプル	T60(年)	評価方法
B5	2.71	Multi-SUN試験
FB5	1.46	Multi-SUN試験×ダンプヒート試験

1.2.1.3.4 初期安定化について

アモルファスシリコン太陽電池に関する JIS C8991 では、初期安定化条件として、 43kWh/m^2 の光照射で変化率が 2%以下、ということを定めている。そこで、Multi-SUN 試

験結果にこれと同じ条件を適用して、初期安定化分を除き、B5,FB5 の寿命を求め直した。

43kWh/m²の光照射で変化率が2%以下となるのは、1sun 条件で、138 時間の時で、その時の効率相対値は86.6%（初期100%）であった。そこで、138時間経過後をt=0とし、そのときの効率を100%として、60%まで低下する時間（T60）を、加速係数を加味して求めると表1.2.1.3-2のように求まった。

表 1.2.1.3-2 JIS による初期安定化考慮後の B5 及び FB5 の寿命予測

サンプル	T60(年)
B5	4.91
FB5	2.21

また逆に、B5 の T80 が 5 年となるためには、初期安定化時間として何時間が必要かを求めた。必要な時間は、1sun 連続照射条件で、5160 時間、そのときの効率相対値は、54%と求まった。

1.2.1.4 ペロブスカイト基準素子 P5（ガラス基板）の場合

1.2.1.4.1 Multi-SUN 試験結果

ペロブスカイト基準素子 P5 を用いて、Multi-SUN 試験を行った。試験方法は、非測定時の状態を開放ではなく、短絡とした以外は、本報告書 1.2.1.2 に記載の基準素子 B5 の試験方法と同じである。

光強度を、1sun、3sun、5sun、10sun と変えて試験を行ったところ、横軸を光強度と時間の積にとると、効率の相対値（Reverse 側）のすべてのカーブがほぼ同一の傾向を示した（図 1.2.1.4-1）。このことから、P5 の場合は、10sun まで光強度を上げて試験を加速できる、ということがわかった（B5 は 5sun まで）。これは、1 日当たりの平均日射量を考慮すると、

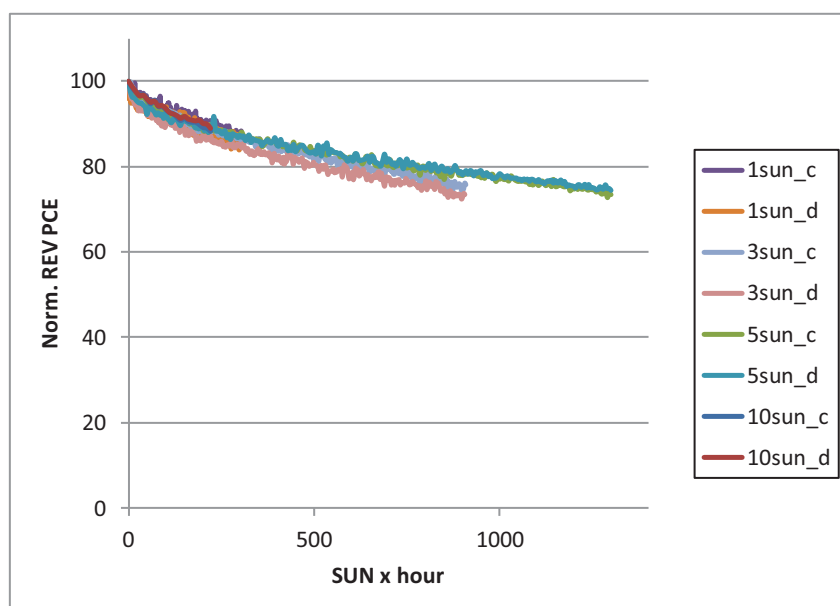


図 1.2.1.4-1 P5 の Multi-SUN 試験結果

約 80 倍の加速となる。

1.2.1.4.2 P5 の寿命予測

寿命予測の方法は、本報告書 1.2.1.2 に記載の方法と同様にして行った（温度については、今回も加速条件とはしていない）。まず、Multi-SUN 試験結果を、 $\alpha=1$ に固定して、式 1.2.1.2-1 でフィッティングした（表 1.2.1.4-1）。

表 1.2.1.4-1 1 回目のフィッティング結果

sun	1	1	3	3	5	5	10	10
cell	c	d	c	d	c	d	c	d
$\alpha =$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\beta =$	0.858712	0.782118	0.742808	0.742714	0.637424	0.600175	0.579505	0.623812
$\tau 1 =$	9.212841	0.936603	10.56593	10.5289	10.17214	2.10335	59.54079	14.85287
$\tau 2 =$	3702.3	4426.076	2011.68	2011.601	2038.44	2459.792	1629.069	1375.001
$\lambda =$	0.025745	0.019106	0.033399	0.033385	0.031079	0.029185	0.151165	0.045784

次に β の値を、平均値の 0.6959 に固定して、再度フィッティングを行った（表 1.2.1.4-2）。

表 1.2.1.4-2 2 回目のフィッティング結果

sun	1	1	3	3	5	5	10	10
cell	c	d	c	d	c	d	c	d
$\alpha =$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\beta =$	0.695909	0.695909	0.695909	0.695909	0.695909	0.695909	0.695909	0.695909
$\tau 1 =$	0.506146	0.485745	8.821976	8.7794	12.15697	4.582514	46.48072	7.683306
$\tau 2 =$	5878.18	5889.082	2188.897	2188.47	1838.424	1981.358	491.1385	687.3569
$\lambda =$	0.013201	0.013275	0.024916	0.024916	0.044386	0.04777	0.018661	0.021248

求められた τ_2 と光強度の関係を両対数プロットすると、図 1.2.1.4-2 となり、累乗近似す

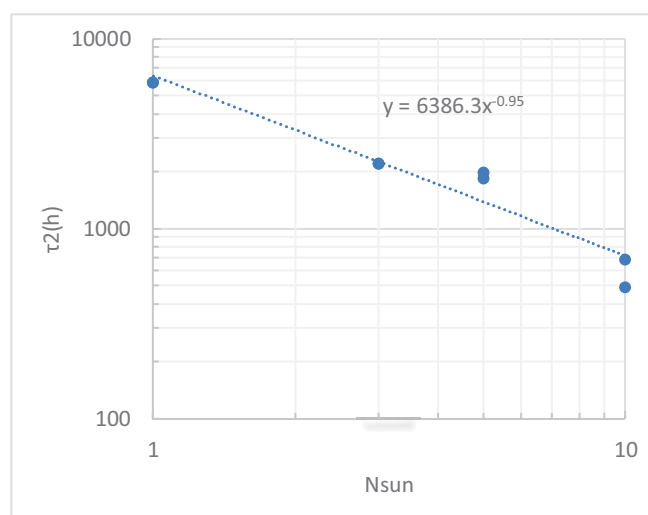


図 1.2.1.4-2 P5 の長期劣化成分の時定数 τ_2 と光強度の関係

ると、1sun のときの τ_2 は、6386 (h) と求まる。東京の平均日射量である、 $3.32\text{kWh/m}^2/\text{day}$ を用いると、長期劣化において、初期の 60%に低下するまでの時間 T60 は、式 1.2.1.4-1 を解けば求めることができ、約 2.01 年となった。

$$0.6 = e^{-\left(\frac{T60 \times 3.32}{6386 \times 24}\right)^{0.6959}} \quad (1.2.1.4-1)$$

1.2.1.5 短期寿命予測まとめ

バルクヘテロ接合基準素子（ガラス基板、フレキシブル基板）、ペロブスカイト基準素子（ガラス基板）の3つのケースで、短期寿命予測を検討した。

ガラス基板のバルクヘテロ接合基準素子(B5)の場合は、照射強度 5sun の Multi-SUN 試験により、約 40 倍の加速寿命評価を行うことができ、寿命として効率が初期値の 60%に低下するまでの時間は、約 2.71 年と求まった。寿命としては、初期値の 80%に低下するまでの時間を用いる場合も多いが、今回の場合、初期値の 80%に低下するまでの時間は、約 0.34 年と非常に短い。要因としては、初期安定化成分の除去が不十分なことが考えられる。

フレキシブル基板のバルクヘテロ接合基準素子(FB5)の場合は、B5 の Multi-SUN 試験の結果と、FB5 のダンプヒート試験の結果を掛け合わせることにより、寿命予測を行った。65℃、85%RH のダンプヒート試験を行うことにより、約 20 倍の加速寿命評価を行うことができ、寿命として効率が初期値の 60%に低下するまでの時間は、約 1.46 年と求まった。

ガラス基板のペロブスカイト基準素子 (P5) の場合は、照射強度 10sun の Multi-SUN 試験により、約 80 倍の加速寿命評価を行うことができ、寿命として効率が初期値の 60%に低下するまでの時間は、約 2.01 年と求まった。

参考文献

- [1] Kettle, J. et al., Sol. Energy Mater. Sol. Cells 167, 53–59 (2017).
- [2] 永井一清：「バリア技術 基礎理論から合成・成形加工・分析評価まで」（共立出版, 2014)

1.2.1.6 ラマン分光法を用いた有機太陽電池の温度測定（早稲田大学）

1.2.1.6.1 はじめに

劣化試験時のセル温度を正確にモニターすることは、寿命予測をする上で非常に重要であるため、封止した状態でもセル温度が測定可能な、ラマン分光による測定法を検討した。

ラマン分光法による温度測定の方法には、次の3つがある：(1)ストークス・アンチストークスラマンバンドの強度比から求める方法 [1-3]；(2)ラマンバンドのピーク波数の温度依存性から求める方法 [4]；(3)ラマンバンドの幅の温度依存性から求める方法 [5]。今回は、ほとんどすべての物質に適用可能な方法(2)を用いた。この方法では、まず、試料の温度とピーク波数の関係を測定し、最も精度・確度が高く、温度を見積もることができるラマンバンドを探索し、温度とピーク波数の関係式（検量線）を求める。

ラマンのピーク波数は、分子内ポテンシャル（非調和性）と分子間相互作用（試料の固体構造）に依存する。多くの基準振動では、非調和性により、基底状態から第一励起状態の遷移エネルギーよりも、第一励起状態から第二励起状態、第二励起状態から第三励起状態への遷移エネルギーは小さい。観測されるラマンバンドは、これらの遷移が重なったバンドである。したがって、試料の温度が上がり、励起状態に分布する分子数が増えると、観測されるラマンバンドの波数は低波数側にシフトする。また、固体構造では、一般に温度が高いと分子間の距離が長くなり、ラマンバンドのピーク波数は低波数側にシフトする。したがって、多くの場合、ラマンバンドのピーク波数は温度が高くなると、低波数側にシフトする。しかしながら、温度とピーク波数の関係を表す統一的な理論式はない。

1.2.1.6.2 バルクヘテロ接合基準素子 B5 の場合

1.2.1.6.2.1 検量線の作成

○ラマンスペクトルの測定条件

励起光波長：785 nm

レーザー光強度（試料部）：10 mW

分解能：0.85 cm^{-1}

露光時間：10 s

積算回数：1 回

恒温槽の設定温度：室温～100 °C

○データ処理

データ補間：スプライン関数により補間して、データ間隔 0.0031 cm^{-1} とした。

ベースライン補正：1450 と 1550 cm^{-1} のデータ間で直線を引きベースラインとした。

干渉縞・ノイズの除去：測定スペクトルをフーリエ変換し、適当な値よりも高いデータをゼロとし、逆にフーリエ変換してスペクトルに戻した。

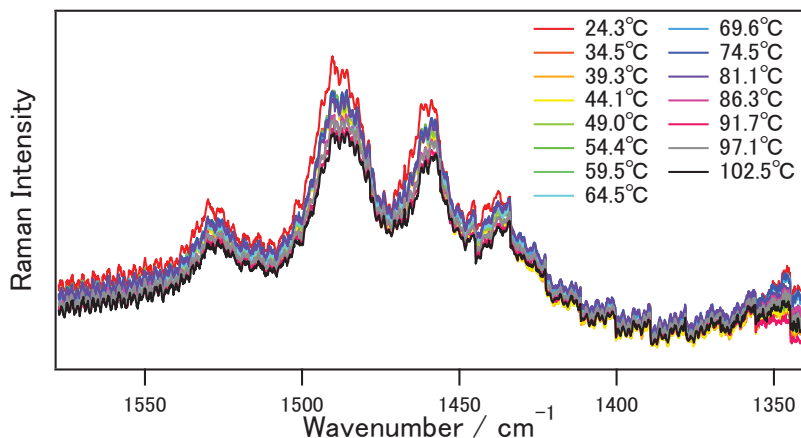


図 1.2.1.6-1 測定したラマンスペクトル

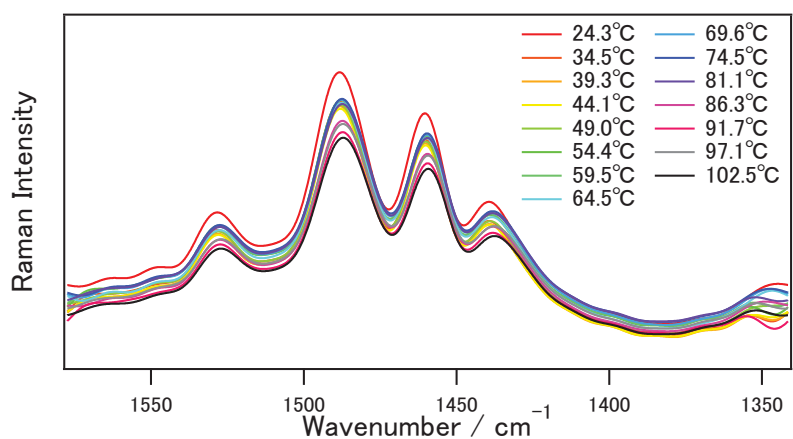


図 1.2.1.6-2 干渉縞・ノイズフィルターをかけた後のラマンスペクトル

図 1.2.1.6-1 では、 1.5 cm^{-1} 間隔の干渉縞が観測されているが、干渉縞・ノイズフィルターをかけることにより、図 1.2.1.6-2 に示したように、信号雑音比の高いスペクトルを得ることができた。

$1400 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ 領域に観測された 4 本のラマンバンドのピーク波数の温度依存性を検討したところ、 1459 cm^{-1} 付近のバンドが温度測定に最も適していることが分かった。このバンドのピーク波数 (W) と温度 (T) の関係式を図 1.2.1.6-3 に示した。

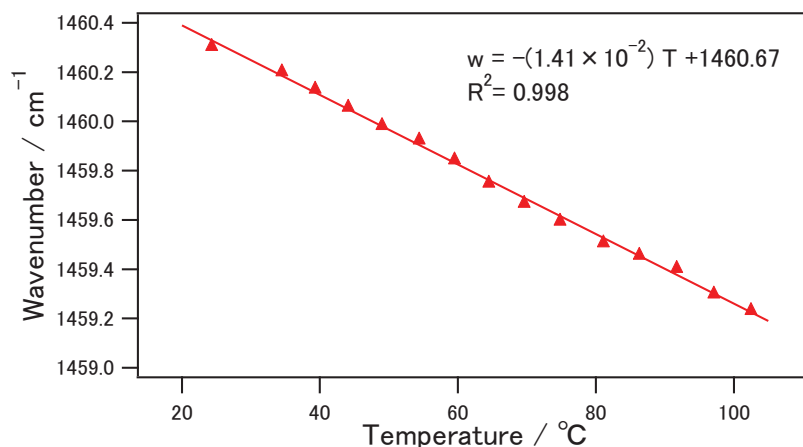


図 1.2.1.6-3 ラマンピーク波数と温度の関係

測定したデータを直線に回帰すると，以下の式を得ることができた。

$$W(\text{cm}^{-1}) = AT(\text{°C}) + B$$

$$A = (-1.41 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} / \text{°C}, \quad B = 1460.67 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$$

最小 2 乗法に伴う温度の誤差は， $\pm 1 \text{ °C}$ であった。

1.2.1.6.2.2 疑似太陽光照射時の温度測定

1) 恒温槽の温度制御をしない場合

ラマンスペクトルの測定とデータ処理条件は，検量線の作成と同じである。疑似太陽光を照射し始めてから，45 分後にラマンスペクトルを測定した。

疑似太陽光照射下での B5 素子のラマンスペクトルを図 1.2.1.6-4 に示す。

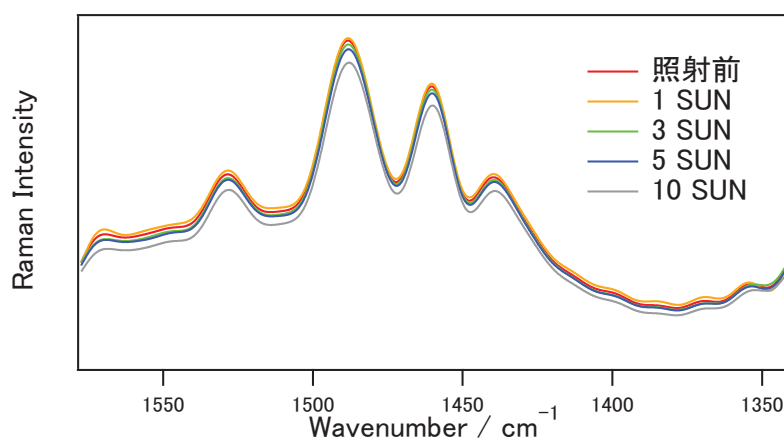


図 1.2.1.6-4 疑似太陽光照射下における B5 素子のラマンスペクトル

各温度におけるラマンバンドのピーク波数を読み取り，検量線を使用して温度を見積もり，表 1.2.1.6-1 に示した。なお，照射前の温度は熱電対で測定した温度で，照射中の温度は，照射前のラマンピーク波数からのシフト値を計算し，温度を算出した。

表 1.2.1.6-1 ラマンピーク波数と温度の関係

	W	T
照射なし	1460.266	25
1 SUN	1460.244	26
3 SUN	1460.175	31
5 SUN	1460.103	36
10 SUN	1459.969	46

2) 恒温槽を 40 °C に保った場合

ラマンスペクトルの測定条件は、1) と同様である。1) と異なるデバイスで測定を行ったので、そのデバイスで検量線を求めた。様々な温度で測定し、データ処理したラマンスペクトルを図 1.2.1.6-5 に示した。さらに、ピーク波数と温度の関係を図 1.2.1.6-6 に示し

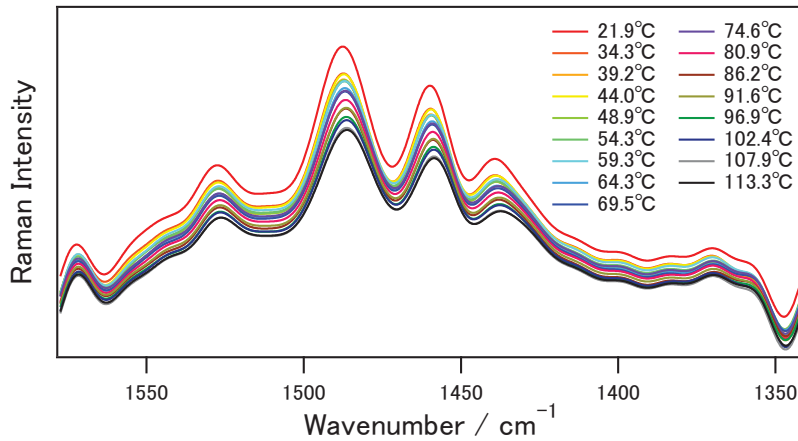


図 1.2.1.6-5 干渉縞・ノイズフィルターをかけた後のラマンスペクトル

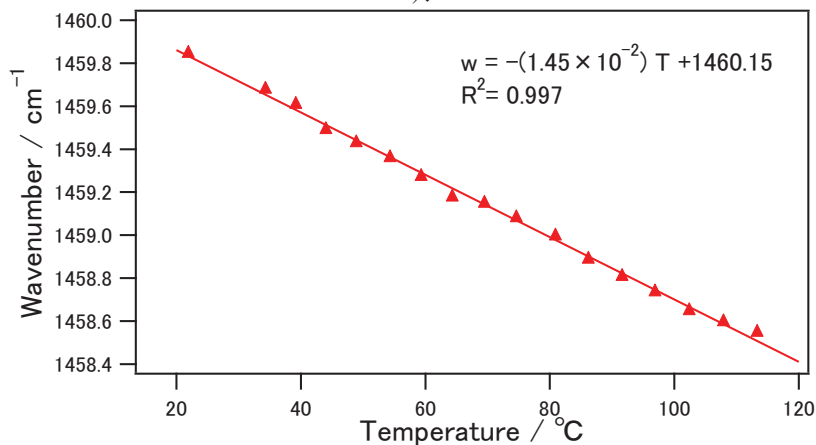


図 1.2.1.6-6 ピーク波数と温度の関係

た。

測定データを直線に回帰すると、 A と B として次の値を得た。

$$A = (-1.45 \pm 0.02) \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1} / \text{°C}, \quad B = 1460.15 \pm 0.01 \text{ cm}^{-1}$$

最小2乗法に伴う温度の誤差は、 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。

恒温槽の温度を $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ に設定して、B5 素子に疑似太陽光を照射しながら、ラマンスペクトルを測定した。測定条件は1)と同じである。

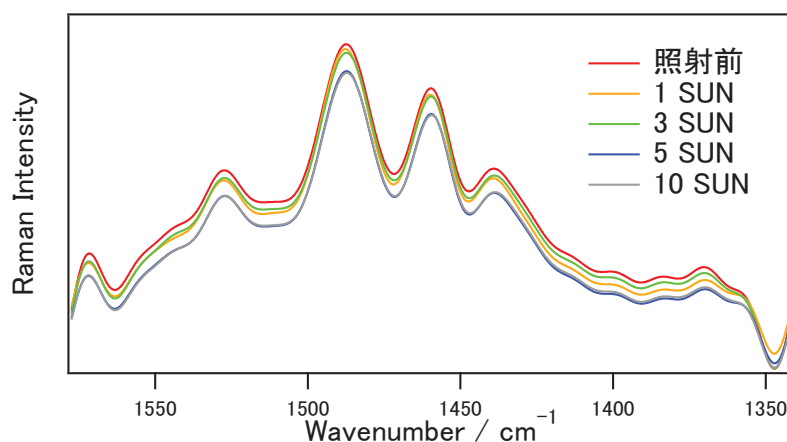


図 1.2.1.6-7 疑似太陽光照射下での B5 素子のラマンスペクトル 恒温槽温度 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$

各温度におけるラマンバンドのピーク波数を読み取り、検量線を使用して温度を見積もり、表 1.2.1.6-1 に示した。なお、照射前の温度は熱電対で測定した温度 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、照射中の温度は、照射前のラマンピーク波数からのシフト値を計算し、温度を算出した。

表 1.2.1.6-1 ラマンピーク波数と温度の関係

	W	T
照射なし	1459.642	39
1 SUN	1459.852	25
3 SUN	1459.567	45
5 SUN	1459.536	47
10 SUN	1459.426	54

1 SUN 照射時で、照射なしの場合よりも温度が低くなった。これはスペクトル測定の際に何らかのノイズが原因となっていると思われる。さらに、精度・確度の高い測定方法を確立する必要がある。

1.2.1.6.2.3 B5 基準素子の温度測定まとめ

ラマンスペクトルの生データに含まれる干渉縞の影響を、フーリエ変換を用いたフィルター計算で除去することができた。B5 型有機薄膜太陽電池に関して、温度測定に利用できるラマンバンドを見出し、ラマンピーク波数と温度の検量線を求めたところ、誤差を $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ にすることができた。疑似太陽光照射下で、デバイスの有機層の温度を見積もることができた。10 SUN 照射下で約 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。

10SUN で約 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ と温度上昇が低めなのは、疑似太陽光の照射エリアが $5\text{mm} \times 8\text{mm}$ と小さいためと考えられる。

1.2.1.6.3 ペロブスカイト基準素子 P3B の場合

1.2.1.6.3.1 P3B のラマンスペクトル

励起波長 785nm のラマンスペクトルを、図 1.2.1.6-8 に、励起波長 830nm のラマンスペクトルを図 1.2.1.6-9 に示す。

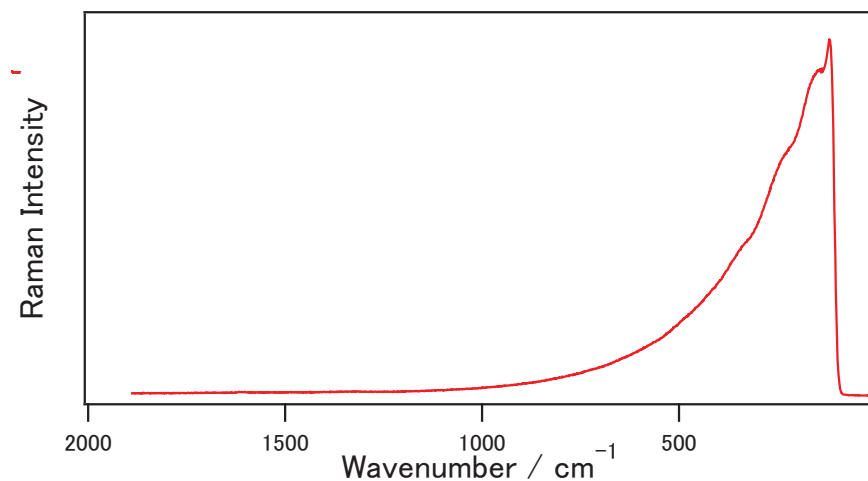


図 1.2.1.6-8 P3B 素子のラマンスペクトル (励起波長 : 785 nm)

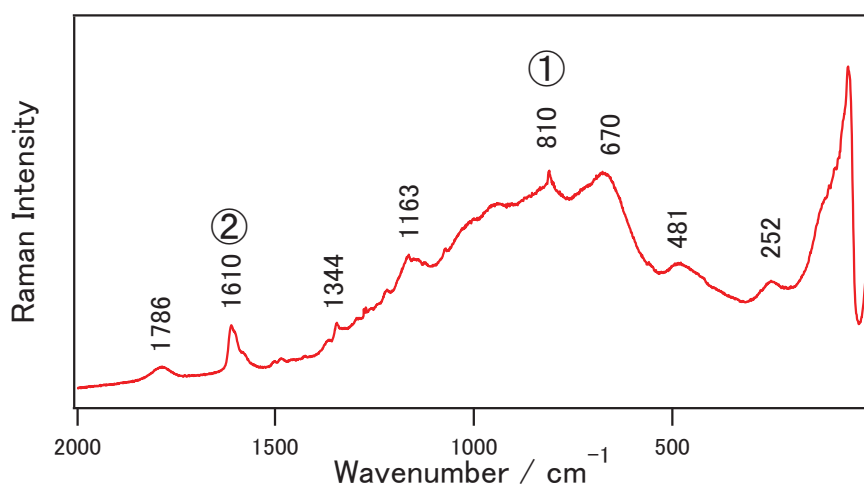


図 1.2.1.6-9 P3B 素子のラマンスペクトル (励起波長 : 830 nm)

図 1.2.1.6-8 に示したように、785 nm 励起では、MAPbI₃ に由来する非常に強い発光が観測された。この強い発光のため、ラマンバンドを観測することができなかった。

図 1.2.1.6-9 に示したように、830 nm 励起では幾つかのラマンバンドが観測された。

1.2.1.6.3.1 励起波長 830nm での P3B の検量線の作成

励起波長 830nm で得られたラマンスペクトルの中でも 810 cm⁻¹ 付近 (①) と 1610 cm⁻¹ 付近 (②) のピーク (両方とも spiro-OMeTAD 由来) を用いて検量線を作製した。各温度でのラマンスペクトルを図 1.2.1.6-10、図 1.2.1.6-11 に示す。

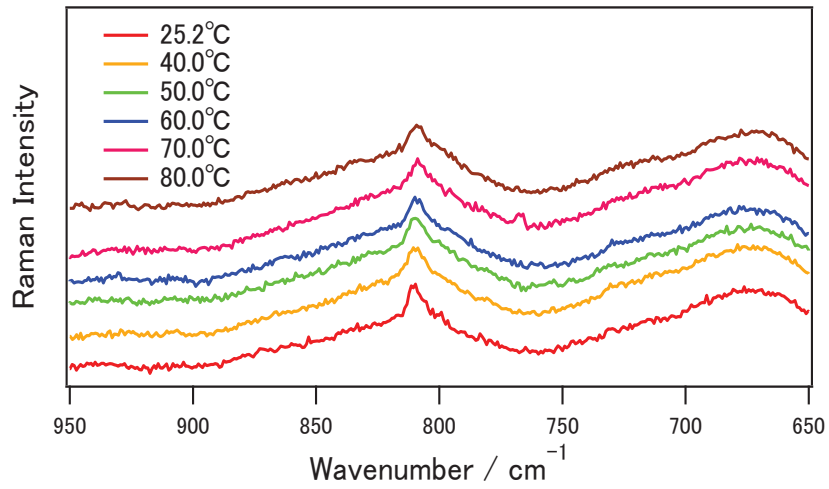


図 1.2.1.6-10 各温度でのラマンスペクトル (①付近)

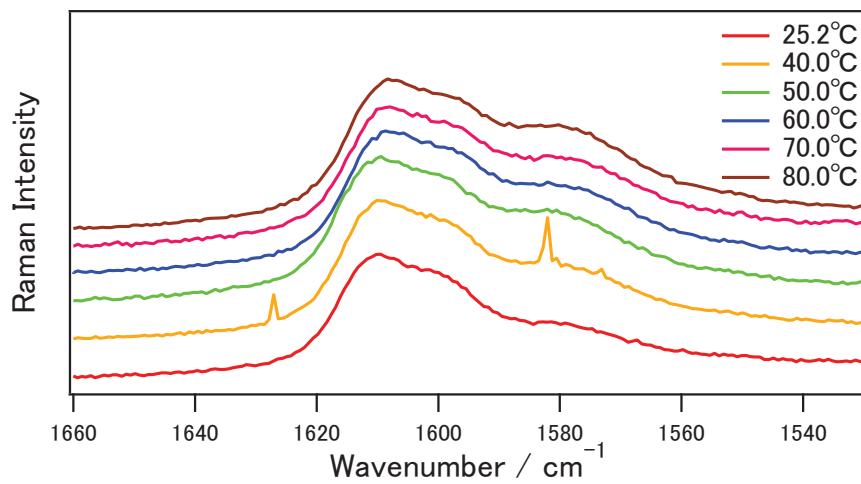


図 1.2.1.6-11 各温度でのラマンスペクトル (②付近)

得られたスペクトルには Savitzky-Golay 法によるスムージング，データ間隔補間，ベースライン補正を行い，検量線を作製した．各バンドを用いた検量線を図 1.2.1.6-12、図 1.2.1.6-13 に示す．各検量線の温度誤差はそれぞれ $\pm 6\text{ }^{\circ}\text{C}$ (①)， $\pm 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (②) であった。

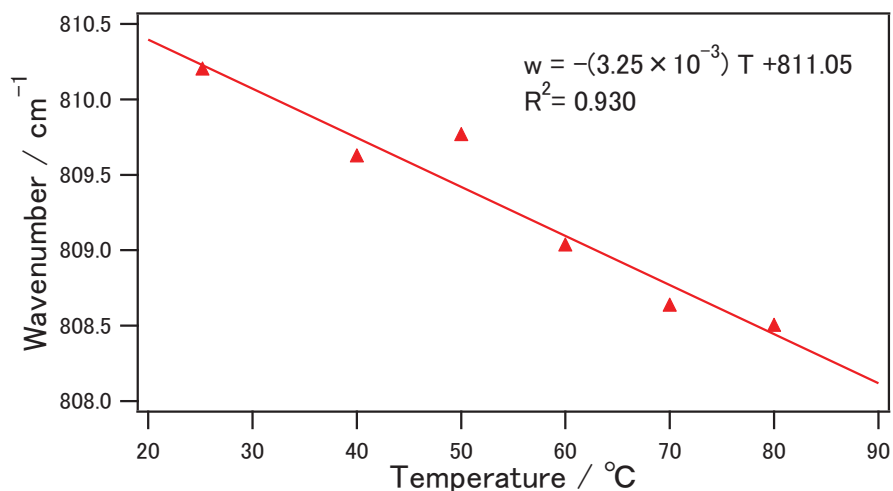


図 1.2.1.6-12 検量線 (①付近)

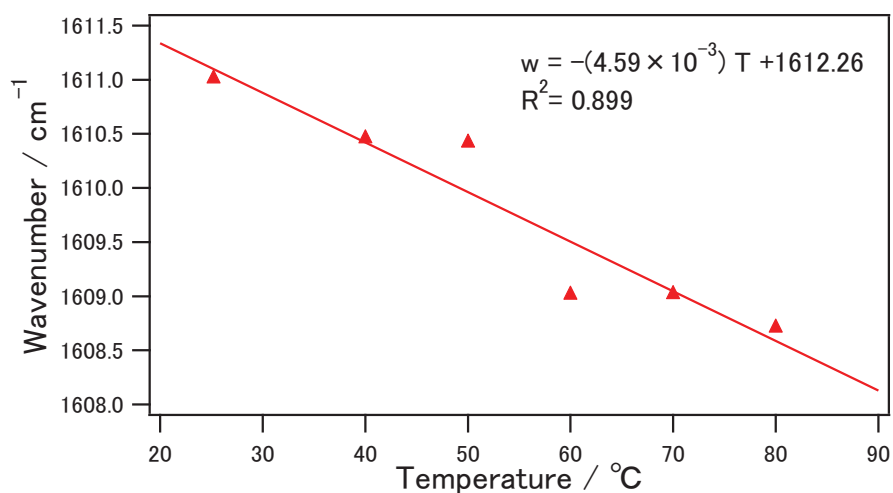


図 1.2.1.6-13 検量線 (②付近)

1.2.1.6.2.3 P3B 基準素子の温度測定まとめ

ペロブスカイト型太陽電池でも、ラマンバンド波数の温度依存性を利用した温度測定が可能であると考えられる。しかし、照射実験を行える ET-300 (分光計器) では、励起波長として 785 nm のレーザーのみが使用可能であり、現有設備で太陽電池の温度測定はできない。疑似太陽光照射下での温度測定の実験を行うためには、785 nm でも測定ができる素子構造にするか、830 nm のレーザー光を励起光として使用できるように顕微ラマン装置を改造する必要がある。

MAPbBr₃ のラマンスペクトルは、785 nm 励起で測定できたので、MAPbBr₃ を使用した太陽電池の温度測定は可能である。

参考文献

- [1] H. Tsuji, A. Oda, J. Kido, T. Sugiyama, and Y. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 2171–2173 (2008).
- [2] T. Sugiyama, H. Tsuji, and Y. Furukawa, *Chem. Phys. Lett.*, **453**, 238–241 (2008).
- [3] H. Tsuji and Y. Furukawa, *Chem. Phys. Lett.*, **488**, 206–208 (2010).
- [4] T. Sugiyama and Y. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47**, 3537–3539 (2008).
- [5] R. Iwasaki, M. Hirose, and Y. Furukawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 05DC16 (2013).

1.2.2 実使用環境における新規試験の開発 (CEREBA)

1.2.2.1 PRISM 法による屋内光特性評価

1.2.2.1.1 はじめに

通常、太陽電池の評価に用いられる照射光強度は、屋外で使用されることが想定されているため $1\text{kW}/\text{m}^2$ であり、測定装置の光量調整には、照射光強度 $1\text{kW}/\text{m}^2$ での短絡電流が既知である太陽電池（基準セル）が通常用いられている。しかし、室内光での特性評価を行おうとした場合、基準セルというものは一般には存在しない。そこで、基準セルを必要としない光量調整法である、PRISM 法(Programmable Reference cell system for Irradiance adjustment by Spectral Measurement)が提案されている[1]。(PRISM 法は屋内光評価だけでなく、今まで基準セルを用いていた屋外光評価にも適用可能である。)

1.2.2.1.2 PRISM 法の概要

PRISM 法による屋内光特性評価は、太陽電池の IV 特性測定において、基準セルを使わずにソーラーシミュレータの光量を調整するところが、通常の太陽電池の評価と異なるところであり、その他のたとえば、電気的な測定部分については、まったく同じである。

PRISM 法による屋内光特性評価は、屋内光ソーラーシミュレータの光量調整を、被測定物の太陽電池の絶対値分光感度を $S(\lambda)$ 、照明光源の絶対値分光放射照度を $E_{\text{mes}}(\lambda)$ 、基準光源の分光放射照度 $E_{\text{ref}}(\lambda)$ とすると、 $\int S(\lambda)E_{\text{ref}}(\lambda) d\lambda = \int S(\lambda)E_{\text{mes}}(\lambda) d\lambda$ となるようにすることで行われる。基準光源の分光放射照度 $E_{\text{ref}}(\lambda)$ としては参考文献[2]に、蛍光灯、LED、及び D50 光源の 3 種類が規定されているので、詳しくはそちらを参照のこと。

絶対値分光感度 $S(\lambda)$ が非線形の場合は、絶対値分光感度を、参考文献[3]に記載されているような方法で行う必要がある。しかし、室内光の場合は、その照射エネルギーが小さいため、分光感度の非線形性は無視できる場合が多いと考えられる。

1.2.2.1.3 測定

サンプルは基準セル B1 を用いた。絶対値分光感度測定装置は、相馬光学製 SK-1150 を、光源の分光放射照度を測定し、PRISM 法による光量調整をする装置は、相馬光学製 SRC-1100 を用いた。

1.2.2.1.3.1 絶対値分光感度測定

表 1.2.2.1-1 に、測定条件を、図 1.2.2.1-1 に、測定結果として分光感度のバイアス光強度依存性を示す

表 1.2.2.1-1 絶対値分光感度測定条件

	測定条件の例
強度測定モード	DSR
サンプル測定モード	ロックイン
バイアス光強度	0,1,3,10,30,100,120mW/cm ² の7段階
波長範囲	300nm～1100nm
波長ピッチ	10nm

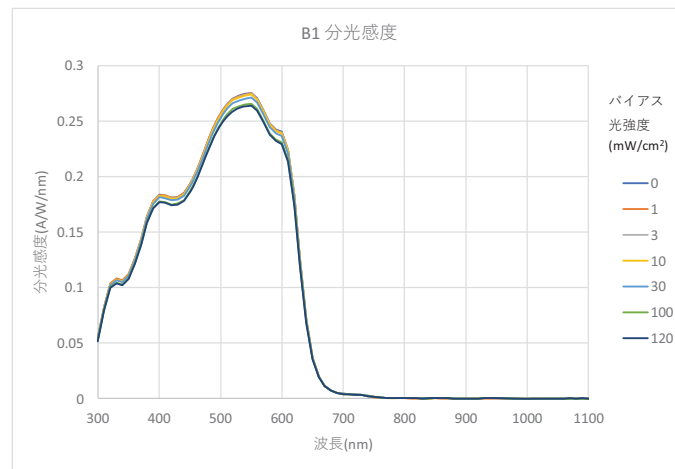


図 1.2.2.1-1 B1 の分光感度のバイアス光強度依存性

B1 基準素子の場合、バイアス光強度が上がると、微分分光感度は低下する傾向が見られる。

図 1.2.2.1-2 に、バイアス光 100mW/cm² の場合の絶対値分光感度と微分分光感度を示す。

B1 の場合、バイアス光 100mW/cm² の場合の絶対値分光感度は、バイアス光 100mW/cm² 微分分光感度よりは若干高くなる。

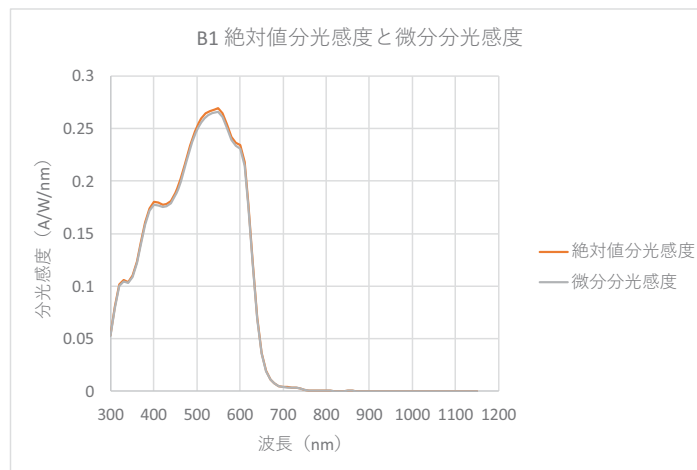


図 1.2.2.1-2 B1 の絶対値分光感度測定結果

1.2.2.1.3.2 光源の分光放射照度測定

図 1.2.2.1-3 に分光放射照度の測定結果を示す。使用した光源は、分光計器製 BLD-100 で、照度は約 200lx である。

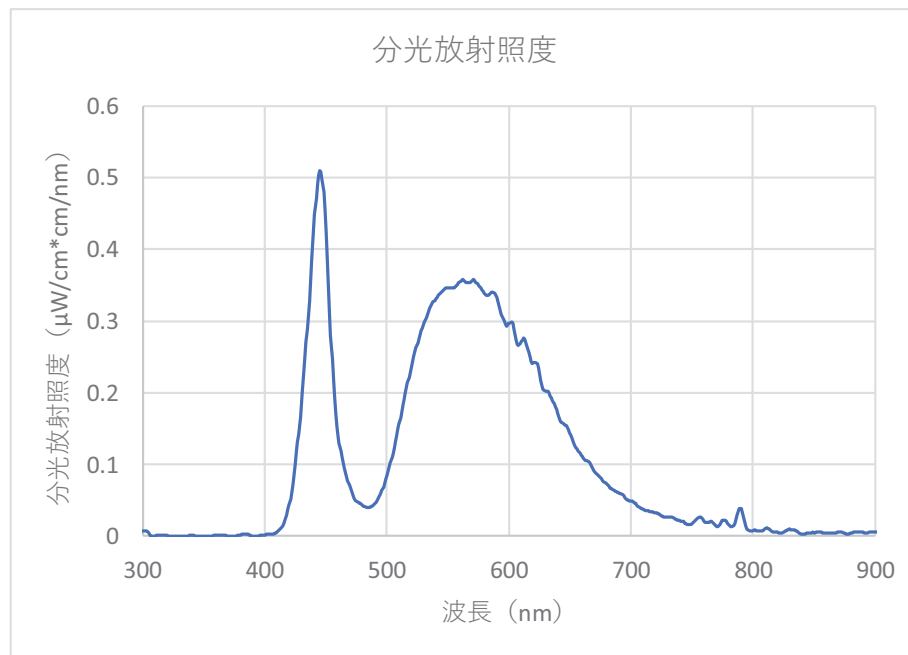


図 1.2.2.1-3 BLD-100 の分光放射照度 (約 200lx)

1.2.2.1.3.3 PRISM 法で光量調整した LED 光源での IV 測定

基準光源として、JEITA ET-9101 に記載されている、照度 200lx の LED 光源 (200lx-L) を選択し、1.2.2.1.3.1 で測定した基準セル B1 の分光感度を適用すると、目標短絡電流値は、非線形性考慮無しで $4.5253 \times 10^{-3} \text{mA}$ となった (非線形性を考慮しても、 $4.5219 \times 10^{-3} \text{mA}$ でほとんど差無し)。そこで、IV 測定に使用する LED 光源 BLD-100 の光量を、SRC-1100 を使用して、目標電流値とほぼ同じ電流値の $4.55 \times 10^{-3} \text{mA}$ になるように調整して IV 測定を行った。測定結果を表 1.2.2.1-2 に、また IV カーブを図 1.2.2.1-4 に示す。測定された短絡電流値と、SRC-1100 で設定した短絡電流値の誤差は約 5%であった。

表 1.2.2.1-2 B1 基準素子の IV 測定結果 (光量 200lx-L)

Isc	4.33E-03	mA
Voc	0.497	V
Imax	3.36E-03	mA
Vmax	0.390	V
Pmax	1.31	μW
FF	0.608	

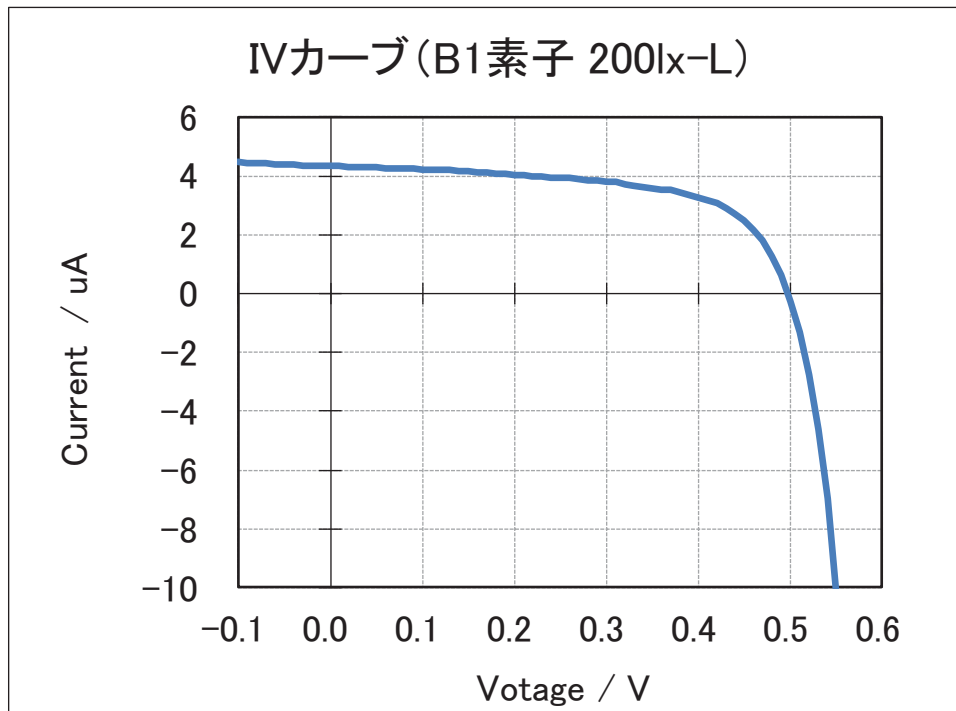


図 1.2.2.1-4 B1 基準素子の IV カーブ (光量 200lx-L)

参考文献

- [1] Nishikawa, Y., Imai, K., Miyao, K., Uchida, S., Aoki, D., Saito, H., Magaino, S. and Takagi, K. (2015), Irradiance adjustment system developed for various types of solar cells and illumination conditions. Energy Sci Eng, 3: 456–467. doi:10.1002/ese3.78
- [2] JEITA ET-9101 屋内光下での太陽電池性能評価方法
- [3] IEC 60904-8 Measurement of spectral responsivity of a photovoltaic (PV) device

1.2.2.2 農業用途での実使用環境試験

OPV を遮光（調光）用シートとして園芸施設あるいは太陽光利用型植物工場で用いた場合を想定した太陽光栽培温室内で OPV シートを通した光による栽培試験を行った。

OPV は発電材料により光の利用波長を変えることができるという、他の太陽電池にはない、設計の自由度がある。また、プラスチックフィルムとの適合性も良く、OPV の特長を活かした用途となると考えられる。

本実使用環境試験では、作物栽培における光環境（スペクトル・照度）の影響を把握することで、栽培用調光フィルムとして適切な光学特性を知り、用途に適した OPV の開発に役立てる評価手法を検討した。太陽光環境下および屋内 LED 光源での評価を行っていくため、リーフレタスを対象作物とした。

1.2.2.2.1 栽培試験に用いた OPV の特性

閉鎖環境で栽培する人工光型植物工場での LED 栽培の例から、光合成のための赤色光と植物の形態形成にある程度必要となる青色光を透過する OPV であれば、対象とするレタスの栽培に悪影響を与えないと考え、主に 500~600nm に吸収・発電域を持つ P3HT:ICBA を発電層とした OPV を栽培試験に用いることにした。フィルムシートとしての利用を想定しており、バリア性を持たせた PET フィルム上に太陽電池を形成したサンプルを作製した。試験用 OPV シートの写真および断面構成図を図 1.2.2.2-1 示す。また、透過率スペクトルを確認すると、600nm 以上の赤色領域の透過率が 70%以上で、400~600nm の青色・緑色領域の透過率は 16%であった（図 1.2.2.2-2）。また、発電層の厚さを薄くすることで透過率を高めた OPV シート（400~600nm の透過率 22%）も用意した。これら 2 つの OPV シートを用いて、栽培温室内でのレタス栽培における影響評価、および閉鎖温室内での多波長 LED 栽培光源を用いたレタス栽培における可視光領域の光スペクトルの影響評価を行った。

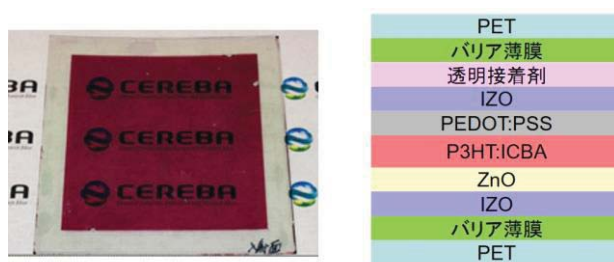


図 1.2.2.2-1 OPV シートの写真および断面構成図

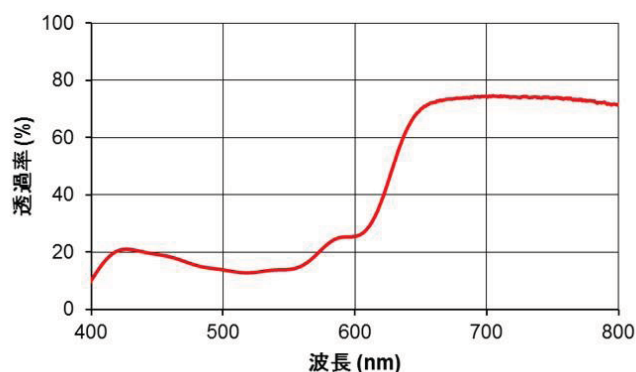


図 1.2.2.2-2 OPV シートの透過率スペクトル

1.2.2.2.2 栽培温室内における OPV シートを用いた太陽光環境下での影響評価

栽培試験はかずさ DNA 研究所の栽培温室において行った。対象作物は、レタスとした。栽培温室内で OPV シートを透過した光によって栽培したレタスの収量（重量）および代謝成分のメタボローム解析を、OPV シートを用いなかった対照条件と比較し、OPV シートの影響を確認した。OPV シートは発電層膜厚の厚い/薄い違いによる 500～600 nm の透過率を調整した 2 条件のサンプルで比較を行った。

栽培試験は次のように行った。リーフレタスの種子をろ紙に播種し、5 日間ほどで発芽させ、鉢（土）へ移植した（図 1.2.2.2-3）。12 時間明暗の蛍光灯条件下で生育させたのちに室内から栽培温室へ移動、さらに温室で 10 日間生育させたレタスに OPV シートを被せて比較栽培を行った。栽培温室内の気温が高くなりすぎないように、換気により温度調整を行った。また、気温と照度の自動計測も行った。



栽培期間ア（2016年8月8日～9月1日）と栽培期間イ（2016年9月2日～9月24日）の2回の試験期間中の照度および気温の推移を図1.2.2.2-4に示す。栽培後に収穫したレタスのバイオマス量を測定した結果を図1.2.2.2-5に示す。図中では4種類の条件をControl（対照条件；何も被せない）、Clear（透明アクリル板で被覆）、OPV_H（透過率の高いOPVシート）、OPV_L（透過率の低いOPVシート）と記載している。栽培試験環境構築のために6月に実施した予備検討栽培期間では、OPVシートとControlのバイオマス量は変わらなかったという結果を得ていたが、栽培期間アおよびイでは異なる結果となった。栽培期間アは30000 Lux以下の曇りの日が続く比較的照度の低い環境であった。さらに、日照量が低い条件下では、OPVシートを被覆することで、さらに日射量が低下し光合成が十分行われなかったためと考えられる。栽培期間イは雨天の日が10以上もあり日照量が極端に低い期間であった。結果として、バイオマス量は栽培期間と比べて、Controlも含めて非常に少なくなっており、栽培自体がうまくいかなかった。日照量が低い場合は、植物の光合成量は日照量に比例するため、OPVシートを通した光のスペクトルの影響よりも光量自体の影響を受けてしまう。残念ながら、天候不順が続いたため、レタスを用いた温室栽培試験には不向きな年であった。評価を行う上で、ある位程度日射量が少ない環境でも生育しやすい農作物を選択して光波長の影響を検討することは、太陽光温室で栽培試験を行う上で一つの重要なポイントであった。

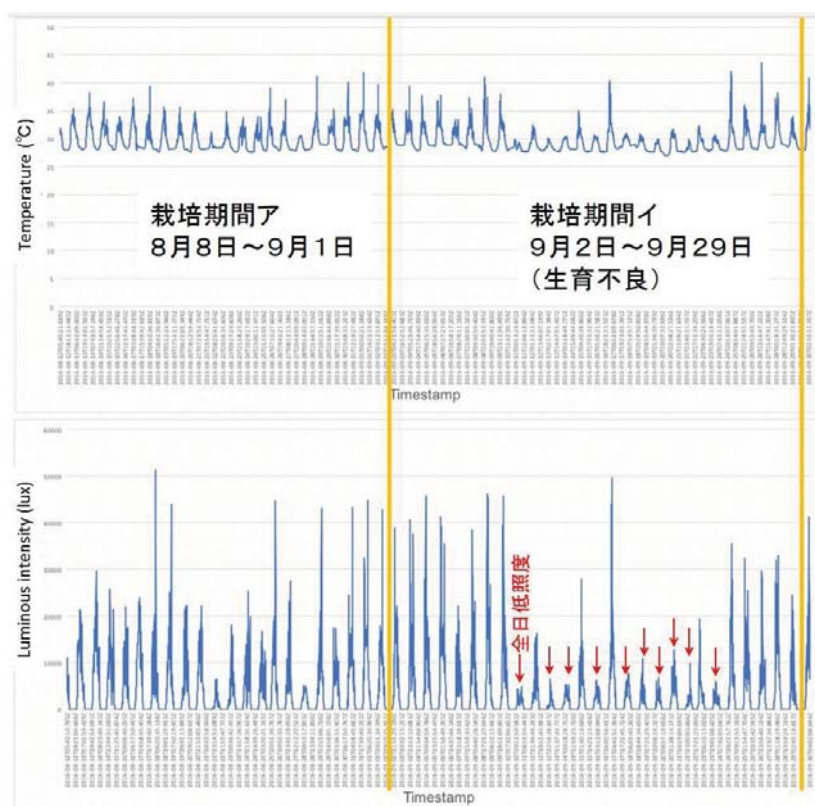


図 1.2.2.2-4 太陽光栽培温室栽培の試験期間中の環境（気温と照度） 図 1.2.2.2-3 レタスの発芽と土への移植

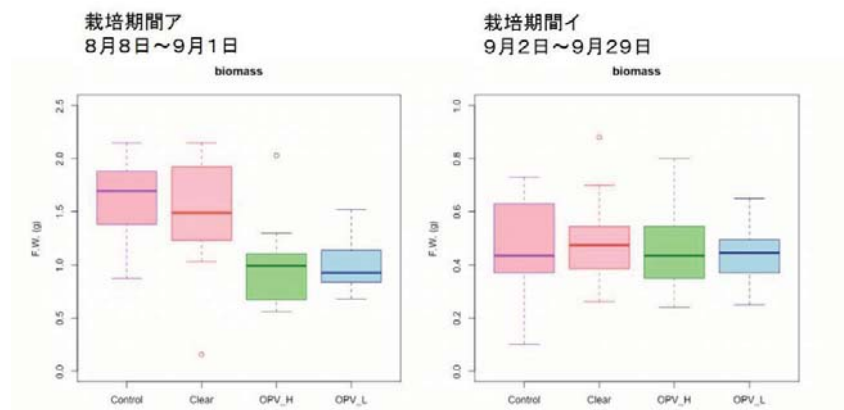


図 1.2.2.2-5 温室栽培試験で収穫したレタスのバイオマス量

1.2.2.2.3 多波長 LED 光源を用いた光スペクトルの影響評価

天候の影響を受けず、レタス栽培での光の波長・量の影響を評価するために、LED 光源による栽培試験を行った。試験環境は、温度を制御した栽培室（恒温室）で、光源として多波長の LED 光源（ヘリオスペクトラ, RX30）を用いた。LED 光源 RX30 は、9種類のLED(中心波長 380 nm, 400 nm, 420 nm, 450 nm, 520 nm, 630 nm, 660 nm, 735 nm, 5700 K(白色ブロード))を搭載し、個々の光量を PC により調整できる植物栽培用光源である。レタスを播種後、数日間で発芽させ、LED 下あるいは OPV シートを被覆下の光環境下において発芽後 10 日から約 25 日間栽培し、収穫した。収穫物のバイオマス測定とメタボローム解析を行った。照射光のスペクトルは分光放射照度計（コニカミノルタ、CL-500A）により計測した。計測波長範囲は 360～780 nm であり、その範囲の積分光量を計算した。

栽培条件として、

(ア) 模擬太陽光（白色光；低照度）：積分光量 48 W/m²

(イ) 模擬太陽光に OPV シートの透過率をかけた光(模擬 OPV)：積分光量 53 W/m²

(ウ) 模擬太陽光（白色光；高照度）：積分光量 391 W/m²

(エ) 模擬太陽光（白色光；高照度）+ OPV シート：積分光量 158 W/m²

(オ) 模擬太陽光（白色光；中照度）：積分光量 215 W/m²

(カ) 模擬太陽光（白色光；中照度）：積分光量 85 W/m²

の 6 つの条件で栽培試験を行った。

収穫バイオマス量は、低照度条件（ア、イ）では OPV シートの有り無しにで差がなかった。中照度および高照度では OPV シートをかぶせた場合の方がバイオマス量が多く、模擬太陽光（白色光）では約半分のバイオマス量となった。太陽光スペクトル（AM1.5G）の 360～780nm の照度は 540 W/m² であり、模擬太陽光（白色光）の照度はおおよそ高照度条件で 0.7 sun、中照度条件で 0.4 sun に相当する。このような強い光はレタスを栽培するには強すぎ、かえって強光障害による生育不良を起こしてし

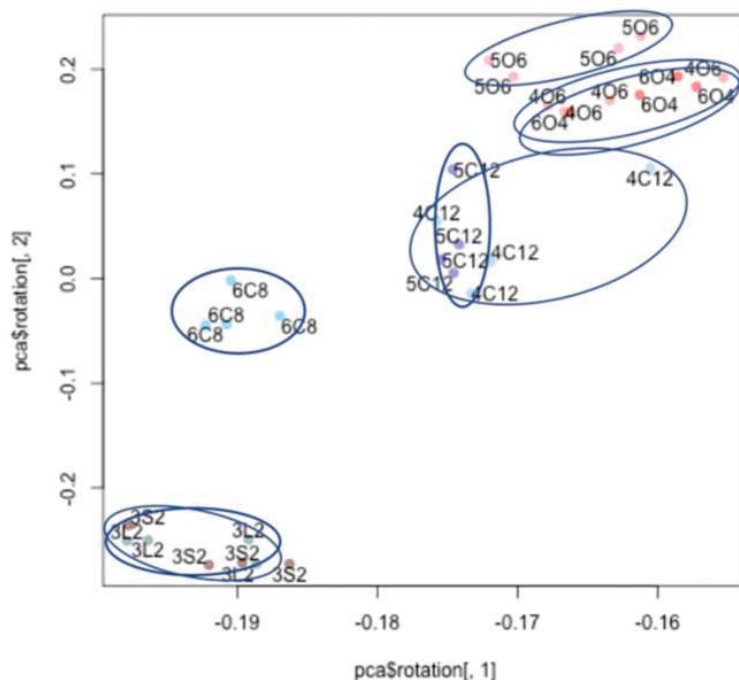
まったものと考えられる。

1.2.2.2.4 代謝成分の比較

LED 栽培試験で収穫したレタスの代謝成分の分析を行った。方法として、(A) クロロフィル a および b の定量と (B) 主要代謝成分のメタボローム解析の二つの方法を用いた。

(A) レタスの生育状態を評価する方法として、クロロフィル a および b の定量法では、光合成の主要色素であるクロロフィル a とクロロフィル b の量を定量し、a/b 比率によって判断する簡便な手法が一般に使われている。収穫したレタスについて評価したところ、クロロフィルの a/b 比率については光環境による有意な変化は見られず、代謝成分の変化を知るための有効な指標とはならなかった。

(B) メタボローム解析では、収穫したレタスの代謝成分を質量分析法によって代謝成分の定量を行い、各サンプル毎の代謝成分のデータセットをクラスター分析により統計的に類似性を比較した。図 1.2.2.2-6 に LED 栽培試験で収穫したレタスのメタボローム解析結果を示す。特定の栽培条件のみで現れる代謝成分は見られず、成分の分布のみ（成分の多寡）が異なっていた。低照度でスペクトルの異なる栽培 2 条件アとイ（図中:3L2 と 3S2）について見ると、収穫バイオマス量およびクロロフィル量が同程度であったが、代謝成分の分布も同じグループに分類されることが分かった。ほとんど同じレタスが得られていると考えられる。OPV シートを用いたレタス（406, 506, 604）は、図中、右上に位置し、概ね同じ成分分布をしていることが分かった。模擬太陽光で照度が変わった場合、低照度（3L2）、中照度（6C8）、高照度（4C12, 5C12）で、それぞれの成分分布は異なっていることが分かった。今回の栽培試験では、ある程度強い光が当たる環境で OPV シートを用いた場合には、白色光とは異なる代謝成分分布をしていることが分かった。さらに、特定のグループに特徴的な偏りを示している代謝成分について詳細な成分分析を行うことで、原因の成分の特定ができるが、その特定までは至らなかった。



[凡例]

- 3L2: 第3回 模擬太陽光
- 3S2: 第3回 OPVシート被覆模擬
- 4C12: 第4回 模擬太陽光(強2) + 透明板
- 4O6: 第4回 模擬太陽光(強2) + OPVシート
- 5C12: 第5回 模擬太陽光(強2) + 透明板
- 5O6: 第5回 模擬太陽光(強2) + OPVシート
- 6C8: 第6回 模擬太陽光(中) + 透明板
- 6O4: 第6回 模擬太陽光(中) + OPVシート

図 1.2.2.2-6 LED 栽培試験で収穫したレタスのメタボローム解析

1.2.2.2.5 考察とまとめ

OPV の使用環境試験として、園芸施設あるいは太陽光利用型植物工場での遮光（調光）シートを新規の OPV 用途として想定した検討を行った。緑色光発電タイプの OPV シートを用いて、園芸施設での温室栽培試験と栽培光の影響のみを確認するための LED 栽培試験の 2 種類試験により、OPV シートの有効性の検討を行った。

温室栽培試験では天候不順が続いた本年の検討からは有意な結論を得られなかった。天候の影響を受ける試験を計画する場合、得られた結果を統計的に処理する必要もあるため、数年のデータ蓄積が必要である。栽培回数が非常に少なかったため、統計的に有意であるとは言えないが、低照度環境でレタスを栽培する場合には、OPV シートは光量を低下させる原因となり、収量を下げてしまうと考えられた。

LED 栽培試験では、栽培環境の温度等を制御しやすく、可視光領域の波長影響を評価するのに適した方法であることが確認できた。収穫物のバイオマス量、代謝成分は再現性の高い結果を得ることができた。また、収穫物の代謝成分を比較する方法とし

て、メタボローム解析が有効であることが分かった。メタボローム解析では、代謝成分とその濃度のデータセットを統計的に分類する方法であり、収穫物の組成を簡単に比較することができる。

農業用途に適した OPV シートの光学設計の方向性としては、次のように考えられる。今回の LED 試験により、緑色光発電タイプの OPV の有効性については、LED 栽培試験から温室内の光が強い真夏のような環境で、従来の遮光シートのように利用する場合には有効であることが示唆された。しかし温室栽培試験の経験から、トマトなどより強い光を必要とする作物を対象とした場合には、緑色光発電タイプ OPV を活用できる期間はより短くなってしまうと予想され、可視光をできるだけ透過させるような近赤外光発電 OPV の方が、より多くの種類の作物に適していると考えられる。また、近赤外光は温室の温度上昇をもたらして植物の生長を妨げるため、近赤外光を発電に利用することには大きなメリットがある。

1.2.2.3. 電子ペーパー広告用途での実使用試験

1.2.2.3.1 目的

実際にビジネスを行っている屋内光を利用したエネルギーハーベスト用機器に関して要件などを理解するとともに、OPV を付けて実験を行い、実動作を通じて課題を抽出し対策を検討する。

1.2.2.3.2 経緯

題材として電子ペーパーを取り上げた経緯は次の通りである。

広告用電子ペーパーで実際にビジネスをしている A 社を紹介され、協力を打診した結果了解を得、アドバイザー委員である B 社の協力で、OPV を用いたシステムを試作した。

CEREBA からは OPV の特徴、特性を紹介し、A 社からは電子ペーパーの特徴とそのマーケットの説明から受け、B 社の関連会社が安定化電源回路を設計した。

1.2.2.3.3 ユーザーニーズの把握

広告電子ペーパーのユーザーは、1：広告電子ペーパーを設置する店舗、2：広告主、3：広告電子ペーパーを製造する企業の三つがあり、全容を把握するにはそれぞれの要望を理解する必要がある。

1. 店舗側の要望

- ・電源コンセントは使用したくない
- ・配線の存在は好ましくない
- ・朝自動的に起動し、夜自動的に終了してほしい
- ・メンテナンスフリー
- ・設置場所の制限はないほうが良い。
- ・基本的にお客さんが来て見える場所、テーブルの上や壁などに設置
- ・手の届かない所にも置ける（テーブルの上はほかの用途で使用）
- ・店で電池交換はしたくない。
- ・店としては販売促進用に設置する位置づけ。

2. 広告主の要望

- ・店舗の負担にならずかつ訴求効果が大きいもの。
- ・電池交換不要
- ・手の届かないところでも使用できる
- ・ローコスト

3. 全体システム設計側からの要望

- ・電池の代わりに使用したい

電池 Box と OPV 安定化電源は同じ形状で入れ替えが可能であること。

⇒電池と同等の性能が必要。特に最大消費電流時。

- ・メンテナンスフリー
- ・店舗&広告主側の要望をクリア
- ・ローコスト（部品代、設計費、メンテナンス費など）
- ・設計における汎用性があること
⇒モジュール設計が可能で、モジュールの組み合わせて様々な顧客に対応できること。

1.2.2.3.4 作製した評価用電子ペーパーPOPシステム

作製前に打ち合わせを行い、屋内光環境（LEDなどで、照度 500～2000 Lux）で動作できるように、OPV モジュールおよびエネルギーハーベスト電源回路を設計して、電子ペーパーPOP システムに接続した。システムの全体写真およびシステム構成図を、それぞれ図 2.2.2-1 および図 2.2.2-2 に示す。



図 1.2.2.3-1 評価用電子ペーパーPOP システム

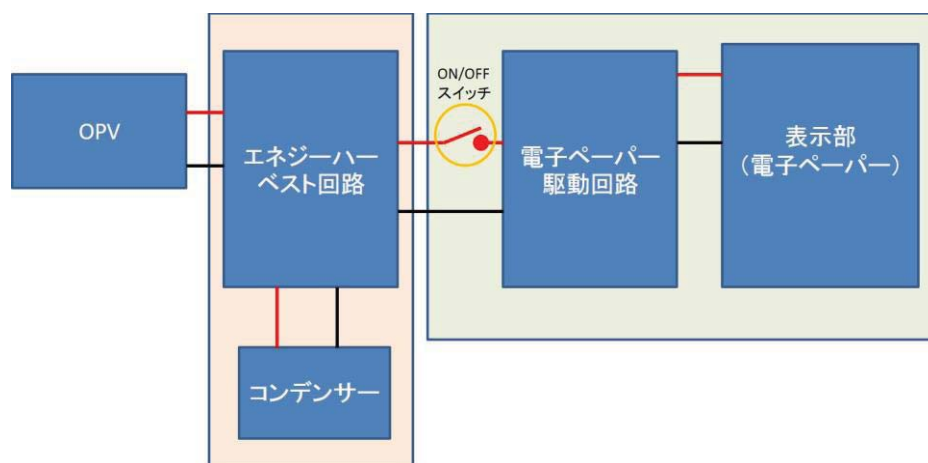


図 1.2.2.3-2 電子ペーパーPOP のシステム構成図

システムは、OPV モジュール、エネルギーハーベスト回路（安定化電源回路）、電子ペーパー制御回路、電子ペーパー（表示デバイス）で構成され、エネルギーハーベスト回路には一時的に電荷を蓄えておくためのコンデンサーが接続されている。使用環境による評価を行うために、コンデンサーは別容量のものに付け替えられるようにしていた。通常の構成では、電子ペーパー制御回路に電池（乾電池やボタン電池）を接続して、製品としている。電子ペーパー制御回路は通常 3.3V 入力で動作することを想定しており、入力電圧が 2.5V を下回ると回路がリセットされる。

電源スイッチをオンにすると、電子ペーパーの動作が開始し、表示状態を変えていく。図 2.2.2-3 に電子ペーパーの表示状態の遷移図を示す。表示エリアは上から下に同一面積で 4 つのセグメント(セグ A, セグ B, セグ C, セグ D とする)に分かれており、電子ペーパー制御回路内にあるプログラムに従って、ステップ 2~8 の表示状態を一定のタイミングで繰り返す。なお、ステップ 1 はプログラム起動などの初期化プロセスである。

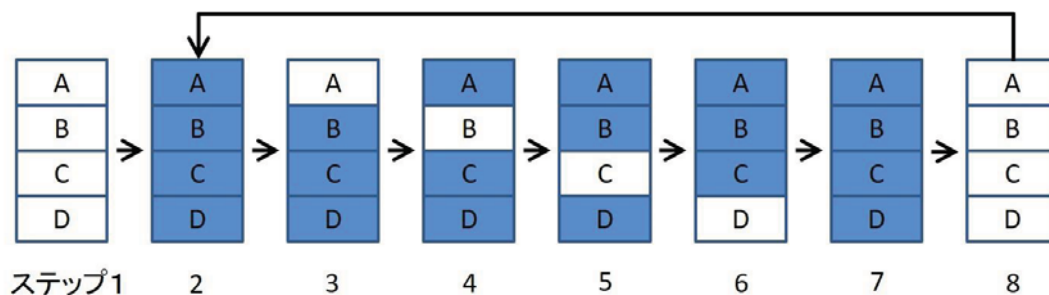


図 1.2.2.3-3 電子ペーパーPOP の表示状態遷移図

電子ペーパーPOP 動作時の消費電流の経時変化を図 2.2.2-4 に示す。各表示書き換えステップとの対応を図中に示しているが、書き換え動作時には一定の電流が流れるわけではなく、瞬間的に大きな電流が流れた後に次第に消費電流が減ることが分かる。一番大きい負荷が生じるのは、起動時のステップ 1 であった。なお、特に表示書き換えを行っていないときの消費電流は 60 μ A であった。

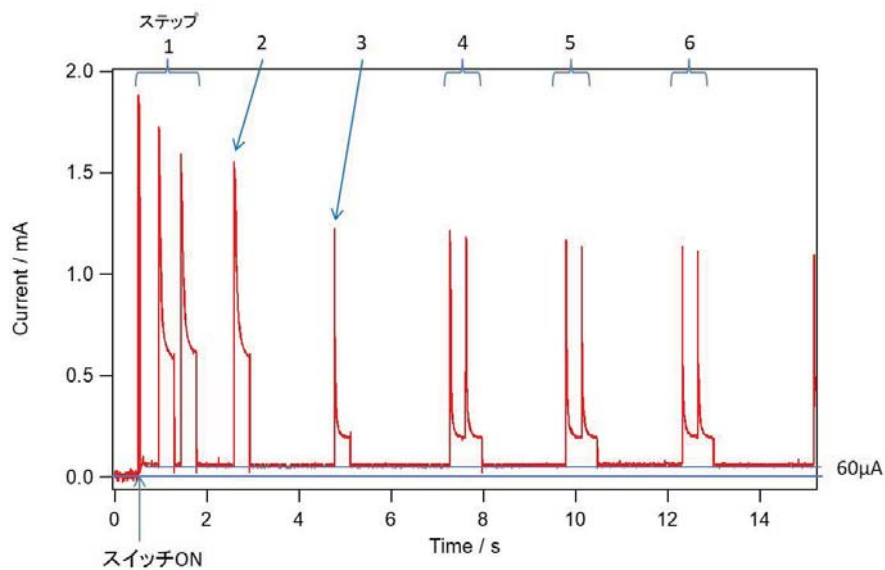


図 1.2.2.3-4 電子ペーパーPOP の表示状態遷移図

1.2.2.3.5 評価

CEREBA の事務作業用の居室において、OPV モジュールを電源とした電子ペーパー POP システムの評価を行った。居室の照明は LED 光源が用いられており、評価中に窓からの外光の変動による影響を抑えるため、評価は日没後に行った。評価した環境の光スペクトルを、分光放射照度計（コニカミノルタ、CL-500A）を用いて測定した結果を図 2.2.2-5 に示す。照度は 599 Lux であった。

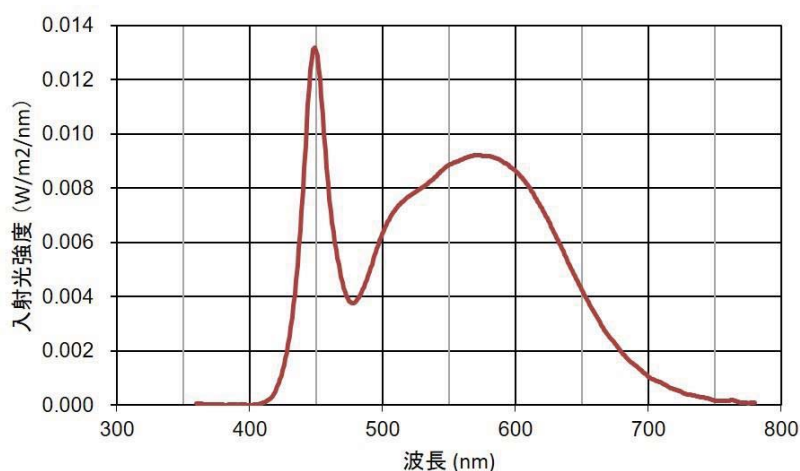


図 1.2.2.3-5 評価した環境の光スペクトル (LED)

電子ペーパー制御回路とエネルギーハーベスト回路の間の電圧の変化を図 2.2.2-6 に示す。照度は一定の環境下で、電源スイッチ OFF（コンデンサーは満充電）の状態から、スイッチを ON に切り替え、その後の変化を調べている。今回評価した LED 光源 599Lux の環境では、連続的に動作できないことが分かった。表示書き換え動作ステップを経るごとに電圧が低下していき、2.5V の閾値以下になると電子ペーパー制御回路の動作がリセットされ、コンデンサーに電荷がたまり電圧が回復すると再び動作が開始した。一時的に影になるなど暗い環境になる場合、その時間を把握して、十分な容量のコンデンサーを備えるよう機器全体を設計する必要がある。

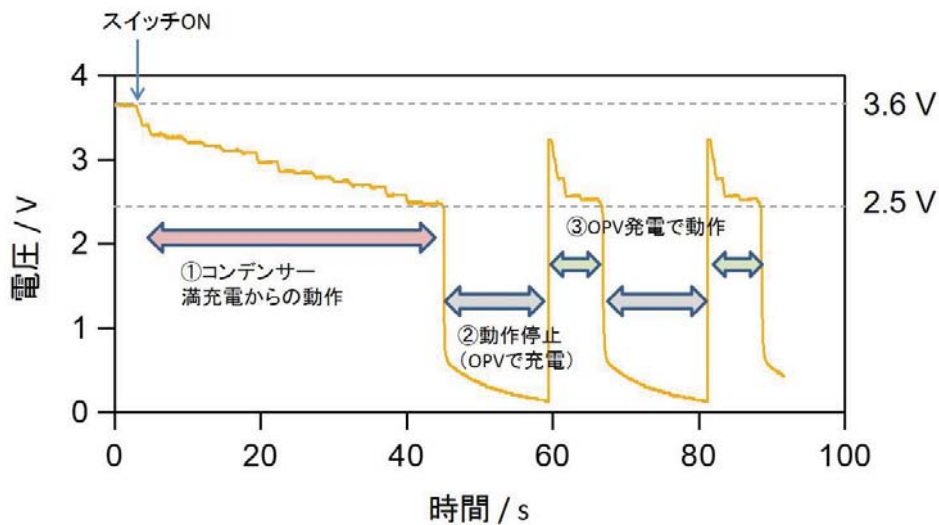


図 1.2.2.3-6 電子ペーパー制御回路の動作電圧推移

1.2.2.3.6 考察・感想

電源部分はアドバイザーである B 社の関連会社に対応し、A 社と緊密な打ち合わせを行い、設計を行ったが、実際に動作させると、電池で動作させた場合との相違が生じた。これは時系列の消費電流に関し実際の負荷の確認が甘かったことによる可能性が大きい。

使用した OPV は B 社製であったが、試作品の為ばらつきが大きく、充電動作が異なったが、どの程度発電量が異なるとどうなるか体感できたことは貴重であった。

1.2.2.3.7. 今後の対応

今回は既にある電子ペーパーのシステムをベースに電池を OPV に変えるためには、何をどうすればよいかに着目して進めた。

今回の様なエネルギーハーベスト用システムにおいては、負荷の時系列消費電流、設置場所の環境条件把握が重要であることが確認された。

また全体システム設計としては、OPV パート、安定化電源パート、負荷である電子ペーパー駆動&制御部の仕様を明確にし、モジュール化しておくことが設計時間の削

減（＝費用の低減）に寄与することも分かった。

アドバイザー委員会で紹介したところ、さらに大きなパネル（ポスターサイズ）で同じようなことはできないかなどの意見が出された。

実際にモノを目の前にすることは、アプリケーション検討に非常に有効であることが確認され、まだ市場が立ち上がっていない OPV の普及手段として実際に動いているものを示すことが効果的である。

1.2.2.4 無線センサーシステム用途での実使用環境試験

1.2.2.4.1 はじめに

IoT が社会の様々な場面に広がる中、環境情報を収集するためのセンサー端末の数は加速度的に増加することが予想されている。その中では配線不要でかつ、メンテナンスフリーなエネルギーハーベスティング電源を搭載した無線センサーが重要な役割を担う。光発電は人の生活環境の中では場所の制限が少なく比較的容易に発電可能であるため、無線センサー電源として一部採用されている。この用途での OPV の適応可能性について、また、現状本用途で一般的に用いられているアモルファスシリコン (a-Si) 光電池との対比について評価を行うため、実使用環境での運用試験を行った。

1.2.2.4.2 OPV 搭載無線センサーの駆動実証試験

本試験は東レ滋賀事業場食堂内の無線センサー照明制御システムに OPV 搭載無線センサー（通信方式：EnOcean、928MHz）を用いて行った。図 1.2.2.4-1 に OPV を搭載した無線センサーを示す。人感センサーにより直管 LED を制御し、レジ付近に人が居ない場合は照度を下げる（出力 5%）、又は消灯し、人が来た際に点灯、照度を上げるよう（出力 100%）、また、照度センサーにより LED ダウンライトを制御し、一日の照度変化に対応した照度調整（出力 20% ずつ）を行うようにプログラムした。（図 1.2.2.4-2）

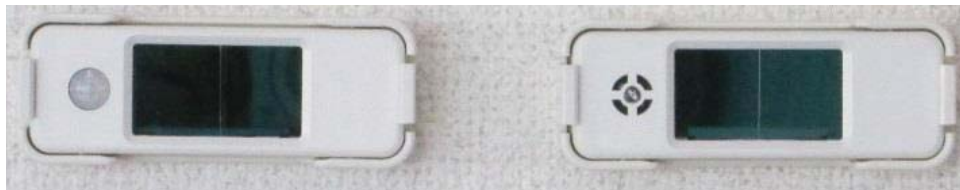


図 1.2.2.4-1 OPV 搭載人感センサー（左）と照度センサー（右）。



図 1.2.2.4-2 無線センサーと照明の配置.

本照明制御システムでは照度の時系列データ（10分毎）、LED の出力データ（10分毎）、及び消費電力の推移を収集しながら照度制御による消費電力を低減するとともに、OPV 搭載無線センサーが長期間連続駆動し、システムが運用し続けられることを実証することを目的とした。図 1.2.2.4-3 に照度の時系列データの抜粋を示す。直射日光が当たらない屋内環境に設置されているため日中を通して 1000Lux を越えない環境であり、気象環境に伴って照度に変化することが確認された。

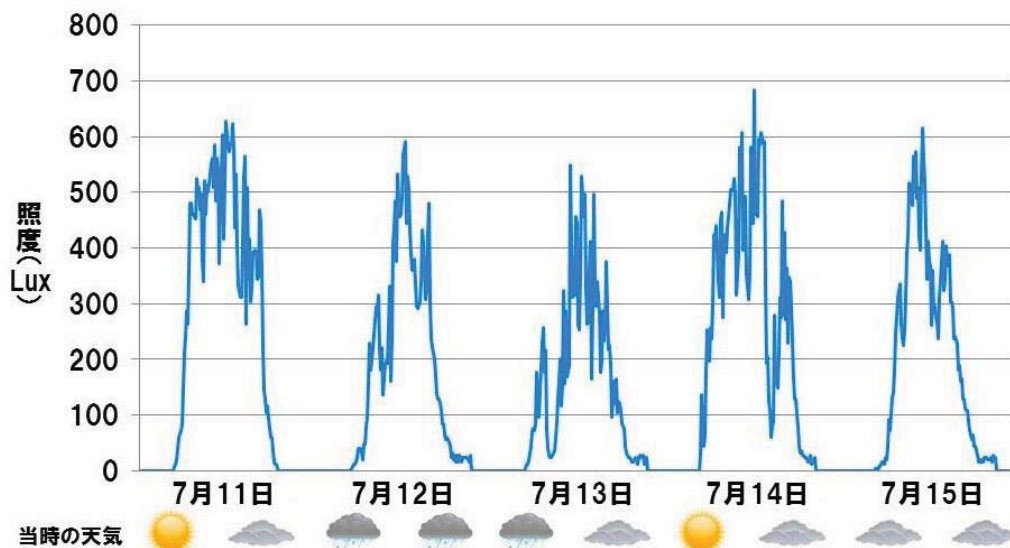


図 1.2.2.4-3 照度の時系列データ抜粋と当時の気象環境.

図 1.2.2.4-4 に本照明制御システム導入前後の消費電力推移変化を示す。システム導入で蛍光灯から LED へ移行した基本的な消費電力低減効果 33%に加えて、センサー制御による消費電力低減効果 30%が上乘せされ、大きな省エネを実現していることを示している。本システムは 2016 年 5 月 23 日から開始して本報告書執筆時 1 年 9 ヶ月経過し、連続駆動を確認し、現在試験継続中である。

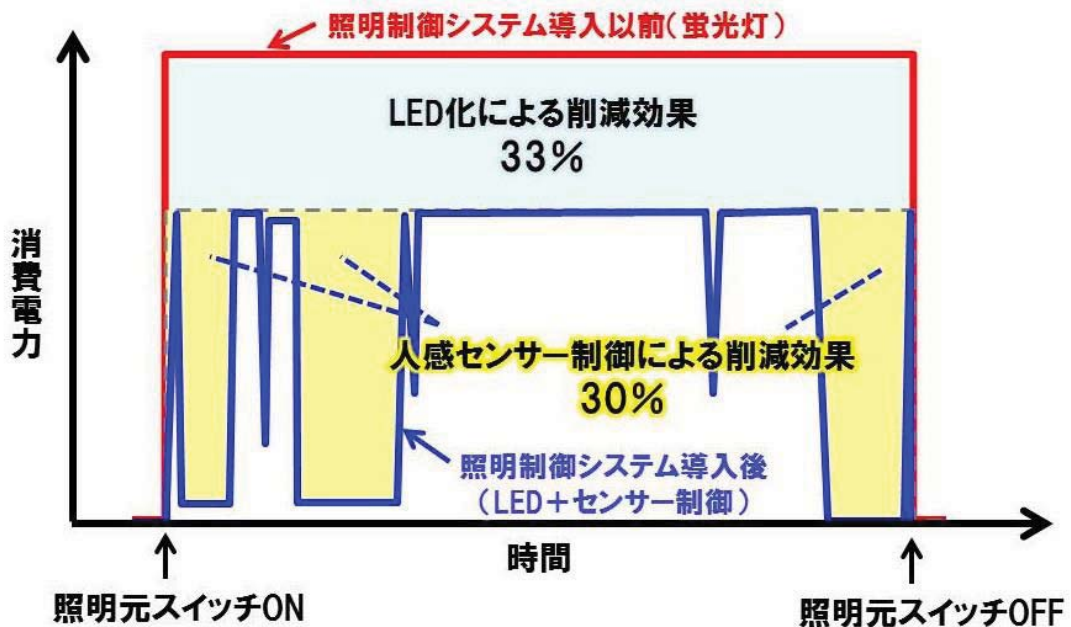


図 1.2.2.4-4 照度制御システム導入前後での消費電力変化。

1.2.2.4.3 OPV と a-Si との比較

本無線センサーを設置した屋内環境における、OPV と現在一般的に用いられている a-Si の発電状況を比較するために、蓄電池の代わりに、データ送信 1 回分の電力のみ貯められるコンデンサーを搭載したセンサーを試作し、OPV、a-Si それぞれを前述の無線センサーと同箇所に設置、発信状況をモニタリングして駆動時間を評価した。

図 1.2.2.4-5 に OPV、a-Si 搭載センサーの発信開始、停止時刻、及び照度の抽出データを示す。抽出したデータにおいて発信開始時間は OPV が 40 分ほど早く、照度は OPV が 36~60Lux の間、a-Si が 132~148Lux の間であった。発信停止時間も OPV が 40 分ほど遅く、照度は OPV が 20~14Lux の間、a-Si が 56~28Lux の間であり、OPV のほうがより低い照度条件まで駆動、およそ 2 分の 1 の照度で発電している事例が確認された。

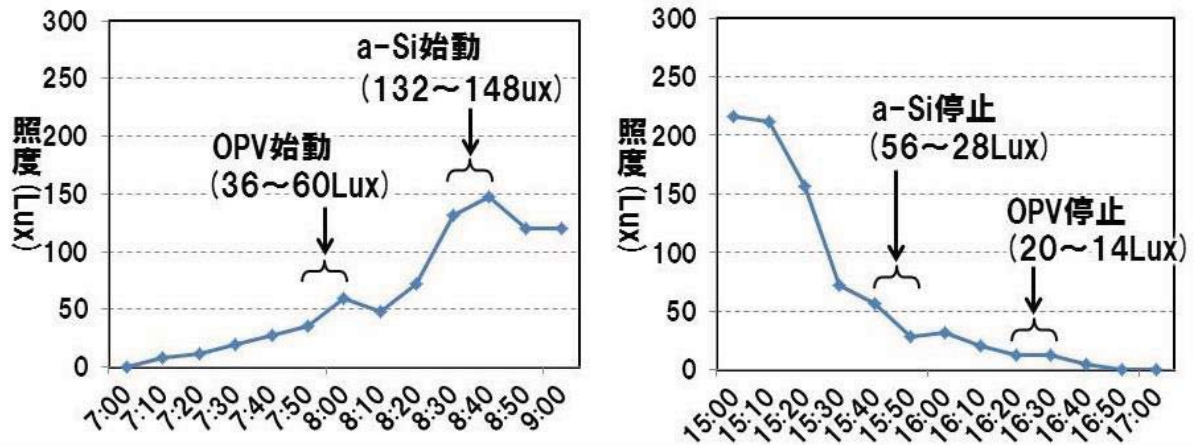


図 1.2.2.4-5 各 OPV,a-Si 搭載無線センサー駆動状況抜粋データ。
 (右) 発信開始時間・照度 (2016 年 12 月 23 日朝)、
 (左) 発信停止時間・照度 (2016 年 12 月 24 日夕方)

図 1.2.2.4-6 に、評価期間中の OPV、a-Si それぞれのセンサー駆動時間の推移を示す。季節の日照変化により駆動時間は変動するものの、期間を通じて OPV が駆動時間は長く、1 日平均 1 時間 9 分長く駆動していることが確認された。

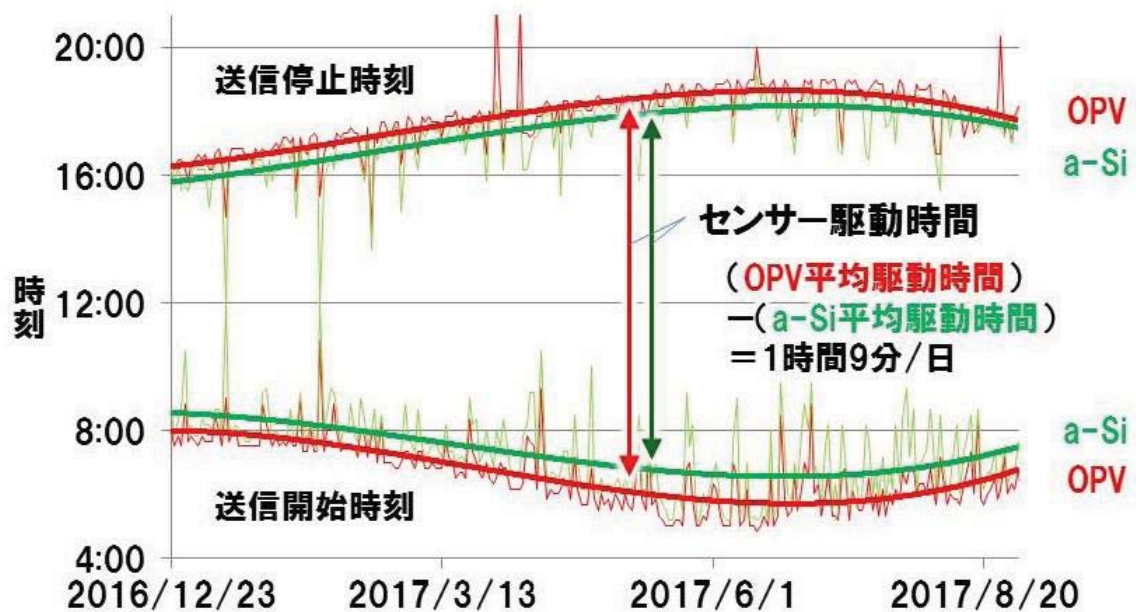


図 1.2.2.4-6 各 OPV,a-Si 搭載無線センサー駆動状況推移。
 (細線：開始・停止実照度、太線：実照度推移の近似曲線)

図 1.2.2.4-7 に OPV、a-Si それぞれの送信開始照度推移を示す。送信開始照度はデータの発信が行われる直前と直後の照度データの平均とした。OPV の平均送信開始照度が 78Lux なのに対し、a-Si は 178Lux となり、OPV は a-Si に対し 2 分の 1 以下の照度で発電可能であることが示された。また、a-Si では季節による送信開始照度、すなわち発電開始照度の変動が大きいのにに対し、OPV はその変化が小さく、ほぼ一定の照度で発電を開始していることが伺える。ここから、外光が入る屋内環境などでは a-Si に比べ OPV のほうが安定した出力が期待できることを示唆している。

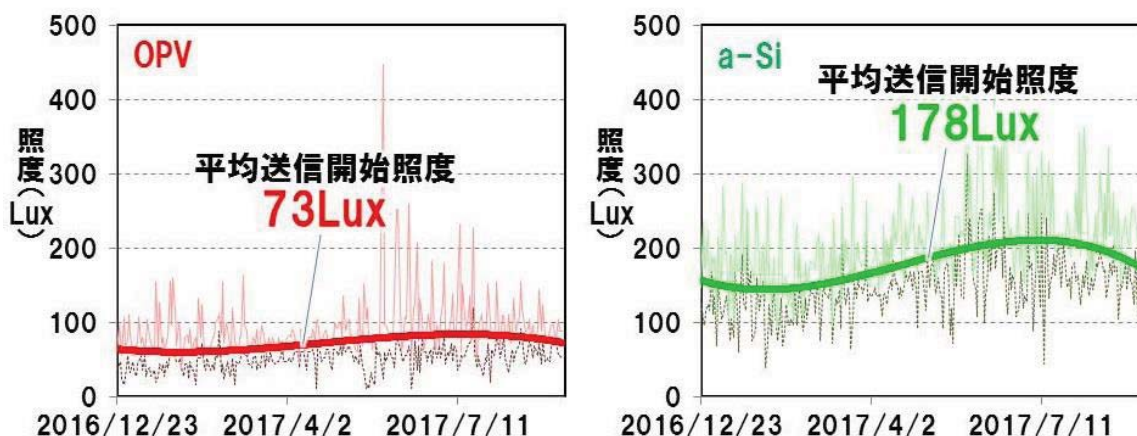


図 1.2.2.4-7 各 OPV,a-Si 搭載無線センサー送信開始照度推移。

実線：送信開始直後の照度

破線：送信開始直前の照度

太線：送信開始前後の照度平均（近似曲線）

1.2.2.4.4 まとめ

本研究では OPV の無線センサーシステムへの適応可能性、実使用環境での連続駆動実証、及び、一般的に光電池として使用されている a-Si との対比を行った。

OPV 搭載無線センサーは試験開始から 1 年 7 ヶ月経過した現在でも問題なく駆動し続けており、屋内環境での長期連続駆動可能であることが示され、現在も継続中である。

また、同環境における a-Si と比較した結果、OPV のほうが 2 分の 1 以下の低い照度で発電可能であることが示された。現在 200Lux 以下、更には 100Lux 以下の暗い照度条件で安定に発電可能な電源が求められており、また季節による発電可能照度の変動も小さいことから、OPV が a-Si よりも適応できる条件が広く、無線センサーを設置可能な範囲の拡大、延いては無線センサーシステムの普及拡大に貢献しうることが示された。

1.2.2.5 屋内使用環境条件の把握

1.2.2.5.1 はじめに

本項では、屋内用 OPV の仕様設計に必要なデータの取得を目的とした。具体的には屋内での OPV 設置位置における照度と太陽光および室内光の波長スペクトル、温度、湿度である。

また、屋内光での太陽電池の評価法は、JEITA 規格で定められており、LED 光、蛍光灯、太陽光に対して標準屋内光が定義されている。屋内照明の照度は Lx で表されるが、標準屋内光は分光放射照度を規定する事により、放射照度 (W/m²) と照度 (Lx) を関係づけるものであり、太陽電池の効率を表すのに必要なものである。その照度を決める方法の一つが PRISM 法であるが、光源のスペクトルが十分に標準屋内光に近ければ、照度計を用いることができる事になっている。今回用いた LED 光のスペクトル合致度を調べて、照度計が利用できるかを確認した。

さらに、IoT では、屋内光で発電した電気を用いてセンサデバイスを駆動する事が期待されているが、システム設計の参考にするために、その消費電力を調べた。

1.2.2.5.2 測定手法

使用したセンサは、オムロン社製環境センサ (2JCIE-BL01) で、「温度」「湿度」「照度」「気圧」「音」「UV」の測定が可能である。センサ内に記録されたデータはスマートフォンのアプリケーション (環境センサ) で同期することにより、クラウド (Nifty cloud mobile backend) 内に時系列データとして保管される。

OPV の設置場所としてオフィス空間および居住空間 (マンション) を想定した。オフィスでは、隣り合う 2 部屋で窓と壁に設置した場合での比較を行った。各部屋のレイアウトは同等 (左右対称) である。センサ設置位置を図 1.2.2.5-1 に示す。

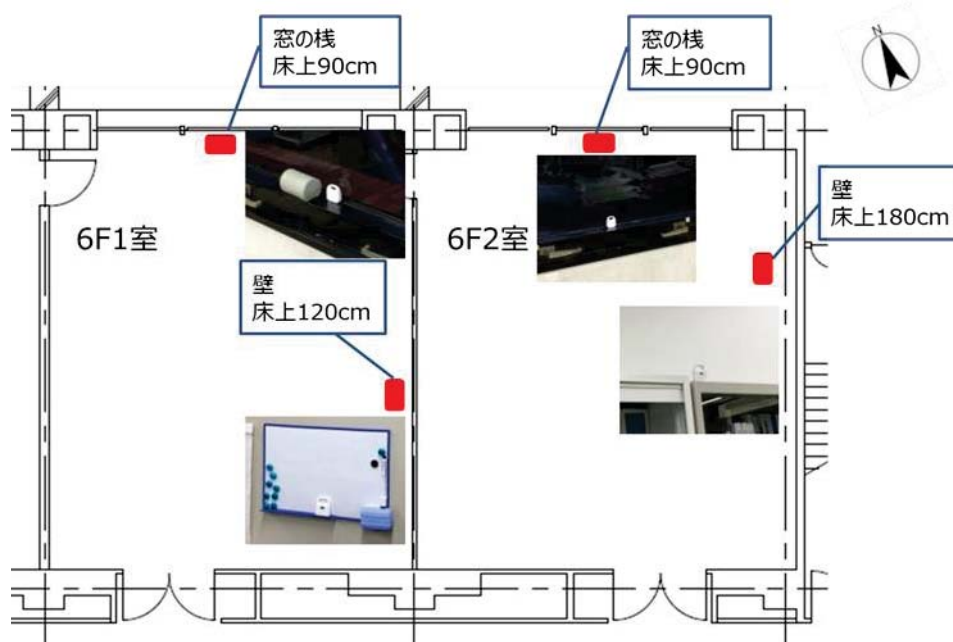


図 1.2.2.5-1 オフィス空間でのセンサ設置位置

居住空間でのセンサ設置の様子を図 1.2.2.5-2 に示す。設置部屋は 7F および 3F でそれぞれ 2 室とし、各部屋のレイアウトはほぼ同等、カーテンは同型番のものを使用している。センサ位置は各部屋で同等となるよう壁に固定した。各部屋で天井照明を LED と OLED で切り替えが可能である。また、それぞれの照明は調光可能であるため、OLED の最大照度（床上で約 50 lux）に LED の照度を合わせるよう調整した。

LED 照明下での測定は 2017 年 6 月、OLED 照明下では 2017 年 10 月に実施した。

設置場所：

- 7F1壁
- 7F2壁
- 3F1壁
- 3F2壁



図 1.2.2.5-2 居住空間でのセンサ設置位置と照明の調光

1.2.2.5.3 スペクトルデータ

オフィス空間におけるセンサ位置における入射光のスペクトルを測定した。晴天時、曇天時、夜間についてそれぞれ図 1.2.2.5-3～-7 に示す。

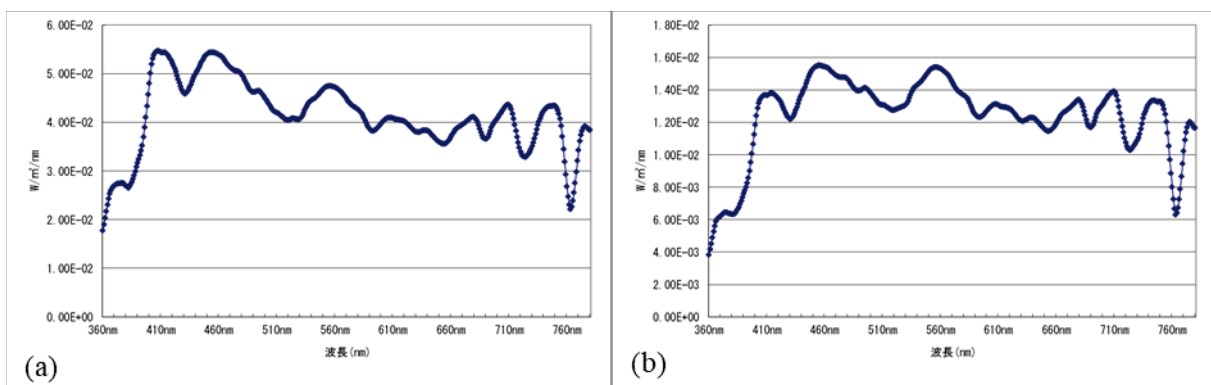


圖 1.2.2.5-3 6F1 室窓 : (a)晴天時、2017/12/4 10:34:20、(b)曇天時、2017/12/1 8:36:35

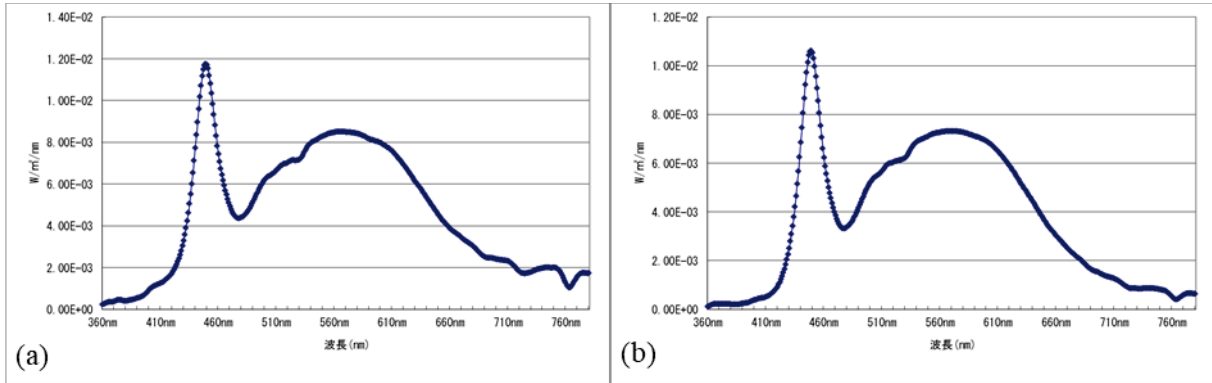


圖 1.2.2.5-4 6F1 室壁 : (a)晴天時、2017/12/4 10:34:03、(b)曇天時、2017/12/1 8:35:34

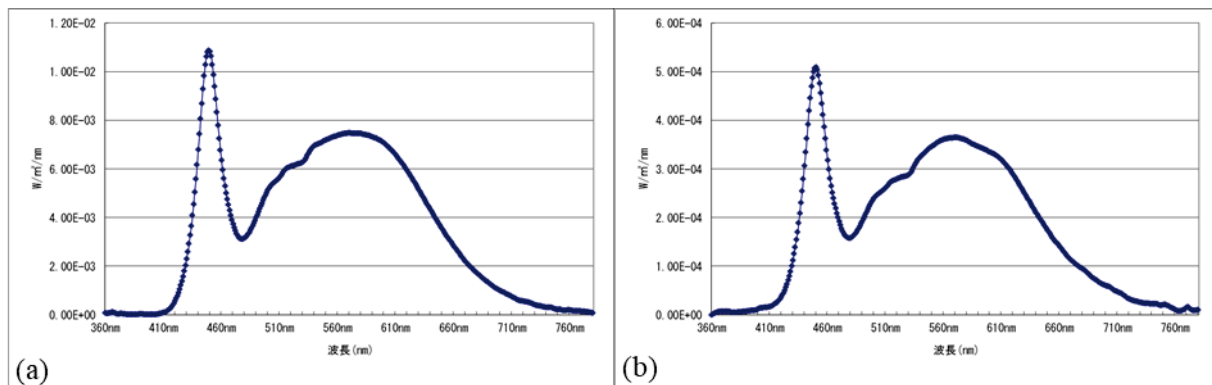


圖 1.2.2.5-5 (a) 6F1 室窓 : 夜間、2017/11/30 16:46:36、
(b) 6F1 室壁 : 夜間、2017/11/30 16:43:40

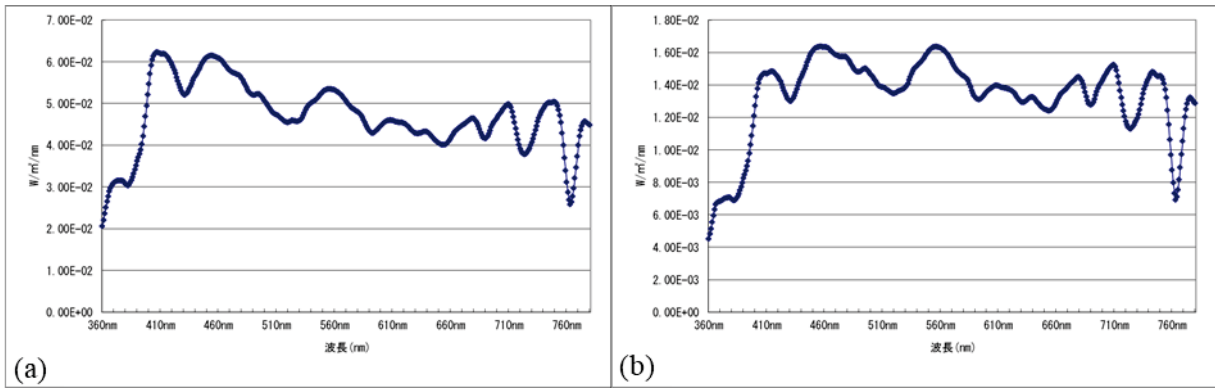


図 1.2.2.5-6 6F2 室窓 : (a)晴天時、2017/12/4 10:34:37、(b)曇天時、2017/12/1 8:36:55

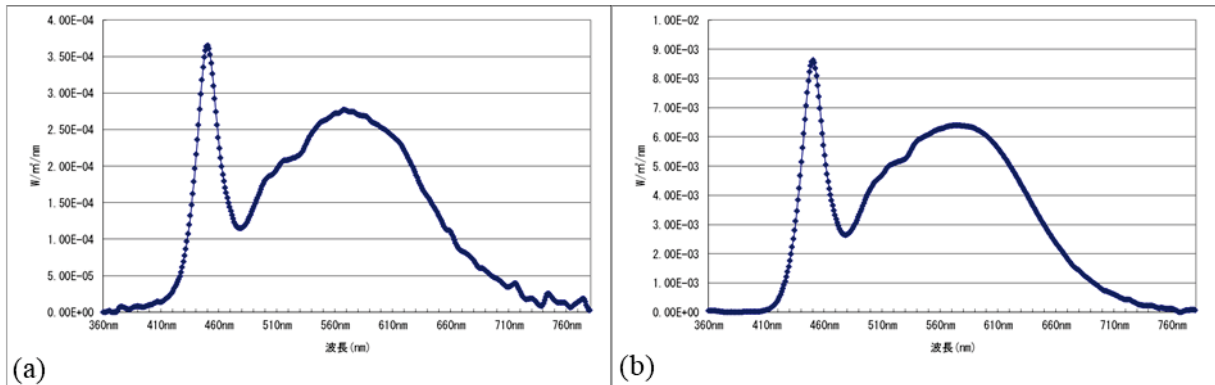


図 1.2.2.5-7 (a)6F2 室窓 : 夜間、2017/11/30 16:47:18、
(b)6F2 室壁 : 夜間、2017/11/30 16:47:36

居室空間でのスペクトルデータを図 1.2.2.5-8 に示す。暗幕により外光を遮った状態での OLED、LED 各照明下での測定を行った。

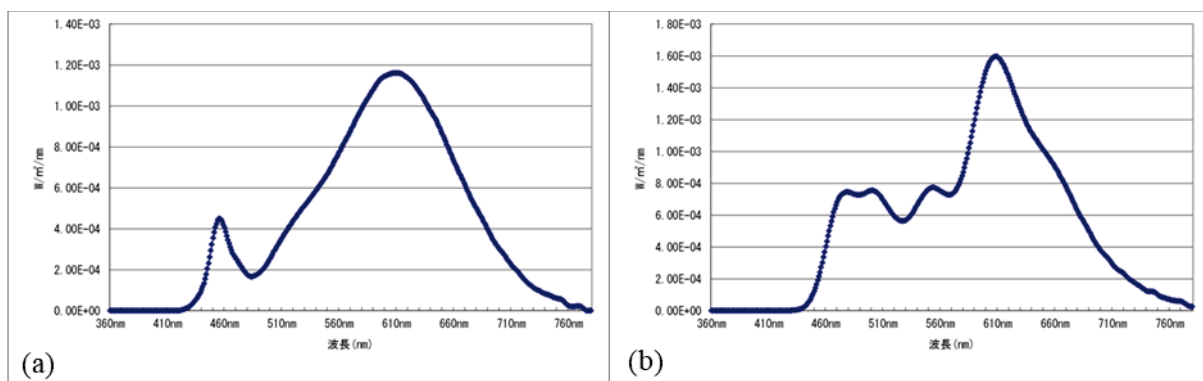


図 1.2.2.5-8 7F1 室 照明設置時 (2016 年 8 月 26 日) 測定 (a)OLED、(b)LED

1.2.2.5.4 環境データ

オフィス空間での照度データをまとめる。気温、湿度による OPV の性能変化を考慮できるようにそれぞれのデータを同時取得した（図 1.2.2.5-9～-12）。

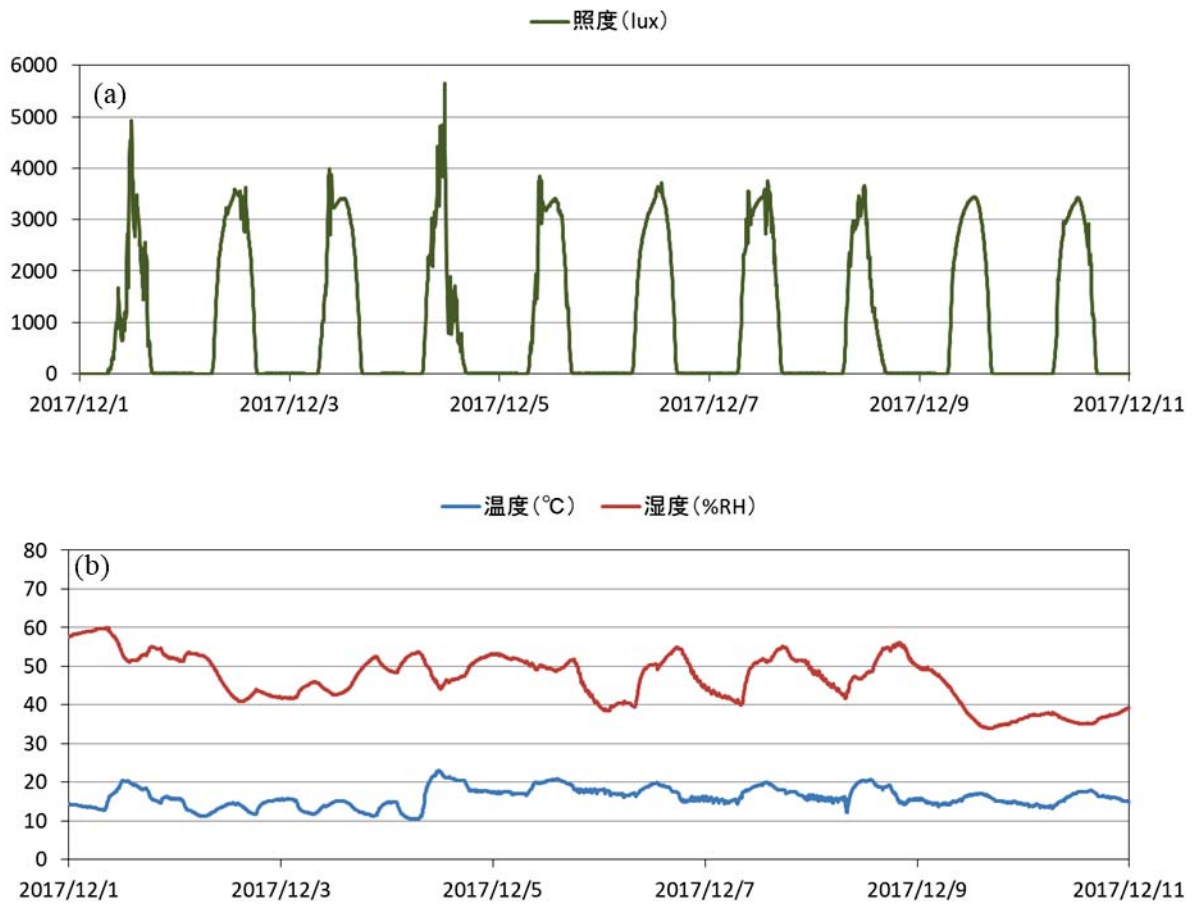


図 1.2.2.5-9 6F1 室窓：(a)照度、(b)温度、湿度

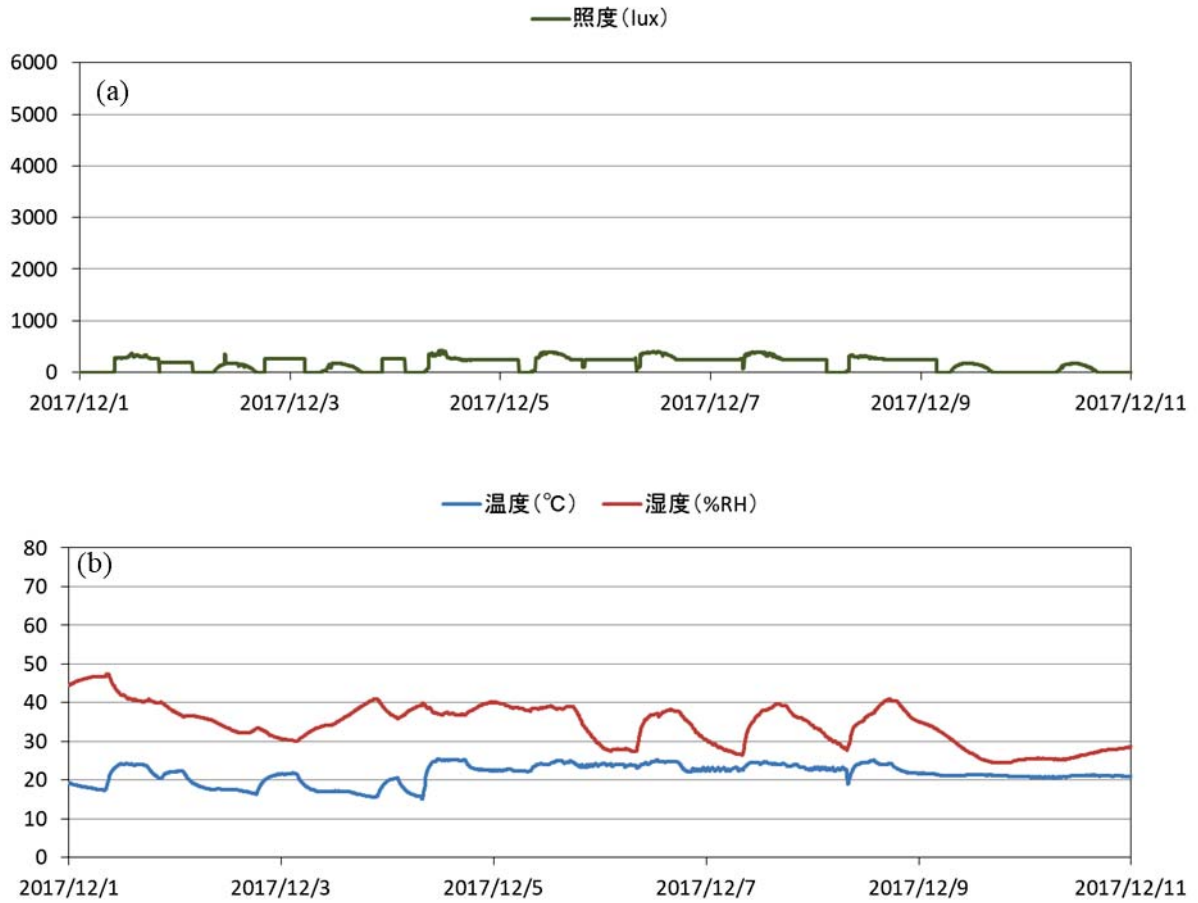


图 1.2.2.5-10 6F1 室壁：(a)照度、(b)温度、湿度

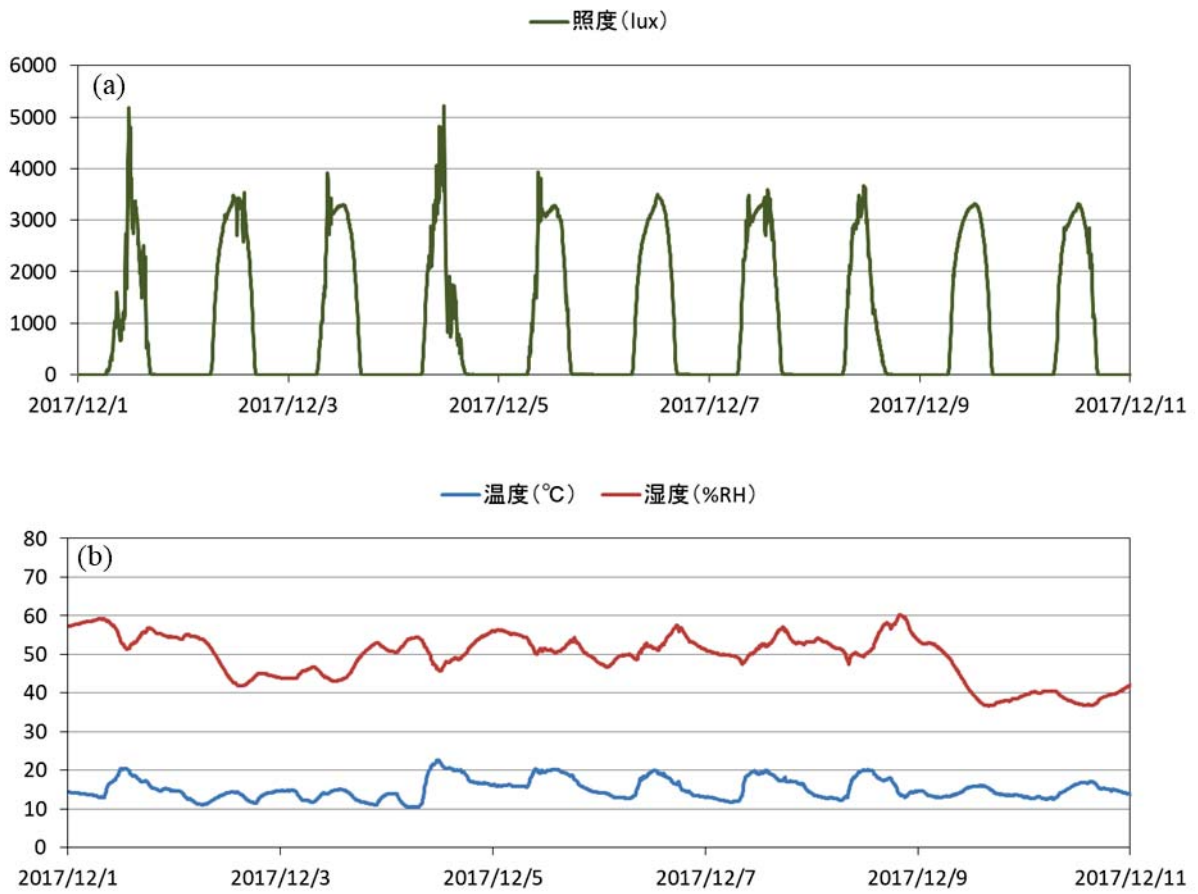


图 1.2.2.5-11 6F2 室窗：(a)照度、(b)温度、湿度

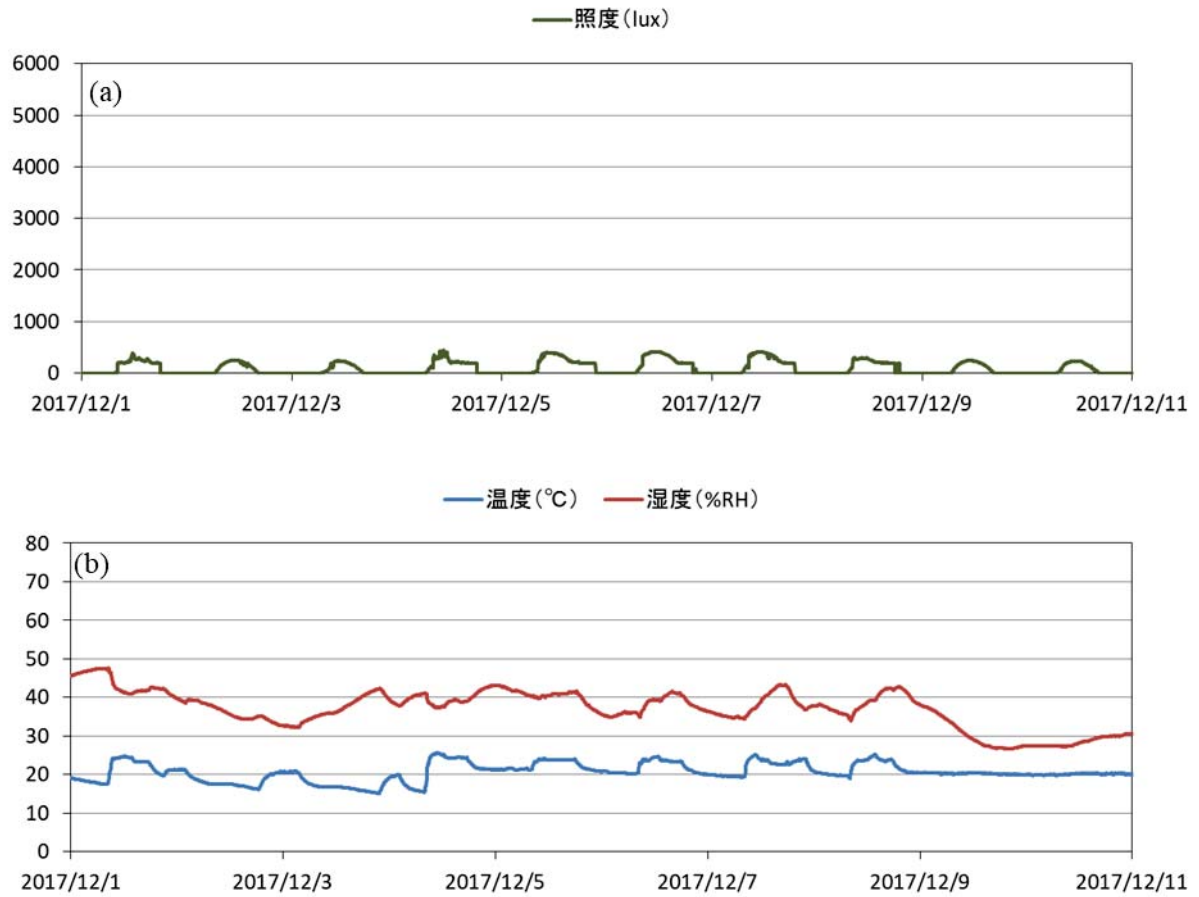


図 1.2.2.5-12 6F2 室壁：(a)照度、(b)温度、湿度

窓に設置した場合は屋内光の影響をほぼ受けないが（5 lux 未満）、壁に設置した場合は外光と屋内光が同程度（200～300 lux）となり、屋内光による発電の重要性が増す結果となった。

居住空間での照度データをまとめる。気温、湿度による OPV の性能変化を考慮できるようにそれぞれのデータを同時取得した（図 1.2.2.5-13～-20）。

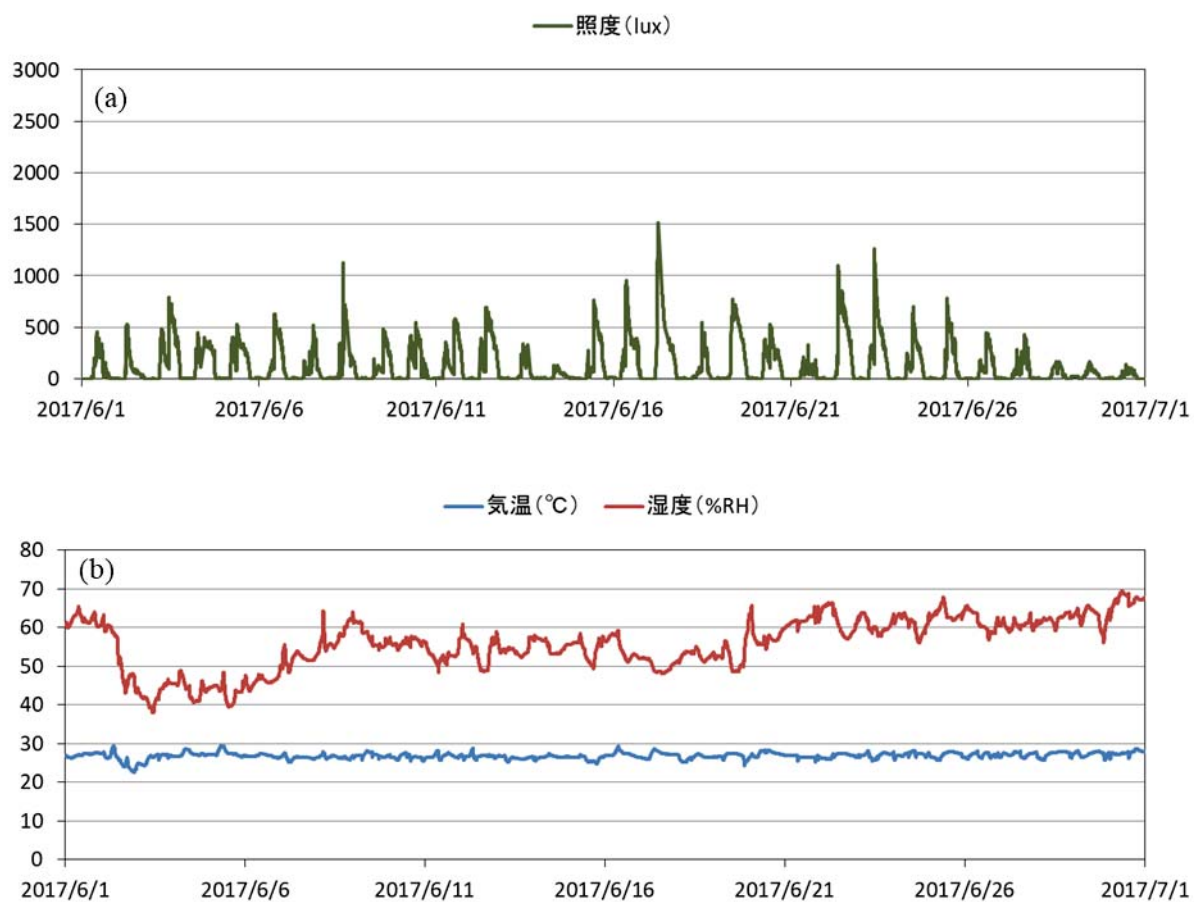


図 1.2.2.5-13 7F1 室、LED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

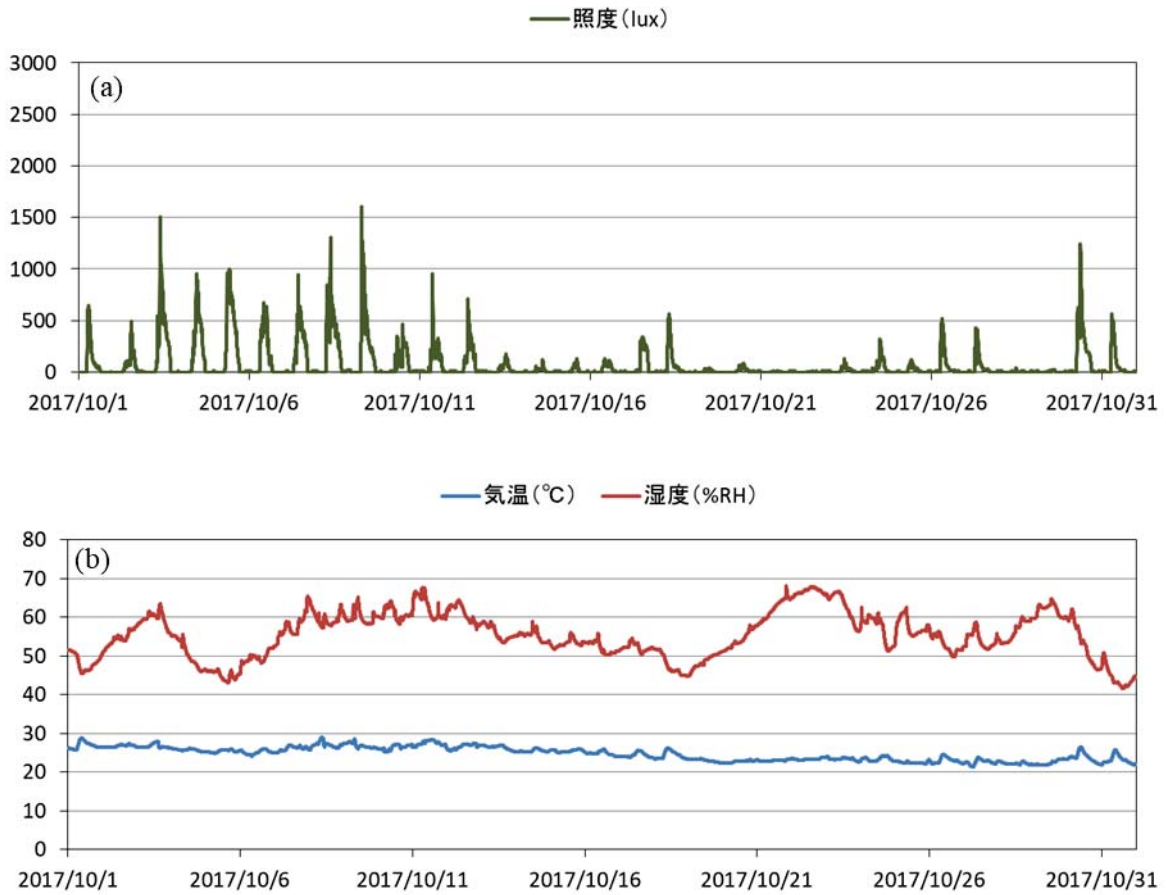


图 1.2.2.5-14 7F1 室、OLED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

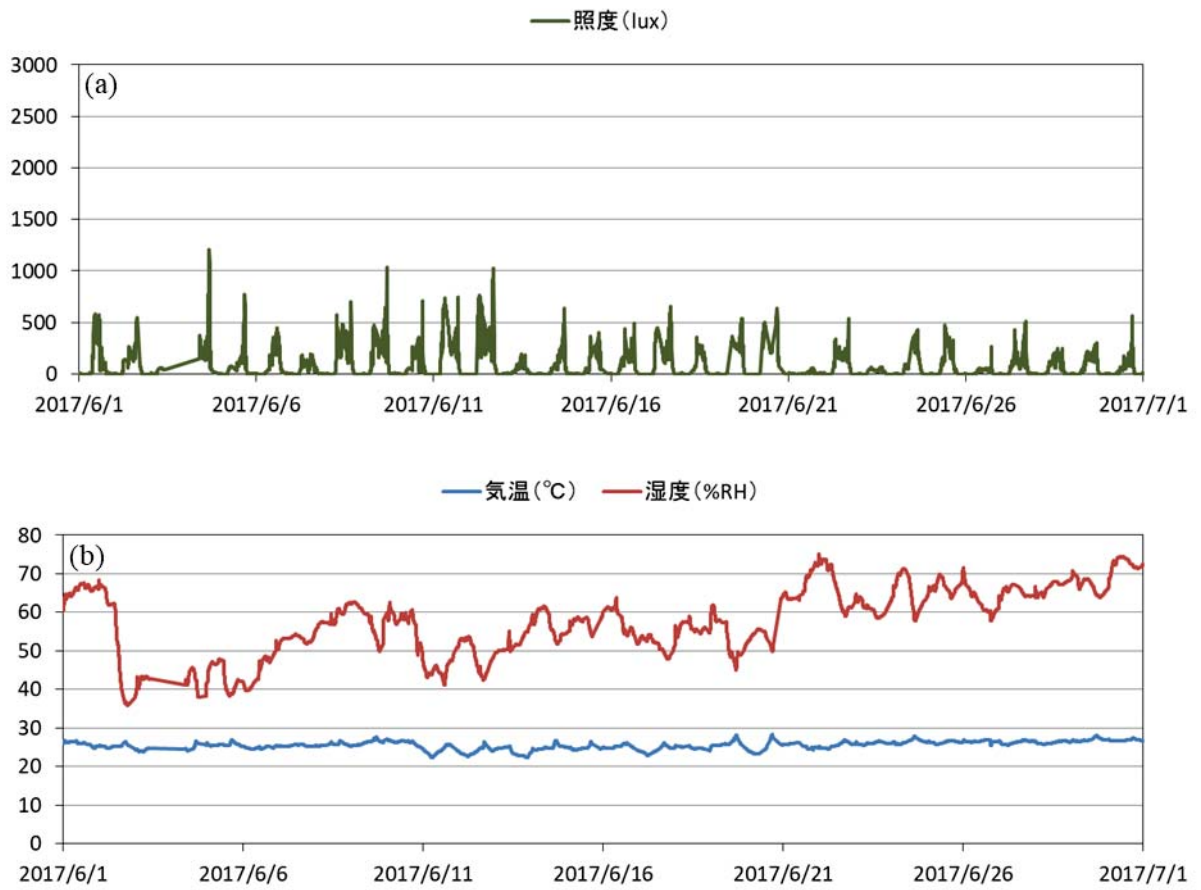


图 1.2.2.5-15 7F2 室、LED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

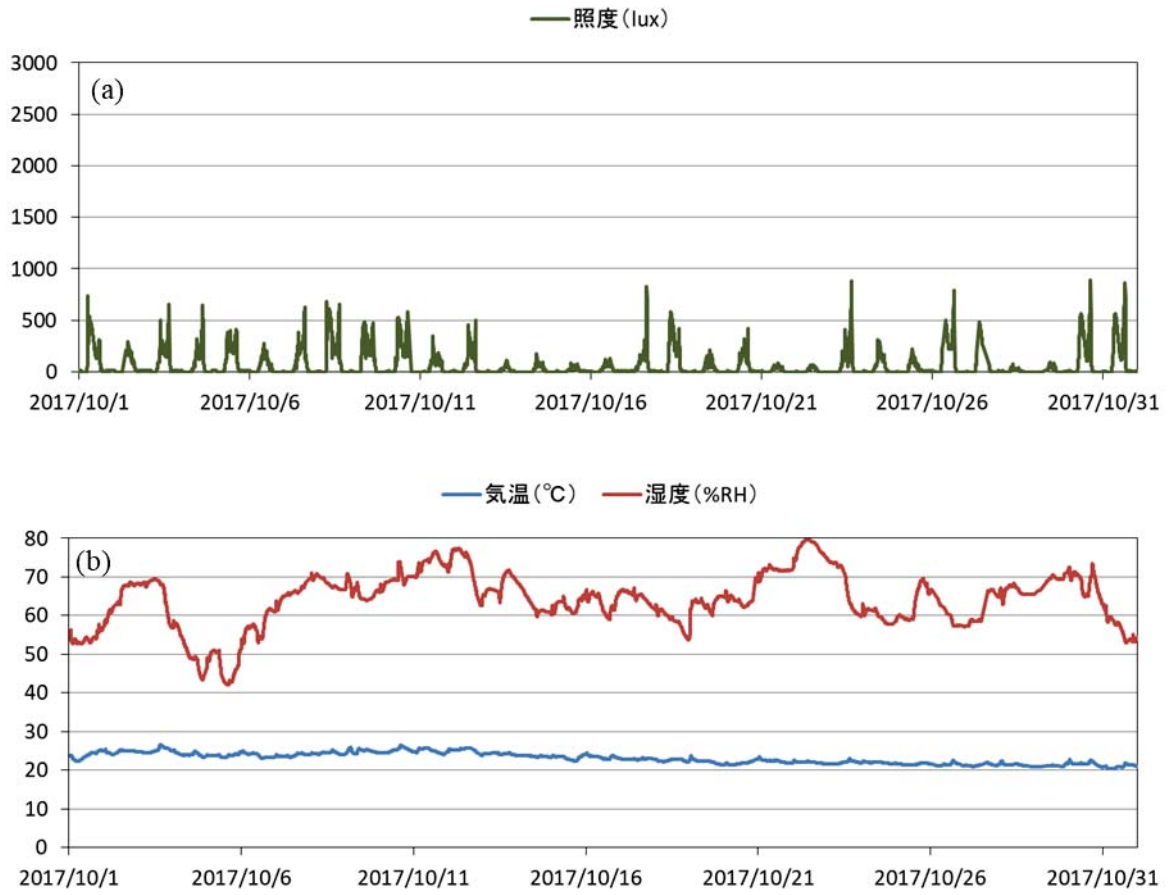


图 1.2.2.5-16 7F2 室、OLED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

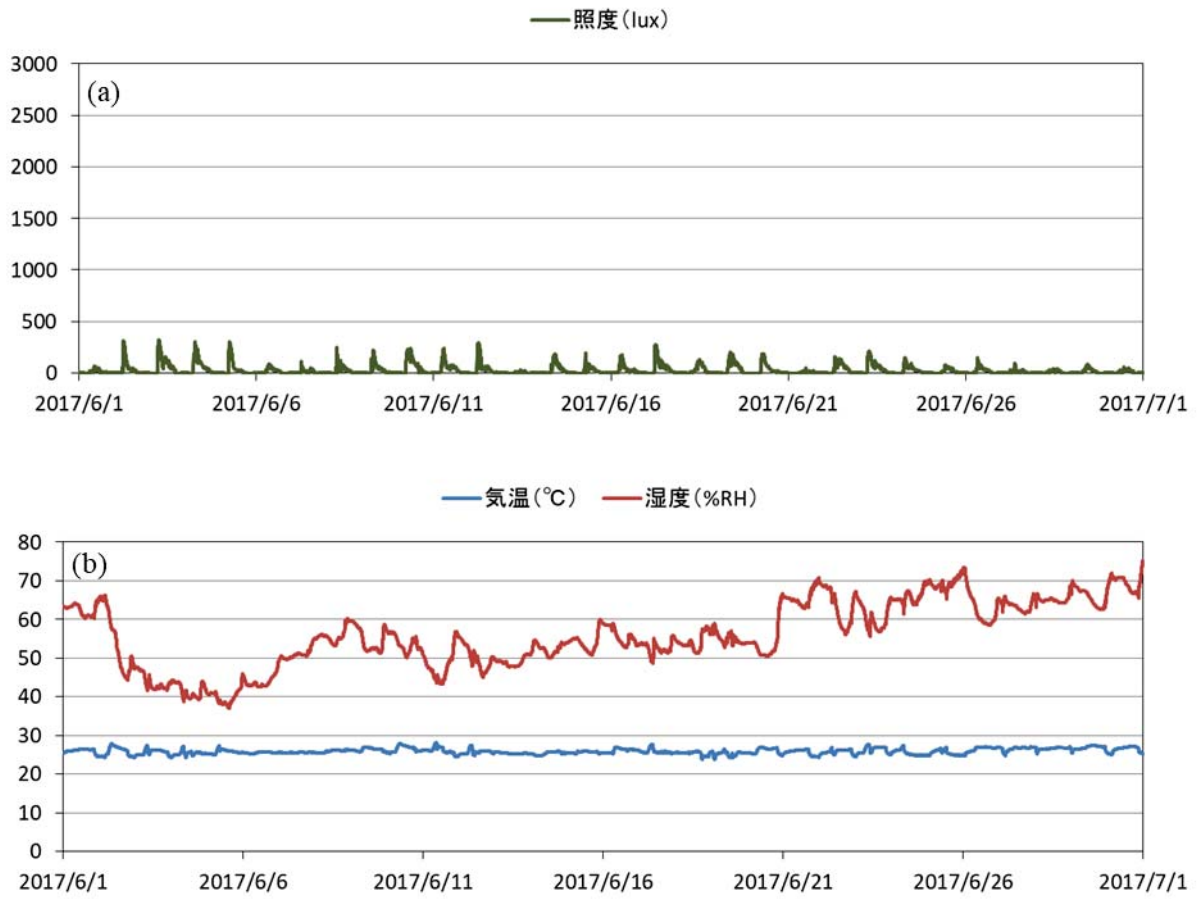


图 1.2.2.5-17 3F1 室、LED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

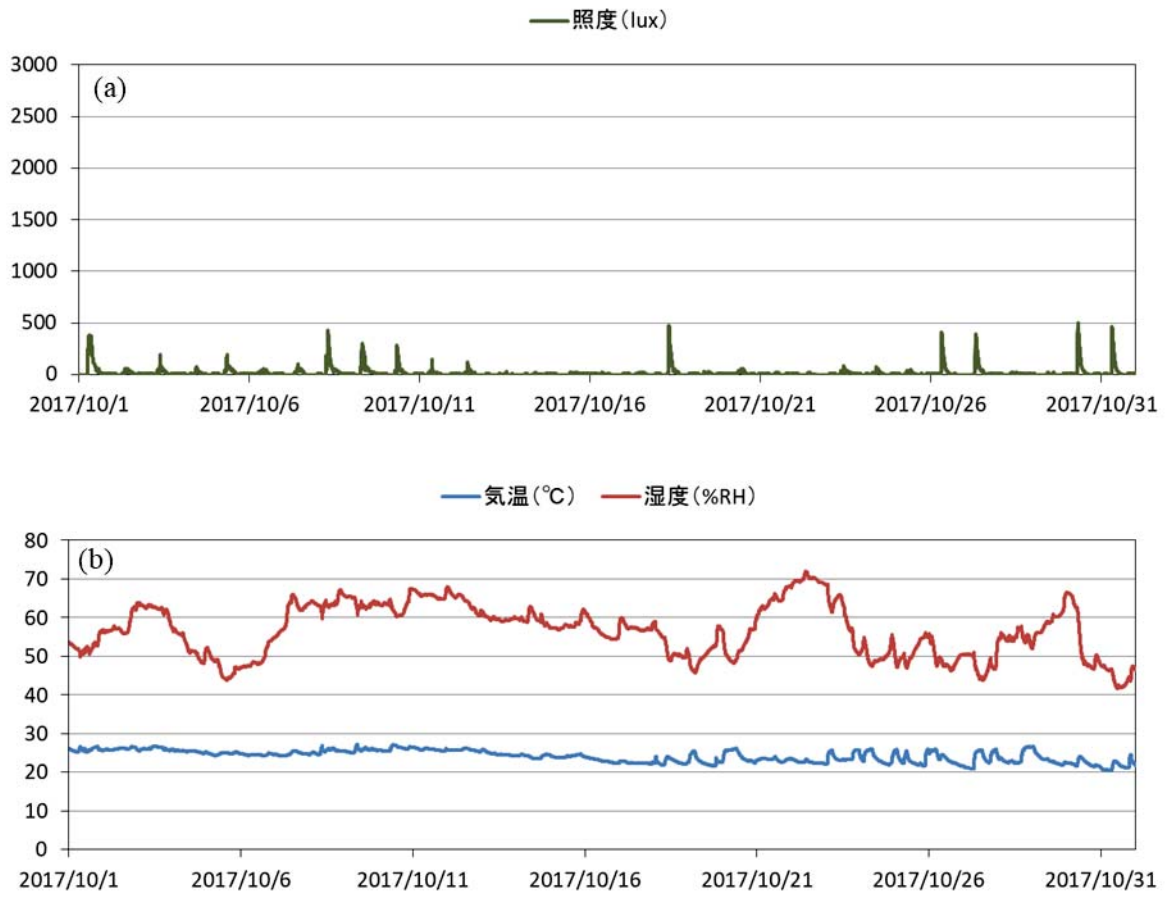


图 1.2.2.5-18 3F1 室、OLED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

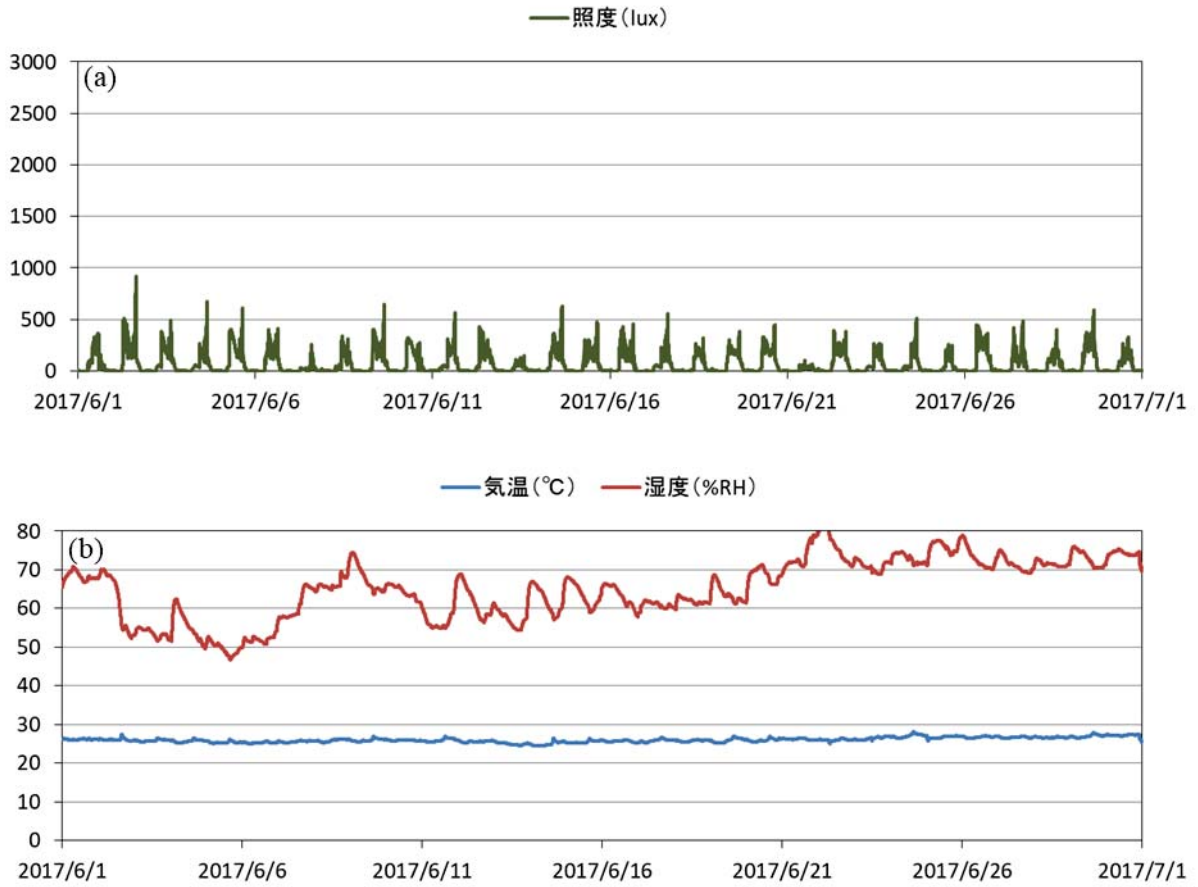


图 1.2.2.5-19 3F2 室、LED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

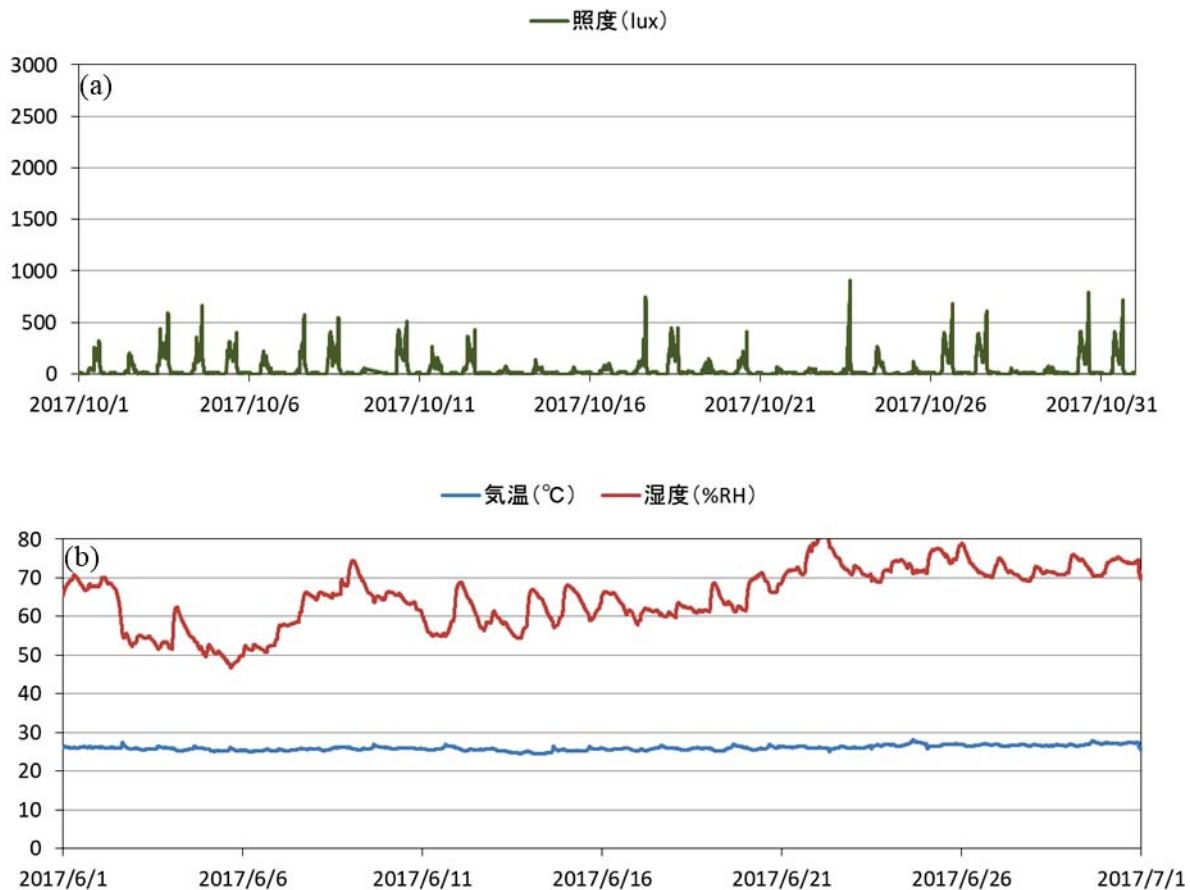


図 1.2.2.5-20 3F2 室、OLED 照明：(a)照度、(b)温度、湿度

居室空間では、室内照明が 10 lux 程度とオフィスとは異なりかなり低いため、外光の依存度が大きい結果となった。

1.2.2.5.5 屋内光スペクトル合致度

屋内光スペクトル合致度は、次のように定義される

$$\text{屋内光スペクトル合致度} = \frac{\int E_{\text{mes}}(\lambda) S_{\text{mes}}(\lambda) d\lambda}{\int E_{\text{ref}}(\lambda) S_{\text{mes}}(\lambda) d\lambda}$$

ここで、 $E_{\text{ref}}(\lambda)$ は基準屋内光の分光放射照度、 $S_{\text{mes}}(\lambda)$ は被測定物の分光感度である。ここで非測定物は P3HT:PCBM 基準セル (P1) とした。

こうして得られた結果を表に示す。

光源	屋内光スペクトル合致度	クラス
オフィス LED	1.02	A
マンション LED	0.92	B
窓	1.33	— (C 以下)

これから、オフィス LED は標準屋内光（L）に近く、照度計計による照度設定が可能であるが、マンション LED は 8%程の誤差が、窓は 33%もの誤差が生じる為、補正が必要である。

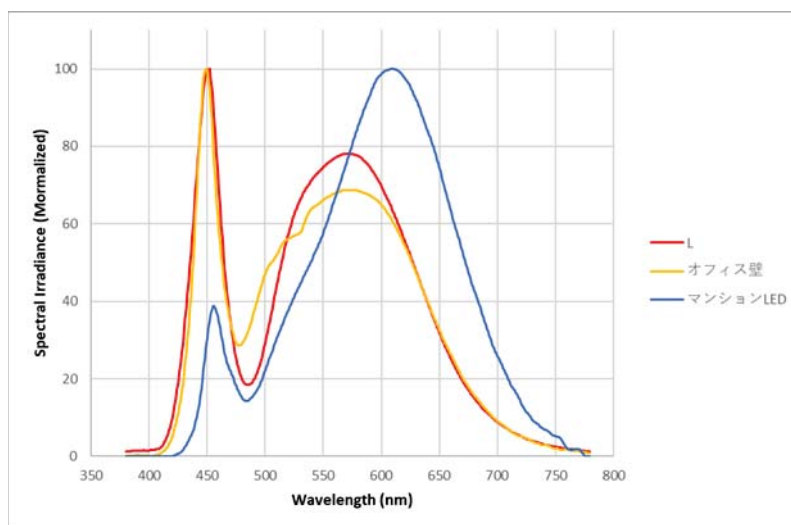


図 1.2.2.5-21 LED 照明のスペクトルの標準屋内光（L）との比較

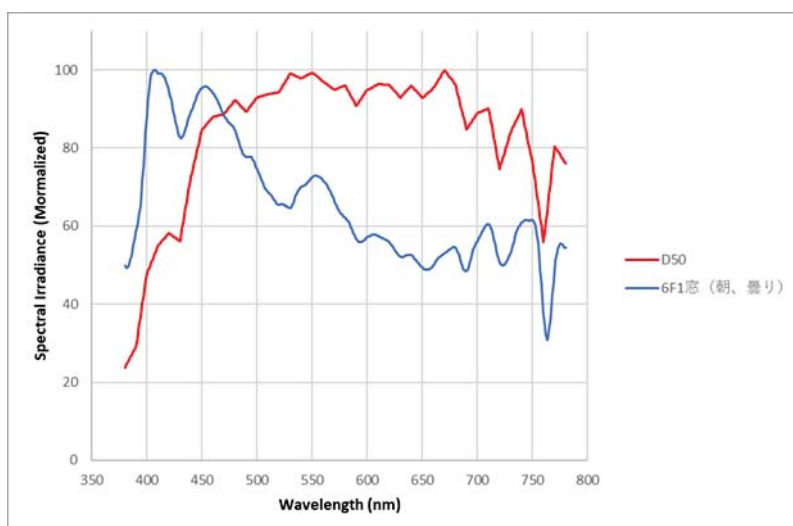


図 1.2.2.5-22 窓における太陽光スペクトルの標準屋内光（D50）との比較

1.2.2.5.5 センサ消費電力

現在、様々な情報が社会生活の中で活用されているが、その元となるデータの一部はセンサデバイスからもたらされている。センサデバイスに多種多様な機能があり、屋内環境からも多くの情報をもたらすことが可能である。一方でセンサが情報元として利用されるためには電気信号として出力される必要があり必然的に電力を消費することになる。この電力をエネルギーハーベスティングによって賄うことで、自立的な機能を有しかつ設置条件に自由度が増した構成が可能となる。

センサデバイスから出力されるデータは、検出・信号処理・通信といったプロセスを通してデータ化されることになる。近年多くのセンサが IC チップ化されており、検出からデータ変換までの一連のパッケージとなっている。

センサデバイスの測定対象や特徴をまとめたものを表 1.2.2.5-1 に示す。測定する項目によってセンサの消費電力は様々であるが、測定時と待機時の消費電力は大きくこのなっており、どのような頻度で計測するかが、パッケージ全体での消費電力を大きく左右する。

表 1.2.2.5-1 生活環境で用いられるセンサデバイスの分類

測定項目	センサ名称	測定対象	測定レンジ	消費電力 (測定時)
熱・温度・湿度	温度センサ 湿度センサ	周辺の温湿度や物体の温度を測定する	温度 -40~125℃ 湿度 0~100%RH	1~1.5mW
圧力・重量・ひずみ	圧力センサ 圧電素子	周辺の気圧や物体から加わる力を測定	0~1000kPa 0~20N	0.1~15mW
モノの有無、形状、位置	イメージセンサ	物体の形状や動きなどを記録する	640×480 ドット	50~400mW
速度、加速度、回転数	加速度センサ ジャイロセンサ	物体の動き（向きや速さ）を検知する。	±1g~±10g 120~300°/S	~75mA
音声、超音波、振動	マイクロフォン 超音波センサ	騒音など 障害物との距離測定	135dB (最大音圧レベル)	30mW (超音波センサ)
光（可視光、赤外線、紫外線など）	照度センサ 赤外線センサ	周辺の明るさや、存在の有無を検知する	0~数万 Lx	0.5mW (赤外線センサ)
電磁気（磁界、電流、電圧など）	磁気センサ	方角の測定、物体の表裏や回転の検出	±2mT~±7mT	0.1~10mW
匂い、ガス	CO2 センサ VOC センサ	室内の雰囲気測定する。	300~5000ppm (CO2 センサ)	120mW

(※)

無線伝送方式

ここでは近距離通信を想定した、無線通信方式の比較を行う。センサからのデータ量はパソコンや携帯電話で行うより少なく済む場合が多く、より少電力な通信方法を活用できると考えられる。近距離を想定した無線通信方式のデータ転送レートと通信距離の関係を図 1.2.2.5-1 に、また各通信方式の特徴を表 1.2.2.5-2 に示す。

一般的に、通信時のデータ転送レートが大きくなるほど消費電力が大きくなる傾向があるが、最近では通信を行わない時間（スリープ時）における消費電力を小さくする、スリープ状態からの復帰時間を短くするなどの工夫がなされている。

エナジーハーベスティングデバイスとして適した通信方式としては、Bluetooth や ZigBee、EnOcean などの方式が考えられるが、スマートフォンなど他機器との互換性やデータ転送レート、消費電力を考慮しつつ、用途によって使い分けるのが適当である。

1) Bluetooth

既製品の Bluetooth 機器を流用が可能で、ハードウェア開発に要する工数やコストを大幅にカットすることが可能。通信距離の長さや干渉への強さは、より正確なデータ通信が必要とされる医療機器や各種センサ情報の無線通信に向いており、Bluetooth の周波数ホッピング方式は周囲の無線機器へ与える影響も小さくなることから、各種無線機器が混在するような環境でのデータ通信に優位性がある。

2) ZigBee

スリープ時の待機電力が小さく、復帰時間も非常に短いことから、ある一定間隔を空けてデータ送信を行うような無線システムに適している。また、最大 65,536 台同時接続が可能であるため、複数のセンサ情報を同時に収集するようなシステムには効果を発揮する。

3) EnOcean

ノードからゲートウェイへの片方向通信を基本し、非送信時の消費電力を極限まで抑制している。（双方向通信も可能であるが、その場合消費電力が大きくなる） 最小限の情報量を送信するようプロトコルが作られており、データ送信量は小さいが、電源不要、配線不要、メンテナンス不要を特徴とする通信技術。

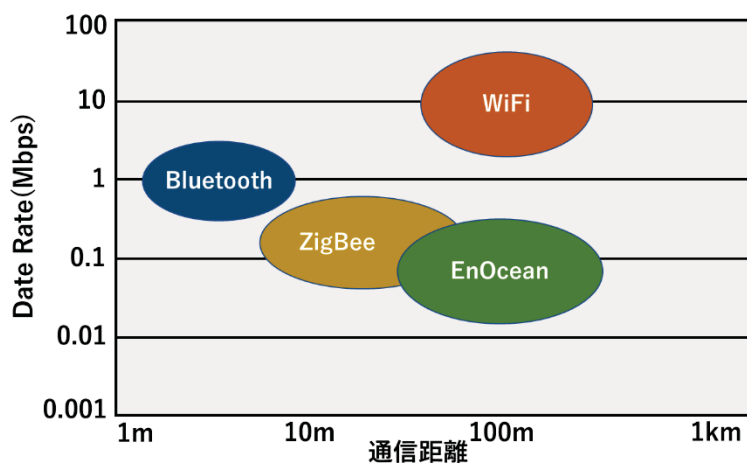


図 1.2.2.5-1 近距離無線通信方式の通信

表 1.2.2.5-2 近距離無線通信方式の特徴

種類	ZigBee	Bluetooth(L E)	無線 LAN	電子タグ	EnOcean
規格	IEEE802.15.4	IEEE802.15.1	IEEE802.11b/a/ g	ISO/IEC1569 3 ISO/IEC1800 0	ISO/IEC 14543.3.1x
周波数	2.4GHz	2.4GHz	2.4GHz 5GHz	135kHz 13.56MHz 2.4GHz	315~928MHz (日本 928MHz)
到達距離	10~75m 程度	10~100m 程度	100~300m	密着~数 m	数十~200m
伝達速度	250kbps	1Mbps (LE) ~24Mbps	11Mbps 54Mbps	—	125kbps
消費電力	60mW 以下	120mW 以下	3W 程度	なし	20~30mA(※)
上段:送信 時 下段:待機 時	1.3μA(※)	10μW 程度	—	—	100nA(※)
小型・軽量	小型・軽量	小型・軽量	小型	超小型	小型・軽量
復帰時間	数十 μs	1~2 秒	—	—	—
接続数	最大 65536	最大 7	最大 32	—	複数
利点	消費電力が低い	スマホとの互換性が高い	普及した規格 転送レート高い	送信元での電力使用がない	消費電力が低い
欠点	他機器互換性	やや消費電力が大きい	消費電力大きい	受信機を近傍に設置する必要	他機器互換性 片方向通信

出展（一部加筆あり）：<http://iot-jp.com/iotssummary/iottech/wirelessstandard/.html>

<http://www.soumu.go.jp/soutsu/hokuriku/img/resarch/children/houkokusho/section2.pdf>

http://micro.rohm.com/jp/techweb_iot/knowledge/iot04/s-iot04/01-s-iot04/1563

(※) 代表的なモジュールでの消費電流を記載

1.2.2.6 OPV システム設計指針

1.2.2.6.1 背景

「次世代材料評価基盤技術開発／研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」の事業、技術開発項目 1「有機薄膜太陽電池材料評価技術の開発」事業の 2-(2) 実使用環境における新規試験の開発の一環として、OPV を用いてエネルギーハーベストの実試験システム（電子ペーパー）を作成し検討を行った結果から、産業への OPV 利用拡大のために必要な内容として OPV システム設計指針を作成した。

本事業では、次世代化学材料に関し材料メーカーと材料を使用するユーザーが共通して活用できる評価基盤技術を開発することを目的としている。

まだ本格的に市場が立ち上がっていない OPV では、材料メーカーとパネルメーカーの関係だけではなく、エネルギーハーベストとしてセンサ等を組み合わせ構築するシステムメーカーや、壁等に OPV を利用する建材メーカー、警備保障企業のように OPV を用いたシステムを活用するメーカー、最終消費者などとの俯瞰的關係を今の段階から視野に入れることが必要である。

そのため本事業では、材料評価手法に関して材料メーカーとユーザーとの「共通のものさし」として、素子作製のための評価基準書・実務書等を作成しているが、今回システムメーカーをユーザーとした場合の「共通のものさし」に OPV システム設計指針を加えることにした。

また、本事業におけるアドバイザー委員会に於いても、ユーザーに関し議論が行われ、OLED のケースとは異なり様々なユーザーが存在し、「共通のものさし」の重要性がより認識されている。図 1.2.2.5.1-1 に「共通のものさし」利用イメージを示す。

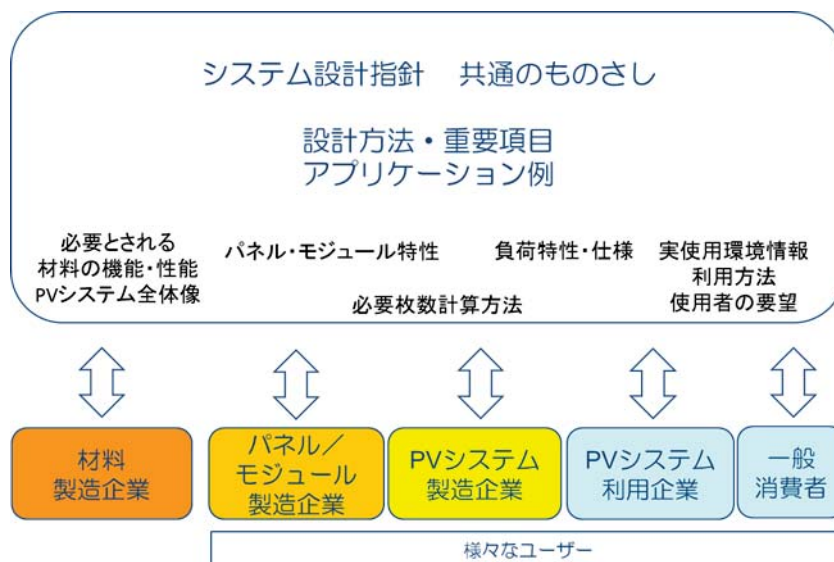


図 1.2.2.6.1-1 「共通のものさし」利用イメージ

1.2.2.6.2 本指針作成のねらい

OPV は、従来系統連携による大規模発電や家庭用発電アプリケーションを主とした Si 系太陽電池のとは異なり、様々なアプリケーションが考えられており、発電効率最優先とは異なる太陽電池の利用方法が必要となる。

このような多種多彩な用途に容易に対応できるよう、系統連系と対極をなすエネルギーハーベストシステムを例としてシステム設計に関し指針を作成した。

他の用途としてはこれらの間のシステムとなるので、本設計指針を参考にすることで、システム設計時間の短縮が期待できる。

1.2.2.6.3 OPV の特徴 【特徴】

OPV は従来の Si 系の太陽電池とは異なり着色可能・折り曲げ可能・軽量・コンパクトなどの特徴がある。使用している材料も多種多彩で、そのため、“波長選が択可能”、“角度依存性が少ない”などの技術的特徴を有し、有機 EL と近い構造を有することで、塗布成膜等同じような製造プロセスを使用することができ低価格化が可能である。

図 2.2.5.3-1 に OPV の特徴およびサンプルの写真を示す。

波長選択が可能という事は様々な吸収特性を有する OPV があり、それに合わせたシステム設計が必要であるという事を意味している。

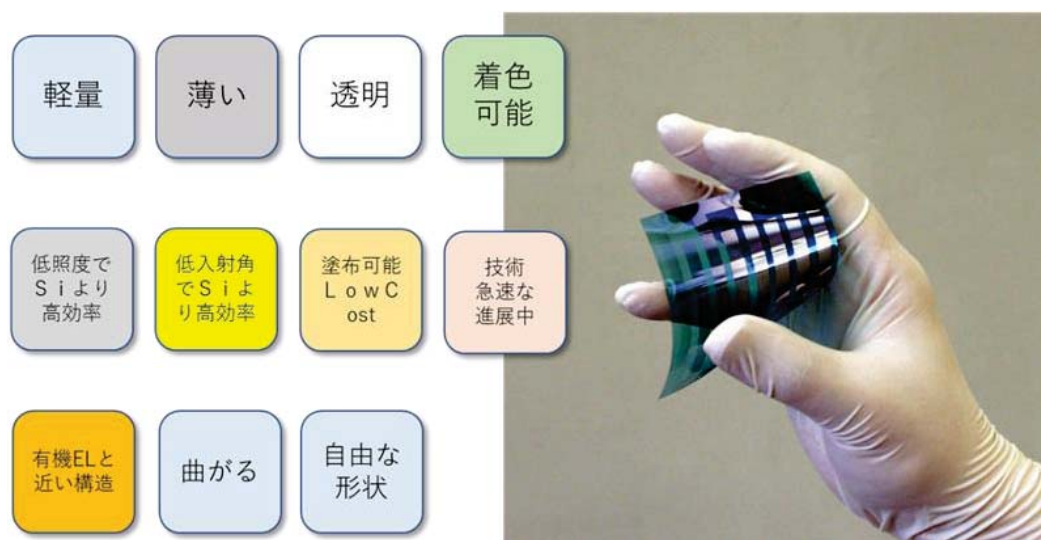


図 1.2.2.6.3-1 OPV の特徴およびサンプルの写真

以上のような特徴を備えているため、アプリケーションも多種多彩であり様々な用途が検討されている。図 1.2.2.6.3-1 に OPV の特徴およびサンプルの写真、図 1.2.2.6.3-2 に OPV のアプリケーションを示す。

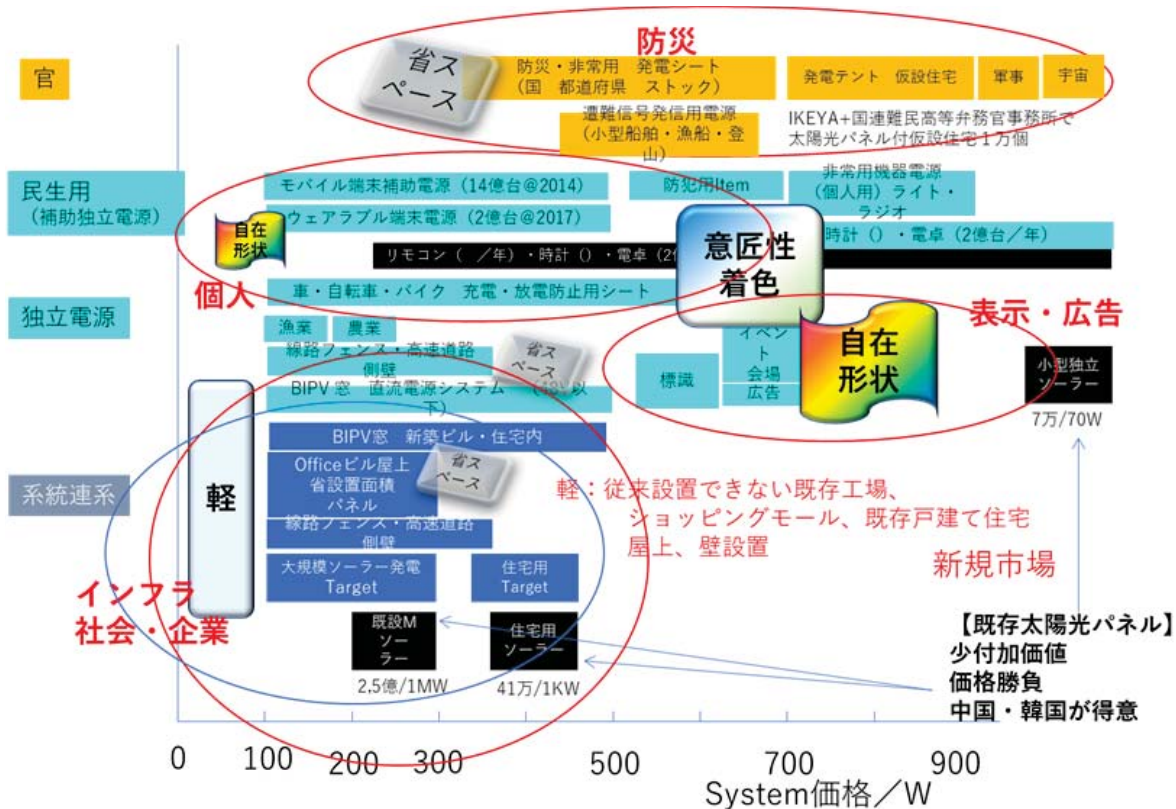


図 1.2.2.6.3-2 OPV のアプリケーション

アプリケーションを用途から見ると系統連系、独立電源、民生用、官（国、地方自治体）というカテゴリーに分けることができる。

系統連系では、様々な規制により従来の太陽電池パネルでは設置できない場所が多々あり、そこへのアプリケーションが考えられる。

独立電源では、漁業、農業、BIPV、道路、ネットワーク電源などの社会インフラが考えられる。これらは負荷の状態を考慮せず、発電能力（効率）を主としてシステム設計が可能である。

民生用ではエネルギーハーベスト用、モバイル端末、IoT 機器用、防犯用など挙げられるが、これらは負荷の状態によって消費電流が変わり、それに合わせた電力供給が必要になる。

官（国、地方自治体）向けのアプリケーションとしては、平時は収納しておき、大規模災害時にすぐ取り出して発電できる発電システムや、遭難などの緊急時に対応できる機器用に重さや体積など負担にならない発電システムなどの用途がある。以上でわかるとおりアプリケーションにより求める OPV への要件が異なり、システム設計的に見た場合、系統電源接続など負荷が特定されていないものと、特定されているものでは大きく設計方針が異なる。

すなわち、系統電源など負荷が特定されていないものは、太陽電池の効率を重視することができるが、負荷条件が特定されているものはそれに合わせた電力供給が必要となる。アプリケーションの差による主な要件の一覧表を表 1.2.2.6.3-1 に示す。

	系統電源(従来のSiアプリ)	独立電源(OPVアプリ)
光源	太陽	多種多様
設置方法	ほぼFix	多種多様
デザイン性	ある程度あればよい	厳しい場合あり
設計ポイント1	最大発電効率	負荷利用状況
電力需給主導権	供給側	需要側

表 1.2.2.6.3-1 系統連系と独立電源の要件の違い

1.2.2.6.4 OPV と従来の Si 系のアプリケーションによる各種要件の違い

OPV と従来の Si 系（系統連系）のアプリケーションの最大の違いは、最優先要件の違いにある。

OPV の場合（エネルギーハーベストを例にとると）CPU などを組み込んだ負荷回路がありプログラムに沿った動作を行うが、その動作を行うに必要な十分な電力供給が求められている。すなわち最大電力消費の時に必要な電力供給を行わなければならない、負荷状態に追従した電力供給する設計が必要である。

一方 Si 系（系統連系）では、太陽電池の最大効率における発電が求められており、最大効率になるよう、電力供給がされる設計がなされている。

さらに OPV（エネルギーハーベスト）の場合、使用環境で光源が異なり、かつ時間で主な光源が変化する場合がある。たとえば窓際に設置された OPV を用いた各種センサ機器などにおいては、昼は太陽光が主であり、夜は室内光が主となる。OPV の種類によっては波長依存性があるので、留意する必要がある。

また室内や建物の外壁、車のボディやボンネット、ルーフなどでは意匠性が強く求められる。フルカラーが必要な場合可視光帯域は使えない為、発電は近赤外光を使用することとなり、従来の OPV と全く異なる波長を利用することとなる。

1.2.2.6.5 検討対象設計要件

検討対象設計要件を次にあげる。

これらはイメージとしては、ビル建設時の地盤などを確認したうえで設計を行う地質調査にあたる。

1.2.2.6.5.1 環境条件

(1) 光源

OPV の光源として考えられるものは、太陽光のほかに電球、蛍光灯、LED、OLED などがある。それぞれスペクトラムが異なり、OPV の種類により分光感度が異なり、発電量が変わるため、あらかじめ確認し、どの種類の OPV が適しているかをまず把握する必要がある。

(2) 設置環境

エネルギーハーベストなどで用いるときは設置場所に気を付けなければならない。室内であれば窓際に設置した場合、日中は太陽光、夜は蛍光灯などで、スペクトラムが異なりかつ時間で照度も異なる。また季節要因として日の差し込む角度や時間、庭の植木の葉などによる影など考慮すべき点が多い。

(3) 温度・湿度

多くの太陽電池は温度依存性を有するため、使用する環境の温度および、保存温度などの情報が必要である。もっとも条件の悪い温度の時の発電量で設計を行う。

湿度に関しては85－85試験などをクリアしているので考慮する必要はない。あえて挙げるとすると結露時の対応位である。

1.2.2.6.5.2 負荷・電力供給条件

エネルギーハーベストなどで使用する場合、負荷に合わせて電力供給が求められる。従って負荷の電流変動を時系列的に把握することが基本となる。

システム仕様によるが、パワーオン後5秒で定常動作が求められる時、所定の明るさになって10秒後に定常動作がもとめられる時、消灯後10分はシャットダウン動作を行う時など、消費電流には考慮が必要である。

横軸時間、縦軸消費電流のチャートがあると設計が容易である。

1.2.2.6.5.3 デザイン

室内や屋外での使用においては高意匠性が求められる。

それぞれに合った吸収波長をもつ OPV を選択する必要がある。

例えばビニールハウスには赤外線が発電し、可視光は透過する OPV を使用する。透明な太陽電池として、窓などにも使用できる。

また所定の色を反射するシートの下に配置すると自由自在に色を配色が可能である。

1.2.2.6.5.4 その他

性能、機能、コスト、サイズ、デザイン等の優先順位を決めておく必要がある。それによりどのような部品を使用できるか、使用しなければならないかを決定する。

1.2.2.6.6 システム設計の手順

OPV でのエネルギーハーベストでの利用においては、低コスト、省エネかつ負荷消費電力に対して必要十分な供給が求められるので、どのような負荷変化か、温度、光源などどんな環境で使用されるかなど、はじめに全体像を把握することが重要になる。その際に各種設計要件をリストアップしておくとは効率的である。

全体像を把握後順次個々のパーツの仕様検討および設計を行う。

即ち、まずは負荷仕様を確認し、どのような条件で、時系列でいつどのような電力消費がされるかを確認し、それに合わせ安定化電源を設計し、必要な最大電流を確認する。

最大電流が確認後、あらかじめ全体の絵姿から照度や温度などの条件から太陽電池の仕様を確認し、枚数を決める。その後試作し、実環境で実験を行う。

システム設計の手順フローを図 1.2.2.6.6-1 に示す。

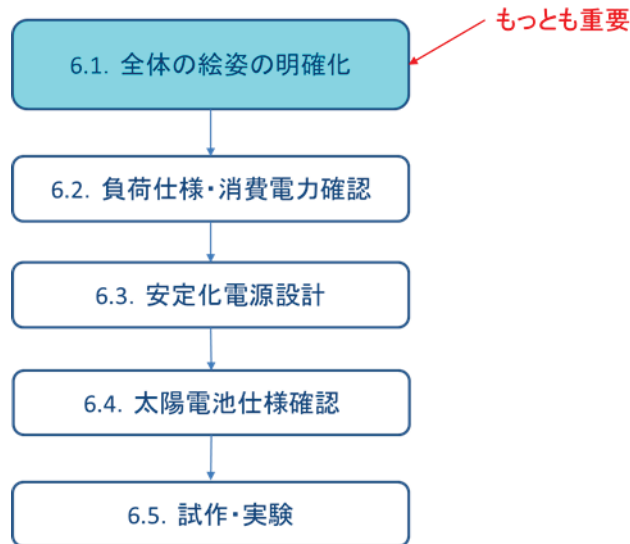


図 1.2.2.6.6-1 システム設計の手順 フロー図

上記の内容を踏まえ、システム設計の手順を順に説明する。

1.2.2.6.6.1 全体の絵姿の明確化

エネルギーハーベスト等に用いる電源に対しては、ローコストで消費電流を少なくし、かつ、負荷の状態に追従した電力供給を求められる。何を優先とするかで、システムが大きく変わるので、全体の絵姿の明確化は非常に重要なものになる。

簡易的なものでも、あるのとないのでは結果に大きな差が出る。

簡易版イメージ例 を図 2.2.6.6.1-1 に示す。

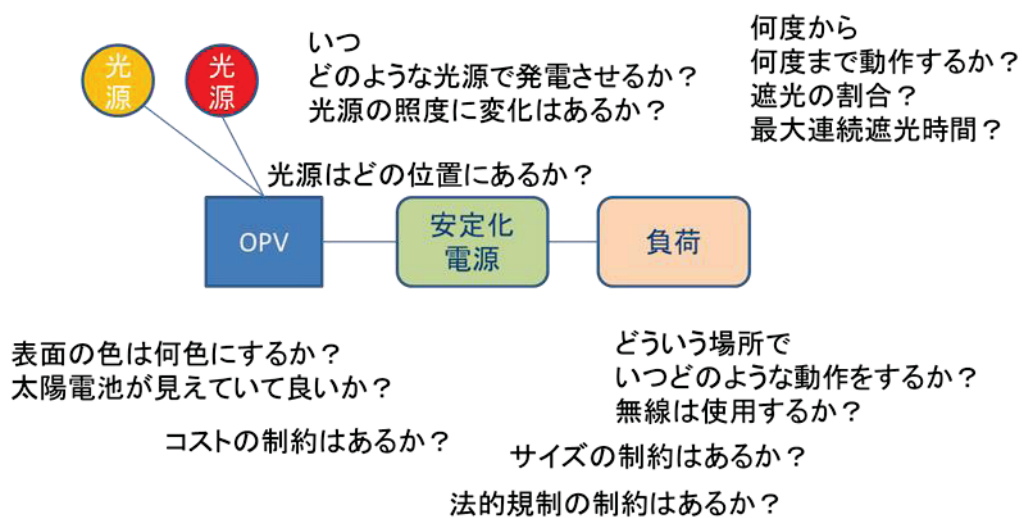


図 1.2.2.6.6.1-1 全体像の絵姿のイメージ例 (簡易版)

要件を一堂にプロットし、どのようなシステムかを、明示することが漏れの無いシステム設計に有効である。図 1.2.2.6.6.1-1 の例は簡易版であるが、記載内容は多ければ多いほど良い。

全体像を把握したら次のステップに移る。システムを外のメーカーに出す場合においてもこのような全体像を仕様書に添付することは意図が伝わるので重要である。

1.2.2.6.6.2 負荷仕様・消費電力の明確化

負荷仕様として必要な項目をリストアップする。

例を以下に示す

- ・動作電圧 $V_a \pm V_1$
- ・動作時間 蛍光灯がついて 10 分以内に所定の動作すること。
消灯後 10 分間は動作する事。
午後 11 時にデータをメモリに転送し、動作停止。
- ・動作温度：-10℃から 40℃
- ・停止期間：最長 1 か月
- ・動作電流：Min ○○mA、Max△△mA、Ave.□□mA
- ・時系列動作電流：Timing Chart 図 1.2.2.6.6.2-1 にタイミングチャートサンプルを示す。
- ・マイコン初期化時等非定常時の Max 電流

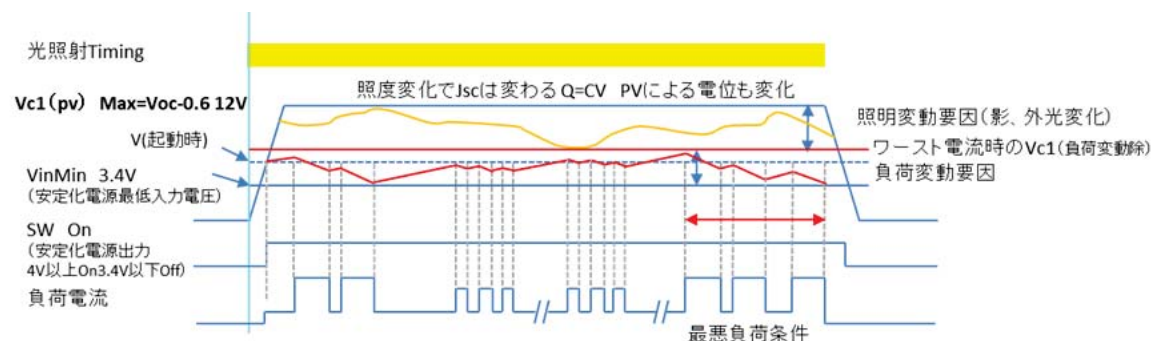


図 1.2.2.6.6.2-1 タイミングチャートサンプル

1.2.2.6.6.3 安定化電源設計

1.2.2.6.6.3.1 安定化電源の種類

OPV の用途から、サイズ優先、コスト優先、効率優先、省ノイズ優先などの要素がある。

エネルギーハーベストの場合、低諸費電力という特徴に加え、サイズとコストの制約が大きいケースが多い。

安定化電源の種類として、シリーズ電源とスイッチング電源がある。

シリーズ電源は原理的にノイズの発生はなく、微弱電流を扱うシステムによく使われる。一方スイッチング電源は電源自体のノイズは大きいですが、安定化効率は高い。

回路としては①ディスクリート回路、②3端子レギュレーターIC、③専用システムLSIによる回路がある。

太陽光発電などではMPPT (Maximum Power Point Tracking) という技術があるが、エネルギーハーベスト用としてLSIに組み入れられているものも存在する。

小電流で価格的に安いのはディスクリートタイプであり、小電流でサイズの小さいものは3端子レギュレーターIC、サイズおよび価格が最も高いものは専用システムによるLSIであり、目的に応じてこれらから選択する。

MPPTは大電力発電で発電効率最大で発電するのが目的であるので、小電力でしかも負荷側に電力を合わせなければならない場合、採用に当たっては効果を十分に吟味する必要がある。

室内に用いるエネルギーハーベスト向けにはサイズの3端子レギュレーターか、チップ部品によるディスクリートが適当である。
既存専用LSIはいろいろなことができるように外付け部品が多くなり、基板面積が多くなる傾向がある。

既に作成してあるタイミングチャートを参考に負荷(消費)電流分布を確認する。
いつ最大の電流がどれくらいの時間流れるか最大電流の確認を行う。

最大電流の後、定常状態の電流がどれくらい流れて、その期間および次に大きな電流が流れる時はどれくらい流れるかを確認し蓄電容量の設定を行う。(通常モード動作時)

消灯後の負荷起動はどれくらい必要か(10分、1時間、朝まで等)検討し、前記通常モードに加え別のモードの時を考慮した蓄電容量の設定を行う。

最大消費電流と照明がある時及びない時の時間と消費電流の関係を把握することで、コンデンサの容量の計算が可能になる。

1.2.2.6.6.4 太陽電池仕様確認

デザインや設置条件および消費電力の状態が把握されると、必要な太陽光パネルの種類と枚数が決定できる。

デザインや光源の種類でOPVの種類を決定し、平均照度と発電量と平均消費電力の関係、ピーク消費電力とmini発電量の関係から使用するOPVのデータシートを参考に必要とするパネルの枚数を決めることができる。

なお一般的に安全係数(システムによるが1.5程度)をかけるので、例えばパネルの枚数が2枚となった場合、安全係数1.5程度をかけて3枚使用する。

特にエネルギーハーベストの場合、需要側の電流が優先なので、発電側はある程度のマージンが求められる

これらの結果仕様を満足するか計算し、良ければ試作を行う。

1.2.2.6.6.5 試作・実験

プロトタイプを作成し、温度特性など含めて実験したのち、PP用基板作成する。

プロトタイプでは手直しができるよう、部品の大きさなど配慮したものを使用する。実際のサイズに基づいた回路を用いるPP以降において、メーカーでは、基板はCADで作成し、ボタン一つで、部品マウントまでされて納入される。チップ部品など多用しているので手直しは困難である。

実験では基本動作、温度試験結果の確認、チェックリストを満足しているかの確認およびFailsafe機能の確認を行い試作の検証とする。

軽微な問題は部分改良で対処し、大きな問題は仕様変更まで戻って対応する。

1.2.2.6.7 例

例としてエネルギーハーベスト用の小型センサシステムを構築する。

1.2.2.6.7.1 全体の絵姿と総合確認

全体の絵姿をイメージし総合確認を行い、チェックリストを作成する

イメージ図を図1.2.2.6.7.1-1に示す。

負荷としてマイクロコンピュータを使用しセンサで検出したデータを朝から夜まで一定時間置きにコンピュータに送信するシステムで、電源としてOPVを使用する。所定の照度になってから動作することとする。(夜間はOff)

センサは所定の照度になってから約1分後電源が安定してから動作を開始する。

所定の照度以下になってから1分以内に負荷システムのシャットダウン動作を行う。(1分以内は電源の安定供給が必要)

設置場所はベランダに接するドア上部。従って光源は太陽光と室内照明(電球)

1年中使用。日照は夏と冬があるので、条件の悪い冬で試算。

形状は出来るだけ小型。表面の色はすべてホワイト(赤外光で発電または半透過散乱シート利用、光源の波長分布の確認が必要)。

手の届きにくい所に設置しメンテナンスフリー

電源がOnになってからのシステム初期化およびデータ転送時の無線利用時に電力が多く使用される。

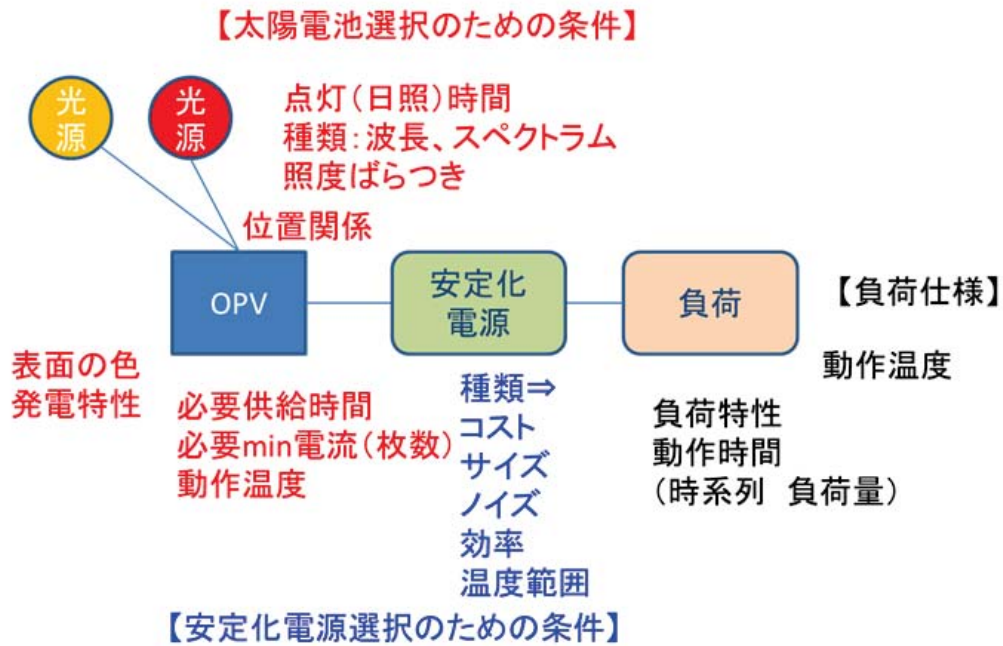


図 1.2.2.6.7.1-1 全体の絵姿と総合確認イメージ図

1.2.2.6.7.2 全体ブロックの構築

エネルギーハーベスト用小型センサシステムという事なので、電源は 3 端子レギュレータ LSI を使用する。例えば JRC の NJM2845/46 シリーズを使用する。ヒートシンクを付ければ標準で 1050mA まで電流が流せるが、データシートを参照し熱設計を行う。サイズは TO-252-3、TO-252-5 共に足を含んで $(6.54 \pm 0.19) \times (9.68 \pm 0.69) \times (2.29 \pm 0.09)$ mm である。

太陽電池からは複数枚使用するときにはダイオードを介して並列接続し、平滑コンデンサを通して安定化電源へ接続する。

安定化電源の出力は入力電圧が低い時は低くでるので、安定的に一定以上の電圧になったのちに供給するように SW を設ける。

負荷回路はデータを無線で送るセンサ回路であるので、メモリー内蔵マイコンと無線回路 LSI (例えば Bluetooth など) とセンサ回路で構成する。

(この部分の設計例は今回除く。)

ブロック図とそれぞれのブロックでのキーワードを示した図を図 1.2.2.6.7.2-1 に示す。



図 1.2.2.6.7.2 全体ブロック図

1.2.2.6.7.3 基本設計

負荷電流の確認を行い作成したタイミングチャートを図 1.2.2.6.7.3-1 に示す。

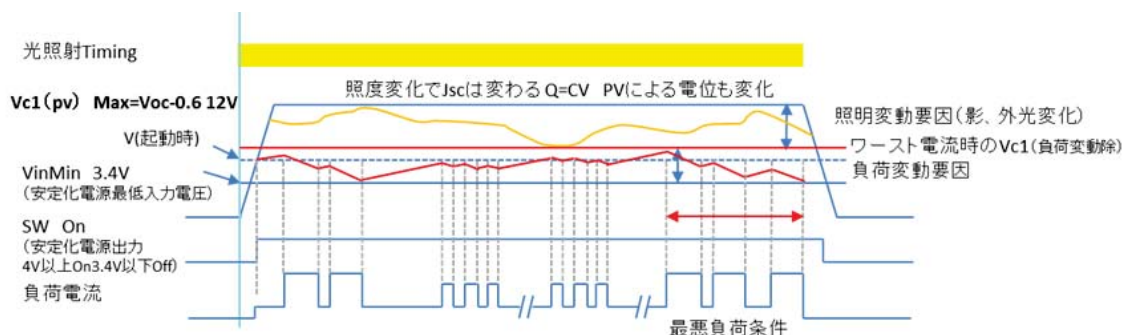


図 1.2.2.6.7.3-1 負荷電流のタイミングチャート

光照射が始まってから終わるまでの時系列電流変化とSWのOn/Offタイミング、各ポイントの電圧変化を示したものである。

安定化電源の入力電圧をVc1とする。Vc1の最大値はVoc-Vfである（Vf：順電圧で電流が流れたときのダイオードによる降下電圧）。

光の照射量を一定とした場合、一定量の光による所定の電流が流れ、コンデンサにリニアに蓄えられ、形状として台形となる。

黄色い線は影や外光の変化による発電量の違いがあった場合のVc1の値（イメージ）。

赤い直線はワーストケースにおけるVc1の設定値。（照度が最小で負荷が最大の場合均衡する値）。

赤の折れ線はSWがオンになってから負荷の変動に対応したVc1の値。

青の直線はその場合のVc1がとりうる最小値。

下から2番目の矩形はSWがOnになっている期間。

一番下の線は負荷電流を示す。

すなわち、負荷電流のパターンから赤の折れ線が決まり、その上にある赤の直線（ワーストケースにおけるVc1の設定値）を決めることができる。

次に環境条件設定で照明の変動要因とワースト負荷条件から、その時の供給電流が決定され、太陽電池の枚数も決めることができる。

動作としては次のようになる。

光が照射されると発電し電流が流れ、C1に電荷がたまりVc1が上昇する。

定電流源なのでリニアに上昇。所定の電圧Va（例えば4V）でSWはOnにし3.4V以下でOffにする。

負荷の電流パターンを記載。発電電流を $i_p(t)$ 、Base負荷電流を $i_c(t)$ 、初期化負荷電流を $i_i(t)$ 、終了処理負荷電流を $i_e(t)$ 、起動時SW Onの時のVc1をVc10とするとCの電圧 $Vc1 = Vc10 + \int (i_p(t) + i_c(t) + i_i(t)) dt / C$ で求まる。

（なお流れ込む電流を+流れ出す電流を-符号をつける）

この時の V_{c1} の最大値が安定化電源の最低動作入力電圧を超える時の i_p を求め最も照射光が少ない時に i_p を満足する太陽電池の枚数を設定する。

1.2.2.6.7.4 ワースト設計

- ・ 使用時間中すべての時間において最も発電量が少ない条件においても安定化電源の入力電圧が所定の電圧（今回は 3.4V）を下回らないようにする。
（最も発電量が少ない条件：温度、光源などの条件）
- ・ 前述の通りまず正面からの光で検討する
各時点における最低発電電流から負荷電流を引いて積分した値を C (F) で割り V_{c1} が所定の電圧を下回らないように太陽電池パネルの枚数を決定する
- ・ 次に斜めからの光の場合を検討
角度依存性を考慮しパネルの枚数を増加。
光源が移動する場合は最低限の電流で計算。
経年劣化がわかっているときは初期劣化後の値から例えば 20%発電量が落ちた各種値を使用
- ・ 許容消費電力（シリーズ電源の場合）
- ・ 安全係数を 1.5 程度に設定する。
なお電気部品のばらつきは当然考慮されるものとする。
必要であればそのキーとなる部品を精度の高いものを使用する。
（例：抵抗値の精度を通常 5%の所を 1%のものにするなど）
なお実使用環境における測定結果などは“1.2.2.5 屋内使用条件の把握”を参照。

1.2.2.6.7 システム設計における仕様項目（太陽電池）

- ・ 透過度
- ・ 表面色
- ・ 各種光源別 I-V 特性。照度依存性
- ・ 角度依存性
- ・ 温度依存性
- ・ 分光感度（代表的な例）
- ・ 各種条件における所定時間後の電流値
- ・ 寸法図
- ・ 重量
- ・ 定格電流、電圧
- ・ 標準試験条件
- ・ 標準使用モデル
屋内使用モデル、屋外光が入る場所での使用モデルなど

1.2.2.6.8 普及のための施策

システム設計側としての問題点は、どの太陽電池を選択すればよいかわからないという事である。

そのためにこの指針を作成したが、この指針に加え環境条件が変更できる太陽電池シミュレーターをユーザーに供給（有償）することで、システム設計が格段に容易になる。また太陽電池メーカーの太陽電池と紐付けされているので、シミュレーションに用いた太陽電池を採用される可能性が高くなる。ユーザーの困り込みの一環として戦略的に使用可能である。

1.2.2.7 その他の新規試験に関する市場展開および技術調査

1.2.2.7.1 Overview

OPV のアプリケーション全体像を図 1.2.2.7.1-1 に示す。

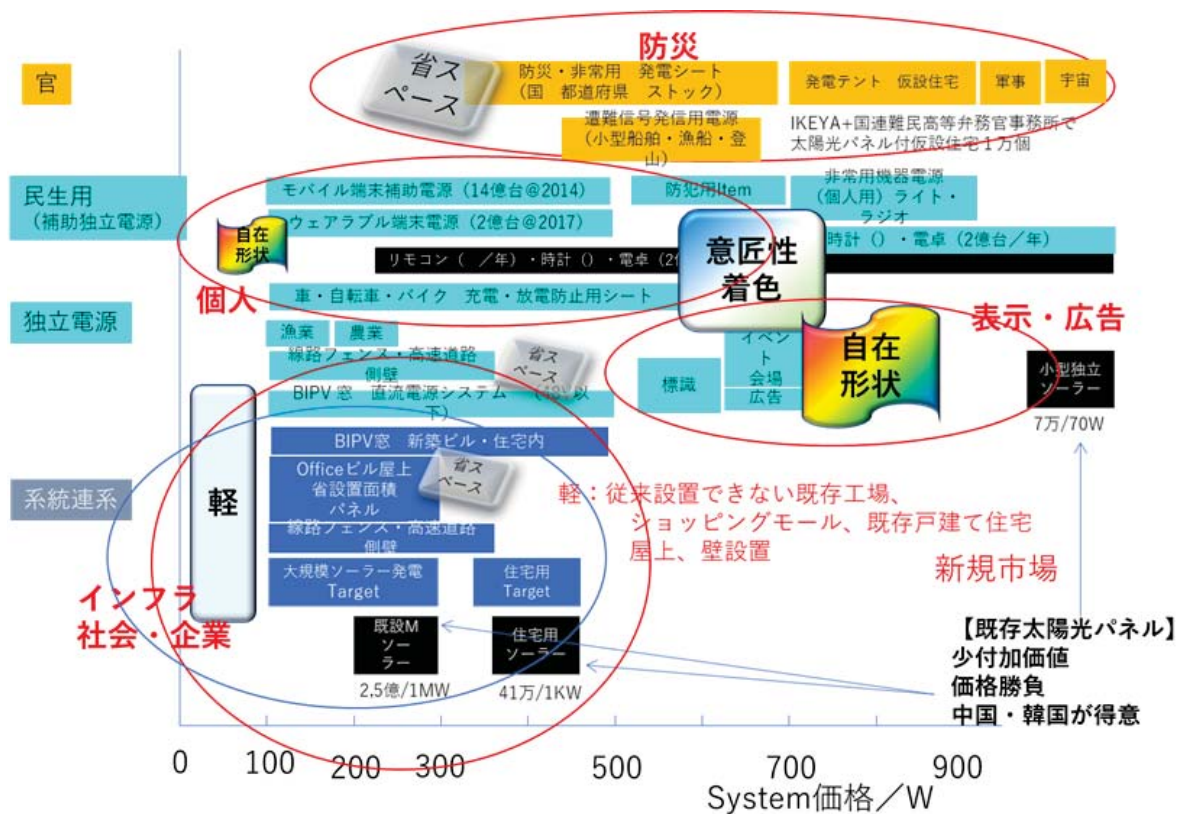


図 1.2.2.7.1-1 OPV のアプリケーション

本事業では農業用途、電子ペーパー広告用とでの実使用環境試験、無線センサーシステム用途での実使用環境試験を行ってきた。

図 1.2.2.7.1-1 に示したそれ以外の大きな市場としては次のものが挙げられる。

- (1) 車載用太陽電池
- (2) 防災用太陽電池 (危機管理サービス)
- (3) BIPV 用太陽電池
- (4) メガソーラー用太陽電池 (PVS)

1.2.2.7.2 車載用太陽電池

車載用太陽光発電システムは、2017年2月にプリウス PHV で駆動用に太陽電池からの電力が用いられ、世の中の EV 化の流れもあり、今後の大きな市場の一番手であることがうかがえる。

ア. 車載用途での要求性能

A. 外観

自動車では、色合いなどの外観はユーザーの購買判断に影響を与える要素であり、考慮する必要がある。

自動車を①ルーフトップ、②サイドパネル（側面、ボンネットを含む）、③後方窓（リア、運転席より後方の側面窓）、④前方窓（フロント、運転席側、助手席側）の部位に分け、部位ごとの要求を表 1.2.2.7.2-1 に整理した。

表 1.2.2.7.2-1 車載太陽電池に対する外観上の要求事項

搭載する部位	色味・透過性	補足
ルーフトップ	外観よりも発電を優先	もっとも影になりにくく、安定して太陽光による電気を得ることができる。
サイドパネル	任意の着色ができること	デザインの自由度が重要。
後方窓	可視光線透過率は低くても良い	カーウィンドウフィルムのように、着色半透明でも良い。
前方窓	可視光線透過率 > 70% であること	道路運送車両法 保安基準 第 29 条 3 項により規定。

④前方窓は、視認性確保のため、可視光線透過率 70%以上という規定があり、太陽電池を搭載することは極めて困難。

②サイドパネルに関しては、レース用ソーラーカーのようにいかにも太陽電池パネルが存在しているように見えることは、一般個人ユーザーには受け入れられにくい。また、複数のカラーバリエーションをそろえられるように、自由に色を調整できることが好まれる。例えば、スイス Centre Suisse d'Electronique et de Microtechnique SA (CSEM) で開発された太陽電池に見えない“白色太陽電池パネル” [1]のように光学フィルム技術と組み合わせることで、可視光は反射し、近赤外光を発電に利用する太陽電池パネルは、ユーザーや自動車メーカーのニーズに応えうると考えられる。

B. 曲面への対応・重量

燃費改善や走行安定性向上のため、自動車は複雑な曲面形状をしており、平板上の太陽電池パネルを搭載するのは困難である。プリウス PHV では結晶シリコン太陽電池がルーフトップに搭載されているが、より形状が複雑なサイドパネルには硬く割れやすい結晶シリコン太陽電池を搭載するのは困難であり、フィルム基板上に形成できる化合物薄膜太陽電池や有機薄膜太陽電池が適していると考えられる。

C. 発電能力

国土交通省平成 17 年度交通センサスによると、自家用乗用車の一日当たりの平均走行距離は、20 km/日以下が全体の 5 割を占めており、近距離通勤に利用している場合

が多い。プリウス PHV では発電容量 180W の太陽電池を搭載し、一日当たり平均 2.9km、最大で 6.1km 走行できるとしている[2,3]。発電容量が 1kW に向上した場合、一日当たり平均 16km、最大 34km 走行できる電力が得られる。車体の軽量化などが進み、電費が改善すると自家用乗用車ユーザーの半数以上が太陽光発電だけで走行できると考えられる。

A.外観と B.の要求を踏まえて、現在考えられる①～④の部位ごとに有望な太陽電池の種類と発電容量 1kW の条件を満たす変換効率目標値を表 1.2.2.7.2-2 にまとめた。各部位での目標変換効率とプリウス PHV から見積もった太陽電池の搭載可能面積、一日の日射量変化 (NEDO 日射量データベース[4]の 3 月 27 日平均年のデータ) を元に計算した一日の発電量推移を図 1.2.2.7.2-1 に示す。なお、試算では搭載した部分に日光が当たった場合に得られる電力をそのまま合計しており、充電制御などにかかるロスは考慮していない。搭載部位ごとの 1 日あたりの発電量の比率は、ルーフトップ:サイドパネル:後方窓=49:41:10 であった。サイドパネルについては太陽に対する向きにより発電する領域と比較的発電しない領域に常に分かれるため適切な充電制御が必要となるが、発電効率がルーフトップの 3 分の 1 でも同程度の発電量が得られるという結果が得られた。

ルーフトップ用のタンデム PV については、トップ PV とボトム PV を並列接続する“並列タンデム”にする方が適している。日射スペクトルや照度が状況に応じて刻々と変動する本用途では、トップ PV とボトム PV を直列接続すると片方の発電電流量低下によって全体の発電電流が低下してしまい、高出力を得られる環境条件が限られてしまう。また、ルーフトップ以外にも複数のブロックに分けて充電制御システムに接続されるため、“並列タンデム”を採用した際に要求される充電制御システムへは接続チャンネルを増やすだけで対応でき、システムコストの増大を抑えながら発電量がより安定すると考えられる。

表 1.2.2.7.2-2 搭載部位毎の目標変換効率および候補となる太陽電池の種類

搭載する部位	搭載可能面積 [m2]	目標変換効率@1sun [%]	太陽電池の種類
ルーフトップ	2.0	30	CIGS 太陽電池あるいは PbSn ペロブスカイト太陽電池+PbBr ペロブスカイト太陽電池の並列接続タンデム
サイドパネル	7.3	10	特殊光学フィルム+CIGS 太陽電池 (近赤外光を発電に利用)
後方窓	1.7	8	半透明 OPV

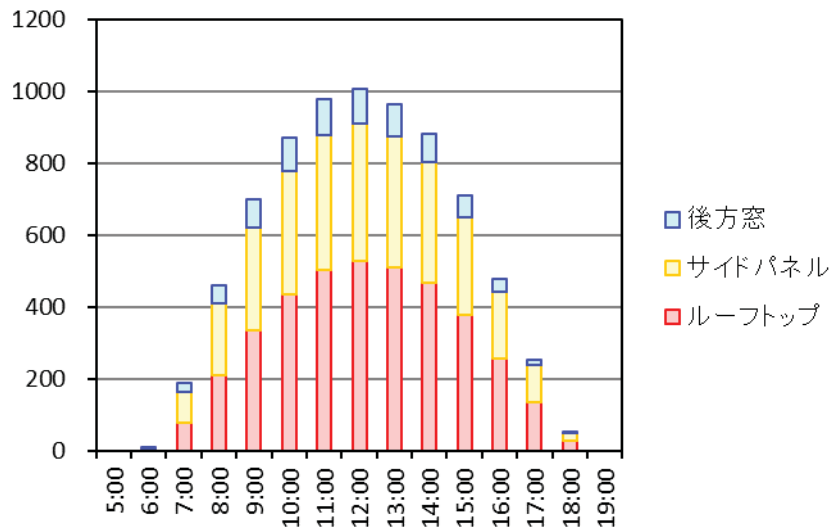


図 1.2.2.7.2-1 1日の発電量推移の試算 (春分の日近く、快晴の場合)

イ. NEDO「太陽光発電システム搭載自動車検討委員会」中間報告について

NEDOは2016年4月に太陽光発電システム搭載自動車検討委員会を設置し、高効率の太陽電池を自動車に搭載することにより、運輸部門のCO₂排出量削減に貢献できる可能性について調査、検討してきており、2018年1月31日にその中間報告書を公表した[5]。

報告書では自家用乗用車 (EV, PHV, HEV) 一台へ太陽光発電システムを搭載した場合の付加価値について、CO₂排出量削減効果、経済効果、利便性 (充電回数) の観点からの分析がなされている。代表的な運転パターンとして、A-1 休日レジャー長距離型、A-2 休日レジャー短距離型、B-1 アクティブ利用型 (平日休日、週4日)、B-2 近郊街乗り利用型 (平日休日、週4日)、C-1 長距離通勤利用型、C-2 近距離通勤利用型の6種類の運転パターンを想定して、付加価値分析がなされている。各利用パターンにおいて、太陽電池で発電した電力を使い切りかつ充電が不要となる、すなわち経済効果およびCO₂排出削減効果が最大化となる最適太陽電池発電容量が試算されている。EV (蓄電池容量40kWh) の場合の最適太陽電池発電容量は、A-1で1270W、A-2で460W、B-1で870W、B-2で130W、C-1で1070W、C-2で350Wである。短距離利用型ユーザー群 (A-2、B-2、C-2) では最適発電容量が500W以下とされているが、今後の蓄電池容量の増加トレンドや長距離利用型ユーザーまで幅広くメリットが得られる点を考慮すると技術開発目標としては太陽光発電容量1kWが適当とされている。短距離型の場合は、太陽光発電により得た電力の半分以上が余ると想定され、余剰電力を有効活用するV2Hなどのシステム検討も重要とされている。

参考文献：

[1] CSEM プレスリリース 2014年10月28日 (<https://www.csem.ch/Page.aspx?pid=38213>)

[2] トヨタ自動車 プリウス PHV ソーラー充電システム

(http://toyota.jp/priusphv/performance/charge/?padid=ag341_from_priusphv_top_performance03#)

[3] パナソニック プレスリリース 2017 年 2 月 28 日
(<http://news.panasonic.com/jp/press/data/2017/02/jn170228-2/jn170228-2.html>)

[4] NEDO 日射量データベース閲覧システム METPV-11
(<http://www.nedo.go.jp/library/nissharyou.html>)

[5] 「太陽光発電システム搭載自動車検討委員会中間報告書」2018 年 1 月 31 日
(<http://www.nedo.go.jp/content/100873452.pdf>)

1.2.2.7.3 防災用太陽電池（危機管理サービス）

防災用太陽電池は OPV の特徴である軽い、薄いという特徴が活かせ、地震、台風、洪水などの自然災害の他、テロ対策などの危機管理サービスが対象となる。

自然災害に関しては平時、官公庁や公民館、学校などの避難場所の倉庫などに収納しておき、災害時に必要な場所に設置し使用する用途である。

指定避難所は日本全国に 48,014 か所あり、導入当初システムとして 1 か所あたり平均 300 万円とすると 1440 億円の市場が見込まれる。

従来から Si 系太陽電池の防災用途として販売のアプローチはあったが、取り扱いと収納に難があった。またシステムとしての有機薄膜太陽電池のアプローチは少なかった。今後は被災時にすぐ使えるシステムと一体化した有機薄膜太陽電池のアプローチが望まれる。

テロに関してはサイバーテロやインフラへのテロが挙げられる。単にサーバーシステムへのソフトによるアタックのみならず、発電所や送電線への破壊なども視野に入れる必要がある。基地局は設置場所の制限があるので、従来の Si 系のパネルを平たく置くことはできない。角度依存性が少なく、軽い OPV が設置の面でも最適と言える。

テロにおいては、データのバックアップ回線確保とともに電力の確保が必要になる。これに適したシステムが 5G の無線データ回線に太陽電池による電力供給である。

キャリア局は現在でも 2 次電池による停電時対策は行っているが、時間の制限がある。

2015 年のキャリア 3 社の基地局の数を参考にとすると 456000 局あり、その中で緊急時用の回線として 20% 対応すると約 9 万局となる。緊急時における非系統電源の投資額として、まずは 1 局当たり 500 万円とすると 4500 億円の市場が見込まれる。

年々大きくなってきている自然災害と 2020 年東京オリンピック開催におけるテロ対策として電力確保は重要な市場という事ができる。

パネル単体の試験方法は外壁などの屋外および屋内の設置における通常の試験の他、緊急時の消費電力急増の対策が重要となる。メガソーラー用途とは異なり負荷回路の消費電力に応じた電力供給がシステムとしての試験のポイントとなる。

1.2.2.7.4 BIPV 用太陽電池

BIPV 用太陽電池は太陽電池が上市当初から言われてきているが、ヨーロッパの展示会やイベントにみられるだけで、まだ本格的には導入されていない。アドバイザー委員会におけるコメントなどを紹介する。

- “BIPV 用に有機薄膜太陽電池を用いるには、メンテナンス方法、寿命年数、電極の端緒処理の方法などの明確化と色のバリエーションが必要である。”
- 屋外の壁に設置する場合、メンテナンスはどうか？劣化しているパネルとしていないパネルの見分け方はどうか？劣化している場合の交換方法はどうか？等を解決する事が必要である。ヨーロッパでの BIPV の写真を見ても端子処理をどうしているのか疑問である。
- 屋内の場合窓に貼ることが多いのであるが、現在のフィルムタイプの有機薄膜太陽電池は端子がむき出しで電極も枠になっており、デザイン的にオフィスに設置できない。

参考資料

矢野経済研究所によると、危機管理ソリューション（事業継続ソリューション、防災ソリューション、情報セキュリティソリューション）の市場規模は“2016年度の国内同市場の規模は前年度比105.8%の8967億円の見込みで、2019年度以降は1兆円を超えると予測されるという。2015年度から2021年度まで年平均成長率は、3.9%で推移し、2021年度には1兆632億円に達すると予測される。”

<https://japan.zdnet.com/article/35100667/>

避難所の運営等に関する実態調査 内閣府

http://www.bousai.go.jp/taisaku/hinanjo/pdf/hinanjo_kekkahouoku_150331.pdf

携帯電話事業者3グループの稼働基地局数は、2015年12月現在で456,000局 <http://www.konure.com/it/2016/02/base-stations.html>

1.3 研究開発項目3 「基礎物性評価技術の開発」

1.3.1 エネルギー準位状態評価技術の開発 (CEREBA、京都大学)

1.3.1.1 エネルギー準位評価法

エネルギー準位は、有機半導体およびハイブリッド材料を用いた太陽電池素子内で発生したキャリアの輸送機構を理解する上で重要である[1,2]。発電層内で発生した励起子は電子および正孔に分離され、それぞれ伝導帯(空準位)と価電子帯(被占準位)を通して電極で収集される。そのため、各層の界面でのエネルギー準位接続を調べることは、材料選択や素子設計、性能評価には重要である[2-6]。また、素子の劣化により個々の材料や各層界面のエネルギー準位も影響を受ける。そのため、劣化に伴う変化を正確に把握することで、劣化機構の解明や素子の安定性向上につながる貴重な知見も得られる。このようなことから、専用のエネルギー準位評価技術を独自開発した。

半導体のエネルギー準位で、重要なパラメーターは、伝導帯(空準位)と価電子帯(被占準位)のエネルギー、これらのエネルギー基準となる仕事関数である。真空準位を基準とすると、素子と同じ従来の研究では、伝導帯(空準位)の下端が電子親和力、価電子帯(被占準位)の上端がイオン化エネルギー、フェルミ準位が仕事関数に対応する。エネルギー準位の評価では、電気化学的手法や大気下光電子収量分光などを用いた各材料の単膜での評価がいまだに多く、素子における積層状態でそれぞれのエネルギー準位を比較できるか疑問がある。そのため、これらのパラメーターを素子にできるだけ近い条件で測定することが肝要である。

従来の研究では、もっぱら紫外光電子分光(UPS)法が用いられており、価電子帯(被占準位)の情報を中心に議論されてきた。UPSでは、イオン化エネルギーを薄膜試料について精密に求めることができる。また、2次電子のカットオフエネルギーを解析することで、仕事関数も得られる。しかし、これだけでは、半導体のエネルギー準位の全体像を正確につかむことはできない。

本研究では、価電子帯だけでなく、伝導帯についても精密測定を試みた。そのために、吉田弘幸教授(千葉大学)が2012年に開発したばかりの低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)法を他にさきがけて採用した[7-10]。この手法は電子線照射に弱い有機薄膜の評価に特に有効であることが示されている。これに加えて、仕事関数を高精度に測定できるケルビンプローブ(KP)法を取り入れた。KPでは、UPSやLEIPS測定のような試料表面からの電子の出入りがないため試料帯電の影響が全くないことが特徴である。また、超高真空を必要とせず、低真空や大気中でも測定可能である。このことから、溶液法により作製した有機薄膜やペロブスカイト薄膜のように、膜厚が厚くて試料帯電しやすい試料や蒸気圧が高く、溶媒の影響があるために真空中での素性が不明な材料の解析に有効である。また、UPSおよびLEIPS法と結果を比較することで、エネルギー準位評価の信頼性を高めることに成功した。さらに、各材料の劣化状態や化学状態を調べるためにX線光電子分光(XPS)法を組み合わせた。これらのエネルギー準位評価法の特徴を表1.3.1.1-1にまとめる。これらの手法を組み合わせ、太陽電池素子に用いられる有機半導体およびハイブリッド材料のエネルギー準位の測定データを蓄積し、解析技術の有用性を検証した。

次節1.3.1.2では、本課題でくみ上げたエネルギー準位装置について説明し、エネル

ギー準位の評価方法の概略を記す。1.3.1.3 および 1.3.1.4 にて、バルクヘテロ型有機太陽電池材料およびハイブリッド太陽電池材料のエネルギー準位評価の結果をまとめる。最後に 1.3.1.5 で太陽電池素子におけるエネルギー準位解析技術についてまとめる。

表 1.3.1.1-1 エネルギー準位評価手法の特徴

測定手法	測定内容	得られる情報
紫外光電子分光(UPS)	紫外線を照射し、光電子を検出	価電子準位の情報
低エネルギー逆光電子分光(LEIPS)	電子線を照射し、発光(紫外線)を検出	空準位の情報
ケルビンプローブ(KP)	参照電極との電位差を測定	仕事関数(励起源不使用・非接触測定)
X線光電子分光(XPS)	X線を照射し、光電子を検出	内殻準位の情報、元素分析・化学状態解析

参考文献

- [1] 松尾豊、有機薄膜太陽電池の科学 第2章.
- [2] 赤池幸紀、応用物理 **85**, 776 (2016).
- [3] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Adv. Mater. **11**, 605 (1999).
- [4] P. Schulz, E. Edri, S. Kirmayer, G. Hodes, D. Cahen, A. Kahn, Energy Environ. Sci. **7**, 1377 (2014).
- [5] Y. Nakayama, T. L. Nguyen, Y. Ozawa, S. Machida, T. Sato, H. Tokairin, Y. Noguchi, H. Ishii, Adv. Energy. Mater. **4**, 1301354 (2014).
- [6] S. Olthof, APL Mater. **4**, 091502 (2016).
- [7] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012).
- [8] H. Yoshida, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **204**, 116-124 (2015).
- [9] H. Yoshida, J. Phys. Chem. C **118**, 24337 (2014).
- [10] 吉田弘幸, 応用物理 **84**, 245 (2015).

1.3.1.2 エネルギー準位評価のための解析技術の開発

1.3.1.2.1 エネルギー準位測定装置の構成及び各測定手法の特徴

エネルギー準位を正しく評価するためには、作製試料による誤差も考慮すると同一の試料を同一の環境下で測定する必要がある。さらに測定手法による結果の整合性をみられるように、すべての測定手法で比較検討できるパラメーターが得られることが望ましい。これらの要件を満たすべく、4つの測定手法を組み込んだ複合解析装置を開発した。装置への導入後は、1つの試料ですべての測定を清浄な真空環境下でおこなうことができる仕様となっている。

図 1.3.1.2-1 に装置の構成図を示す。装置は主測定室、試料移送室、試料搬入用グローブボックスから構成され、周囲に各測定制御用コンピューターや配電盤、各線源を冷却するための水循環装置が配置されている。

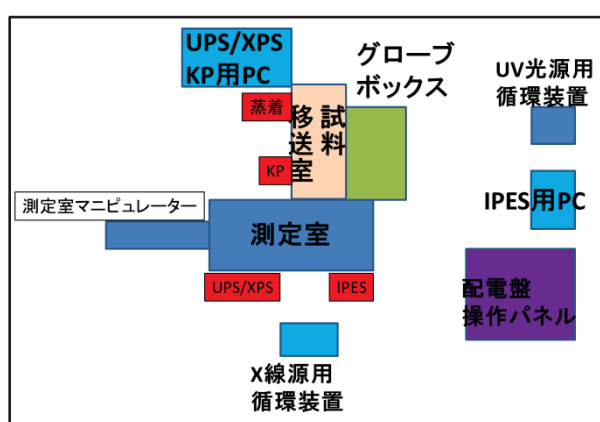


図 1.3.1.2-1 エネルギー準位測定装置の配置

測定室内は 10^{-8} Pa 台の超高真空下におかれ、UPS/XPS および LEIPS 測定をおこなう。各機器は安定して測定をおこなうことができるように常に真空排気され、試料の導入は試料移送室を介して高真空下でおこなう。試料導入室内は通常は 10^{-6} Pa 台の高真空下にあり、KP 測定はここでおこなう。KP 測定は窒素パージにより窒素雰囲気下での測定も可能となっている。試料の導入はグローブボックスから窒素雰囲気下でおこなうようになっている。有機材料や電極材料の中には大気中に含まれる酸素や水分により、膜が酸化などの材料劣化により、電子状態が変化することが予想される。そのような場合には、専用の搬送容器を用いることで、試料作製後に大気にさらすことなく試料をセットすることが可能である。

次に各測定装置について、本装置での特徴をまとめる。UPS および XPS 装置は、高精度装置として実績のあるオミクロン社の既製品を取り付けた。それぞれの光源は、UPS では HeI 共鳴線 ($h\nu=21.22\text{eV}$)、XPS では Al $K\alpha$ ($h\nu=1486.7\text{eV}$) または Mg $K\alpha$ ($h\nu=1253.6\text{eV}$) 共鳴線で、一般的に用いられているものを選んだ。UPS 測定に用いる紫外光源は輝度がかかなり高く、照射時の試料電流が $1\mu\text{A}$ ほどになり、有機試料などは損傷や試料帯電が起こる可能性がある。そのため、光源と試料との間に銅メッシュを介し、試料電流が 0.3nA 以下になるように照射強度を落とすことができるようにしてある。

LEIPS 装置は吉田弘幸教授の監修のもと、ライセンス保有するアドキャップバキュームテクノロジー社により設計・製作した。従来の IPES 装置では、特に有機試料の場合、励起源の電子線照射による損傷が激しく、信頼できる結果が得られない。そのため伝導帯（空準位）の報告は限られている。これに対し、LEIPS 法では照射する電子線のエネルギーを 5eV 以下に抑え、有機試料の損傷を抑えることに成功した [1-4]。また、本装置での測定では、測定時の試料電流を最大 0.5 μ A 以下となるように調整し、損傷をさらに回避するようにしている。光検出器には 2 つの光電子増倍管をもちい、その前に検出校の波長を選択するために 3 種類のバンドパスフィルター(260nm、285nm、340nm)を備える。通常の測定では最も短波長の 260nm を用いることにする。それに加えて、エネルギー分解能が従来の IPES に比べて 2 倍程度に向上しており、UPS による価電子準位の測定と同定の精度で、空準位の測定が可能になった。

図 1.3.1.2-2 に銀蒸着膜の UPS および LEIPS スペクトル例を示す。横軸は計測システムで表示される光電子および入射電子の運動エネルギーである。測定した銀蒸着膜は製膜後に大気にさらされているため清浄表面ではないが、フェルミ準位の立ち上がりは確認できた。ただし、立ち上がり方はサンプルの表面状態によって異なり、汚染度が増すと幅が広がることを確認している。LEIPS スペクトルの方がやや立ち上がりは緩やかになっているが、空準位のエネルギー位置も価電子準位と同じように議論できることを示している。立ち上がり幅は表面状態が比較的良いと思われる銀試料で、UPS スペクトルでは約 0.2eV 程度、LEIPS スペクトルでは約 0.4eV 前後の値が得られた。ただし、立ち上がりの幅はサンプルの汚染度によるため、この結果から装置の分解能を議論するのは難しいと判断したが、上記の値以下であることは明らかになった。

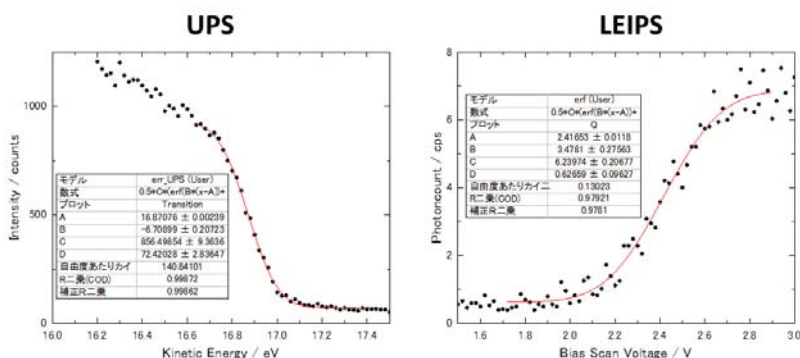


図 1.3.1.2-2 銀蒸着膜の UPS および LEIPS スペクトル

KP 装置には、精度よく仕事関数を測定できる KP テクノロジー社の既製品を取り付けた。試料移送室に設置することで、窒素雰囲気下および高真空下の 2 つの異なる環境での測定が可能となっている。これにより、素子作製環境に近い窒素雰囲気下と光電子分光測定環境の真空下の雰囲気によるエネルギー準位の変化の確認がおこなえる。UPS および LEIPS 法からも仕事関数が求められるので、それぞれの手法で得られた結果を比較することで、測定結果の信頼性の向上につながる。

素子動作時には光が照射されており、照射によって電子状態が変わる可能性もある。

KP 装置に光照射による仕事関数変化を追跡するための光源を導入した。ソーラーシミュレータ光源を用い、1SUN 相当の光照射をおこなうようになっているが、照射角度が試料面から 10 度程度の斜入射となっているために (図 1.3.1.2-3)、試料面での照射強度については目安に過ぎない。光源には波長選択や強度調整のための光学フィルターを挿入できるようになっている。

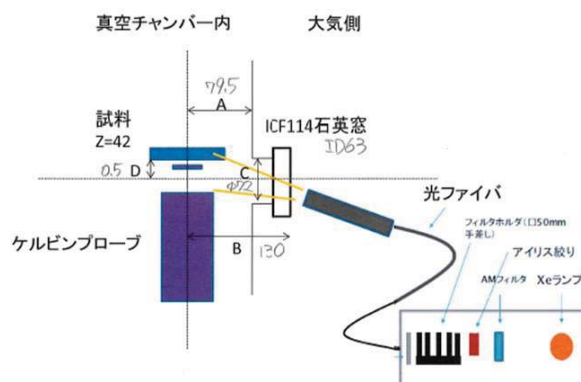


図 1.3.1.2-3 KP 装置光源セットアップ

1.3.1.2.2 エネルギー準位測定装置を用いた評価解析技術

エネルギー準位の評価で最も注目するのが、正孔・電子伝導に関わる被占準位の上端と空準位の下端付近のエネルギー位置である。エネルギー準位では、これらの準位の基準となるのが、真空準位およびフェルミ準位である (図 1.3.1.2-4)。ペロブスカイトや酸化チタンのようなバンド構造を形成する材料については、それぞれ価電子帯上端 (VBM) および伝導帯下端 (CBM) と呼ぶことにし、分子性固体である有機半導体の場合は最高被占準位軌道 (HOMO 準位) および最低空準位軌道 (LUMO 準位) と記すことにする。試料から電子を取り出す最低エネルギーはイオン化エネルギー (I)、試料に電子を注入するとき放出されるエネルギーは電子親和力 (A) である。一電子近似を仮定すれば、図 1.3.1.2-4 で示すようなエネルギー準位図において、真空準位を基準とした VBM (HOMO) 準位と CBM (LUMO) 準位のエネルギー差である。単膜における測定では、真空準位をエネルギーの基準とすることが多い。一方で、UPS や LEIPS 測定では、エネルギーは基板側のフェルミ準位が基準となる。本測定では、KP 法から仕事関数も決定しているため、以降の準位図には基板のフェルミ準位を点線で表示することにする。

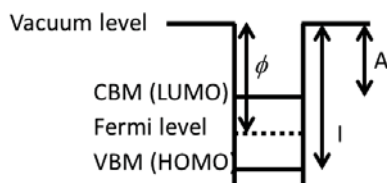


図 1.3.1.2-4 エネルギー準位の描画例 (単膜の場合)

従来のエネルギー準位評価では価電子準位、空準位のエネルギー位置に注目することが多く、仕事関数に関するフェルミ準位の位置は深く議論されていない。しかし、フェルミ準位がギャップ内のどこにあるか、も物質の電気特性には重要な情報である。真性半導体のようにギャップ内に準位が全く存在しない場合、フェルミ準位はギャップの中央に来ることが予想される。これに対し、結晶の欠損や不純物の導入などによりギャップ内に準位があると、これらの準位の状態によりフェルミ準位の位置がシフトする。例えば、半導体特性の観点から、フェルミ準位が VBM または HOMO 準位に近い場合には p 型、CBM や LUMO 準位に近い場合には n 型の特性が現れることが期待される (図 1.3.1.2-5)。さらに次に述べるように、積層型構造でのエネルギー準位の接合様式ではフェルミ準位が重要な意味を持つことが予想される。このように、フェルミ準位と各エネルギー準位の位置関係を直接観測することで、電気特性に対応する情報が得られる。

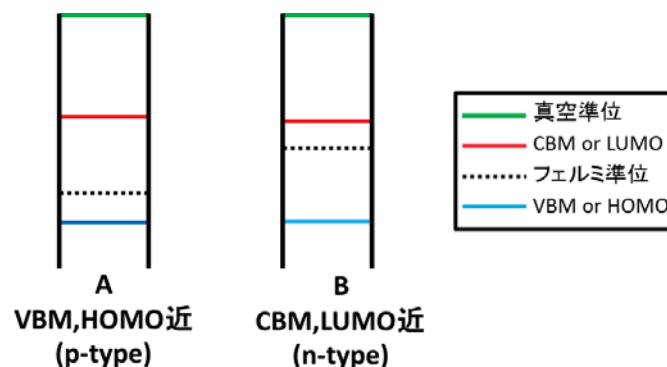


図 1.3.1.2-5 フェルミ準位と核エネルギー準位の位置関係

太陽電池素子では複数の層から構成され、正孔や電子のキャリアはこれらの層を移動しながら電極へと到達する。エネルギー準位を評価するときには、各層のエネルギー準位の相対位置を比較することになる。正孔の場合、VBM または HOMO のエネルギー位置を比較し、エネルギー位置の高い方へ移動できると考えられる。同様に電子は CBM または LUMO 準位のエネルギー位置が低い方への移動が可能となる。エネルギー準位を比較する時、エネルギーの基準をどうとるかが問題となる。単一試料のエネルギー準位を論じる場合、真空準位を基準としたイオン化エネルギーや電子親和力を用いることが多い。そのため、層間でのエネルギー準位の位置を議論するとき、これらの値をそのまま比較することがおこなわれる (図 1.3.1.2-6(a))。

一方で、光電子分光の測定ではエネルギー軸は基板 (検出器) のフェルミ準位が基準となり、仕事関数が異なる試料のスペクトル上では真空準位の位置が変わる。光電子分光法によるエネルギー準位の接続を研究する場合、1つの膜の上に膜厚を変えつつ上部層を製膜し測定することで、両者のエネルギー準位の相対位置を観測することができる。上部層の膜厚が十分薄い場合は下部層・上部層のエネルギー準位がみられ、その相対位置と直接確認することができる。このとき、エネルギー軸は基板側のフェルミ準位が基準となる (図 1.3.1.2-6(b))。界面で真空準位のずれがない場合は、どちら

を基準としても同じ結果が得られるが、異種接合界面では真空準位のずれ Δ がみられることがある[5-7]。また、光電子分光の研究から、真空準位でそろえたエネルギー準位図では素子の電気特性を説明できない場合があることが示されている。従って、複数の層から構成される素子のエネルギー準位図を求める場合には、光電子分光法で得られる結果を用いることが望ましいと考えられる。真空準位のずれの大きさは接合する材料によって異なるため、エネルギー準位を正しく評価するには素子構成に合わせた膜構造でエネルギー準位を評価することが重要となる。

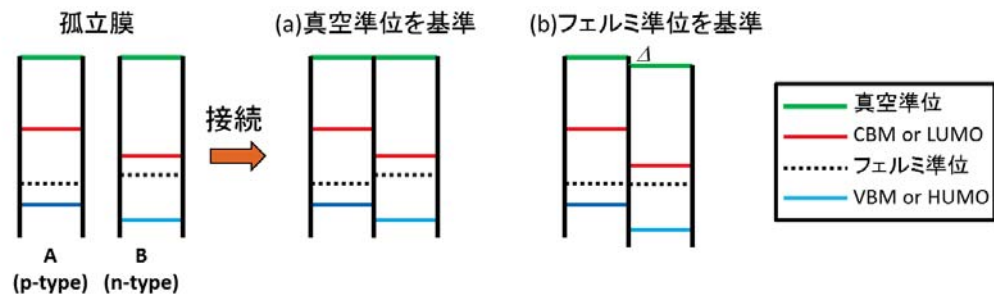


図 1.3.1.2-6 エネルギー準位の接続モデル

(a) 真空準位で合わせた場合 (単膜データでの比較)

(b) フェルミ準位を基準とした場合 (光電子分光測定)

界面でのエネルギー準位を解析する場合、上部層の膜厚を制御しながら評価することが求められるため、一般的には蒸着膜などのドライプロセスでおこなわれる。しかし、本研究では溶液からの塗布法で製膜しているため、素子と同一の膜構造を保ちつつ薄い膜を作製することが困難である。ほとんどの塗布膜の測定では、50nm以上の膜厚の試料を用いて議論をおこなうことにする。試料帯電によりエネルギー準位が正しく評価できない場合に、さらに膜厚を薄くした試料を用意して測定をやり直すことにした。詳細について次節で説明する。

1.3.1.2.3 エネルギー準位評価装置の検証

仕事関数の解析評価: 本装置で導入した KP、UPS、LEIPS の 3 種類の手法とも仕事関数の値を得ることができ、理想的にはこれらの手法で得られる仕事関数は同一の値となるはずであるが[8]、今までこれらの比較データがとられたことはなかった。UPS 測定では紫外線、LEIPS 測定では電子線を照射しており、抵抗の高い有機材料の場合は試料の帯電や損傷が起こる場合がある。一般的にはスペクトル測定を繰り返し、形状変化が起きないことで紫外線照射の影響が検討されるが、十分とは言えない。これに対し、KP 法では励起源を用いずに測定できるため、試料帯電や試料損傷の影響のない最も信頼できる測定値が得られると考えられる。そのため、これらの手法で得られる測定値にずれが生じた場合には、測定時に試料帯電や試料損傷などの影響を受けているか、あるいは界面に電荷蓄積が起こるなどの現象を示しており、興味深いデータである。このような仮定に基づき、本装置で採用した 3 つの手法の組み合わせることで、

実験データ信頼性を評価した。データ比較のために横軸に KP 法で得られた仕事関数値をとり、縦軸にそれぞれ UPS と LEIPS 法で得られた仕事関数値をプロットする（図 1.3.1.2-7）。理想的にはこれらの値は同一になるので、 $y = x$ の直線に乗る。このように 3 つの異なる手法で得られた仕事関数値を比較することで、UPS 法及び LEIPS 法の測定で決定したエネルギー準位の信頼性を確保することができた。

UPS 法で得られた仕事関数は KP 法の値と、多くの場合、 0.1eV 以内の範囲でよく一致していることがわかる。直線より下にあるときは UPS で得られた仕事関数値が KP の値より低い場合で、紫外線照射による仕事関数変化の他に試料帯電によるものと考えられる。

一方、LEIPS で得られた値は UPS の場合と比べてばらつきが大きい。LEIPS 法では仕事関数は試料電流曲線から求めるが、運動エネルギー 0eV 近傍の形状は帯電などの少しの電場の歪みでも大きく影響されるため、誤差が大きくなるものと考えられる。しかし傾向としては KP 法の結果に対応しているため、両者の値を比較することで電子線照射による試料への影響を判断できる。

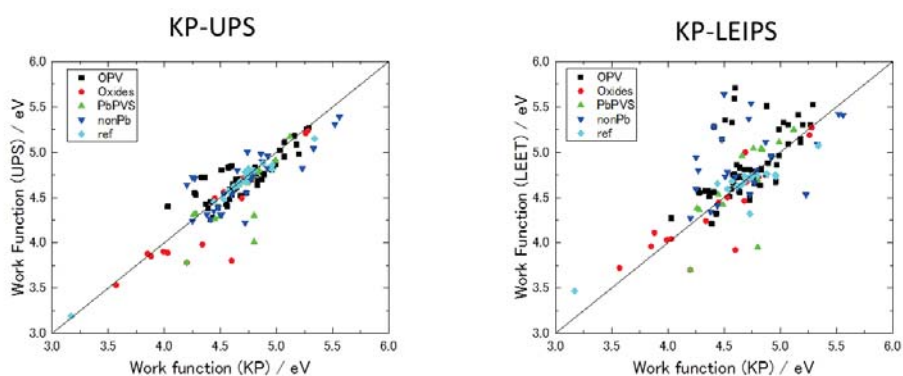


図 1.3.1.2-7 UPS (左) および LEIPS (右) で得られた仕事関数と KP で得られた仕事関数の比較

膜厚による試料帯電の影響: 図 1.3.1.2-8 に UPS および LEIPS 測定で試料帯電が起きている例を示す。UPS スペクトルで低速エネルギー側の立ち上がりは真空準位に対応する。また、LEIPS 測定で同時に測定している試料電流スペクトルの立ち上がりが真空準位に対応する。試料帯電が起こると試料の表面電位が変化するためにこれらのスペクトルはシフトする。図に示したようにこれらの立ち上がりの位置がスキャンを繰り返すたびにシフトしていく場合は注意が必要となる。本研究では、 0.1eV 以上のずれが生じた場合はその結果を用いず、再測定をするように心がけた。また、KP で得られた仕事関数の値とずれが大きい場合も試料帯電の可能性が高く、エネルギー準位の測定誤差の要因となりうる。その場合は、膜厚をさらに薄くするなど試料作製を工夫し、測定をやり直す必要がある。

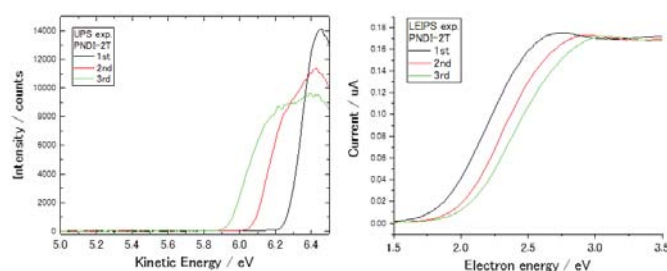


図 1.3.1.2-8 UPS (左) および LEIPS (右) の試料帯電の観測例
 スキャンごとにスペクトルのシフトがみられる

膜厚を薄くすることで試料帯電が解消された例として正孔輸送材料として用いられる PTAA (ドーパ材なし) の結果を示す。図 1.3.1.2-9 には真空準位の位置を示す低速エネルギー領域の UPS スペクトルの結果を示す。PTAA は導電率が低いため、光電子分光測定において試料帯電が起きやすいことが容易に想像できる。当初、素子作製条件に近い 100nm 以上の膜厚で測定したところ、良好な光電子スペクトルが得られなかった (図の左側スペクトル)。見かけの立ち上がりの位置も大きく左へシフトし、得られた仕事関数値も KP 法で得られた値よりかなり小さい値となる。そこで膜厚が半分以下となるように塗布条件を変更し、再測定した (図の右側のスペクトル)。UPS から得られた仕事関数値は KP で得られた値と一致し、問題なくスペクトル測定ができた。このようにエネルギー準位評価をおこなうためには、塗布条件を最適化する必要がある場合がある。

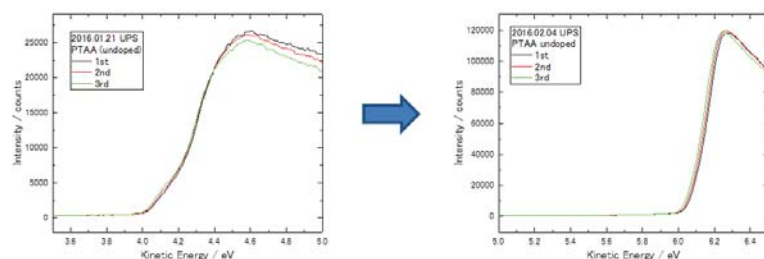


図 1.3.1.2-9 PTAA 膜 (ドーパ材なし) の UPS スペクトル: 厚膜 (左) 及び薄膜 (右)

参考文献

- [1] H. Yoshida, Chem. Phys. Lett. **539-540**, 180 (2012).
- [2] H. Yoshida, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **204**, 116-124 (2015).
- [3] H. Yoshida, J. Phys. Chem. C **118**, 24337 (2014).
- [4] 吉田弘幸, 応用物理 **84**, 245 (2015).
- [5] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, Adv. Mater. **11**, 605 (1999).

- [6] H. Ishii, N. Hayashi, E. Ito, Y. Washizu, K. Sugi, Y. Kimura, M. Niwano, Y. Ouchi, K. Seki, *Phys. Stat. Sol.* **201**, 1075 (2004).
- [7] 赤池幸紀、*応用物理* **85**, 776 (2016).
- [8] E. Ito, H. Oji, N. Hayashi, H. Ishii, Y. Ouchi, K. Seki, *Appl. Surf. Sci.* **175-176**, 407 (2001).

1.3.1.3 有機太陽電池材料のエネルギー準位解析

有機エレクトロニクス材料において、その電子状態は材料の電気特性と密接に関連しており、素子開発の上で重要な情報である。有機太陽電池では、発電層内で発生した電子や正孔のキャリアを電極へと取り出す必要があり、被占準位だけでなく空準位も調べる必要がある。被占準位は光電子分光法や光電子収量法で直接観測することができ、HOMO 準位やイオン化エネルギーが広く研究されている。これに対し、空準位は被占準位から光学ギャップ分のエネルギー差を考慮したり、電気化学的手法 (CV 法) に求めることが多く、直接空準位を観察することはあまりおこなわれていない。直接観測する手法には IPES 法があるが、励起源となる電子線が有機試料に損傷を与えるため、信頼できる結果を得るのが難しいとされてきた。そこで、電子線による損傷を抑えることができる LEIPS 法を取り入れ、有機材料の空準位の評価に取り組んだ。UPS 法と LEIPS 法を組み合わせたエネルギー準位測定装置により、価電子準位と空準位の両方を同一試料、測定環境下で調べられるようにし、得られた結果について検証した。

1.3.1.3.1 p 型および n 型半導体薄膜のエネルギー準位解析

有機半導体材料のエネルギー準位の解析技術を検討するために、ITO 基板上に製膜した単膜について測定をおこなった。評価する材料として、有機太陽電池として広く研究され、UPS 測定結果の報告がある poly-3-hexylthiophene (P3HT) およびフラーレン誘導体を取り上げる。一例として、図 1.3.1.3-1 に、ITO 基板上に製膜した [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PC₆₀BM) の UPS および LEIPS スペクトルのフェルミ準位近傍の領域を示す。HOMO および LUMO の位置はそれぞれ UPS と LEIPS スペクトルの立ち上がり位置となる。ベースラインに対するスペクトルの立ち上がりは見て取れるため、一般的に用いられている直線掃引法で解析できると判断した。他の有機材料でも同じ手法ですべて解析をおこなった。

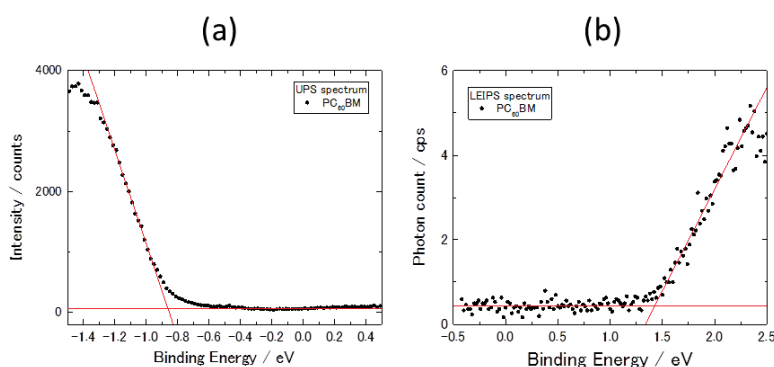


図 1.3.1.3-1 PC₆₀BM の(a)UPS および(b)LEIPS スペクトル
赤線はフィッティング解析線、交点が HOMO 及び LUMO 位置

表 1.3.1.3-1 にイオン化エネルギーおよび電子親和力の結果をまとめる。比較のため、文献報告されている数値[1-4]も示す。PCBM および indene-C₆₀ bisadduct (ICBA) については、LEIPS 測定から得られた電子親和力を比較した。イオン化エネルギーは、

PC₇₀BMで0.15eV異なるが、それ以外は文献で報告されている値とよく一致している。また、UPS スペクトルの形状も文献で報告されているものによく対応していることを確認している。これに対し、電子親和力は文献報告値とのずれがやや大きい。特にPC₇₀BMで約0.3eV異なっている。文献値とのずれの原因は、解析方法や測定装置の違いによる可能性もあるが、製膜法やサンプルの純度の違いなど試料の個体差による影響も考えられ、膜厚や作製条件を変えるなどしてさらにデータを蓄積し、実験結果のばらつきについて検証を続けることが必要である。

表 1.3.1.3-1 P3HT およびフラーレン誘導体のエネルギー準位
*文献値は[1-4]を参照

化合物名	測定値		文献値*	
	I / eV	A / eV	I / eV	A / eV
P3HT	4.68	2.38	4.65	2.13
PC ₆₀ BM	6.05	3.74	6.16	3.84
PC ₇₀ BM	6.05	3.52	5.90	3.81
ICBA	5.99	3.28	5.95	3.48

その他のバルクヘテロ素子の有機材料についても HOMO および LUMO 準位の解析をおこなった。これまでに測定した試料の測定結果を表 1.3.1.3-2 にまとめる。仕事関数値は ITO 基板上に製膜した試料で得られた値を用いた。HOMO 準位と LUMO 準位のエネルギー差は、エネルギーギャップを表し、光学吸収から得られる最低遷移エネルギー（光学ギャップ）と比較される。光学吸収ではエキシトンを形成する場合は、その束縛エネルギー分だけ小さくなることがあり、必ずしもエネルギーギャップと同じになるとは限らない。表で HOMO 準位と LUMO 準位のエネルギー差と光学ギャップ値およびその他の手法（CV、PES 法）で得られた値とを比較する。光学遷移から得られるエネルギーは、総じて HOMO-LUMO 準位間のエネルギーより小さい値となっている。このことは HOMO または LUMO 準位の 1 つを実験から求めてもう 1 つの準位を光学ギャップで見積もる手法は、有機半導体薄膜の場合、適切ではないことを示しており、両方の準位を実験的に直接観測することが重要である。

表 1.3.1.3-2 バルクヘテロ有機材料のエネルギー準位
*ギャップ値は文献[5-25]より引用

ドナー分子	仕事関数/eV	I / eV	A / eV	HOMO-LUMO差 / eV	光学ギャップ / eV	ギャップ/eV(CV,PES)
P3HT	4.32	4.68	2.38	2.30	1.9	2.3-2.52
DT-PDPP2T-TT (高分子)	4.59	5.09	3.40	1.69		
DT-PDPP2T-TT (低分子)	4.59	5.10	3.38	1.72	1.35	1.40
PM3	4.63	5.11	3.37	1.74		
PDTP-DFBT	4.76	5.09	3.40	1.69	1.38	1.62
PCDTBT	4.55	5.28	2.96	2.32		
PCPDTBT	4.52	4.91	3.09	1.82		
アクセプター分子	仕事関数/eV	I / eV	A / eV	HOMO-LUMO差 / eV	光学ギャップ / eV	ギャップ/eV(CV,PES)
PC ₆₀ BM	5.15	6.05	3.74	2.31	1.7-2	1.9-2.3
PC ₇₀ BM	4.94	6.05	3.52	2.53		1.96-2.09
ICBA	5	5.99	3.28	2.71	1.69	2.06-2.47
ITIC	4.81	5.65	3.79	1.86	1.59	1.5-1.7
ITIC-TH	4.78	5.65	3.82	1.83		1.73
IDTBR	4.81	5.61	3.59	2.02	1.57	
PNDI-2T	5.09	5.75	3.79	1.96	1.5	

1.3.1.3.2 バルクヘテロ型素子のエネルギー準位解析

通常の太陽電池素子は複数の層を積層して構成され、素子のキャリア移動は層間のエネルギー準位の相対位置に依存すると考えられる。そのため、太陽電池のエネルギー準位状態を評価するには、各材料単体のエネルギー準位ではなく、層間でのエネルギー準位の差が重要となる。バルクヘテロ構造の場合は1つの層内に p 型および n 型半導体が含まれており、混合膜層内でのそれぞれの材料のエネルギー準位の位置を比較する必要がある。そこでバルクヘテロ膜の光電子分光測定をおこなった。

バルクヘテロ型素子として検討している DT-PDPP2T-TT:PC₆₀BM について、バルクヘテロ膜の測定をおこない、単膜の結果と比較した。図 1.3.1.3-2 に DT-PDPP2T-TT:PC₆₀BM のエネルギー準位の測定結果をまとめる。(a)は ITO 上にそれぞれの試料を製膜した測定結果で真空準位を基準として表したエネルギー準位、(b)にバルクヘテロ膜の結果を示す。

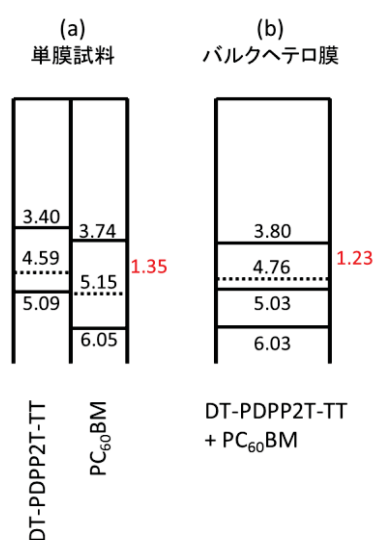


図 1.3.1.3-2 DT-PDPP2T-TT:PC₆₀BM バルクヘテロ膜のエネルギー準位
(a)は ITO 上の単膜の結果、(b)はバルクヘテロ膜の結果

バルクヘテロ膜において、UPS スペクトルでは、DT-PDPP2T-TT と PC₆₀BM の構造がともに観測できたため、それぞれの HOMO 準位を求め、エネルギー準位図に示した。図 1.3.1.3-3 に UPS スペクトルの結果を示す。比較のため、それぞれの単一試料膜のスペクトルも入れた。バルクヘテロ膜の UPS スペクトル (赤線) は単一試料のスペクトルを適当な比率で足し合わせることで再現でき (青色のスペクトル)、フェルミ準位側から最も浅い構造は DT-PDPP2T-TT で 2 つ目の構造は PC₆₀BM 由来の構造と帰属することができた。そのエネルギー位置はそれぞれ 5.03 eV、6.03 eV とそれぞれの材料のイオン化エネルギーの値に一致する。一方で LEIPS スペクトルではその立ち上がりがどちらの材料に由来するのか、形状からは判断できなかった。しかし、LEIPS から求められた電子親和力は 3.80 eV と PC₆₀BM の値に近い。そのため、バルクヘテロ膜の最も低い準位は PC₆₀BM によるものと判断した。

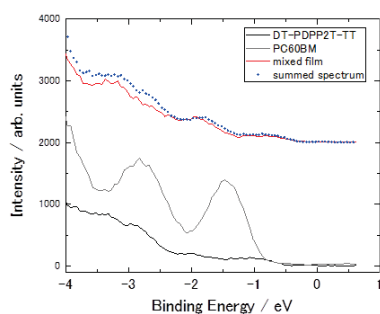


図 1.3.1.3-3 DT-PDPP2T-TT:PC₆₀BM の UPS スペクトル

バルクヘテロ膜の仕事関数は 4.76 eV で、単膜試料の中間の値となっている。イオン化エネルギーが DT-PDPP2T-TT、電子親和力が PC₆₀BM に対応していることから、バルクヘテロ膜内は層分離せず、2つの材料が均質に混ざっていると考えられる。この場合、真空準位は一意的に決定され、それぞれのエネルギー準位は単膜のイオン化エネルギーおよび電子親和力を用いて、2つの材料間のエネルギー準位が比較できることになる。従って、本測定からバルクヘテロ型構造のエネルギー準位の評価は単膜のエネルギー準位のデータを使用して問題ないことを示す結果を得た。ただし、これはバルクヘテロ層内についてであり、バッファ層や電極と比較する際にはフェルミ準位の位置を表す仕事関数が重要となると考えられる。そのため、バルクヘテロ型素子のエネルギー準位を議論するためには、実際の素子作製で用いる混合膜の測定が不可欠である。

バルクヘテロ型素子のエネルギー準位評価のためにバルクヘテロ膜の測定は有効であるが、作製条件によって、両方の構造が判別できない場合がある。B1 素子で用いられる P3HT と ICBA の結果を示す (図 1.3.1.3-4)。単膜のデータ (a)、(b) は ITO 上に製膜した薄膜試料の結果で、バルクヘテロ膜 (c) は IZO 上に製膜した結果で、エネルギー準位は最もフェルミ準位に近い立ち上がりの位置を示した。それぞれの膜のエネルギー準位を (a) では真空準位を基準にして並べ、(b) では ITO 電極のフェルミ準位を基準として並べた結果である。黒い数字は真空準位を基準としたエネルギー、青字はフェルミ準位を基準としたエネルギーを表す。赤字は P3HT の HOMO 準位と ICBA の LUMO 準位のエネルギー差である。

バルクヘテロ膜における各エネルギー準位 (イオン化エネルギー、電子親和力、仕事関数) は、P3HT の値に近い。また、UPS および LEIPS スペクトルからも ICBA 由来の構造を観測することができなかった。そのため、この試料では p 型半導体の P3HT しか光電子スペクトルでは観測できていないと考えられる。この場合には混合比率を素子の作製条件と変えて、2つの材料の準位が同時に観測される条件を模索する必要があると考える。

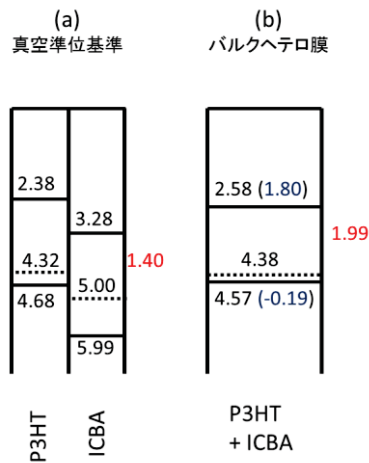


図 1.3.1.3-4 B1 バルクヘテロ膜のエネルギー準位
 (a)は ITO 上の単膜の結果、(b)は IZO 上のバルクヘテロ膜の結果

これまでにバルクヘテロ型素子で用いた各材料のエネルギー準位を図 1.3.1.3-5 にまとめる。いずれの場合も HOMO は p 型半導体の方が浅く、LUMO は n 型半導体の方が深い。すなわち正孔は p 型半導体側、電子は n 型半導体側を通過して電極へと運ばれることに矛盾しない結果となっている。

素子特性と関連付けられているパラメータの 1 つに p 型半導体のイオン化エネルギー (I_p) と n 型半導体の電子親和力 (A_n) とのエネルギー差 ($I_p - A_n$) がある。このエネルギー差は素子特性の V_{oc} と関連付けて議論されている[26,27]。図には測定した材料の組み合わせについて、赤字で数値を示した。どの組み合わせも 1.3~1.4 eV の間に収まっており、この数値からは V_{oc} に大きな差は見られないように思われる。実際の素子において、 V_{oc} は 0.7~0.8 V の値が得られており、相関は見られるが、定量的な評価についてはさらなる検討が必要である。

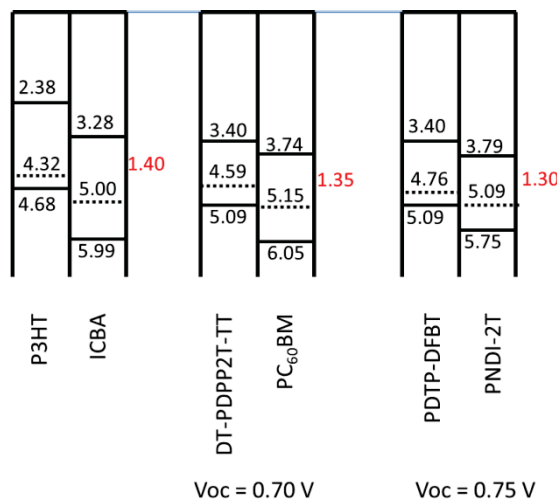


図 1.3.1.3-5 バルクヘテロ材料薄膜のエネルギー準位

1.3.1.3.3 フレキシブル基板上の薄膜測定の見直し

有機太陽電池材料において、フレキシブル素子への応用が期待されている。そのため、このようなフレキシブル基板の上の薄膜試料が測定できるかどうか、確認した。サンプルとして PEN および PET フィルム上の ZnO 塗布膜を測定した。測定ホルダーへの取り付けはフィルム試料を ITO 基板の上に乗せ、基板の端を上から抑え込むことで固定し、導通をとった。図 1.3.1.3-6 に UPS および LEIPS スペクトルの結果を示す。

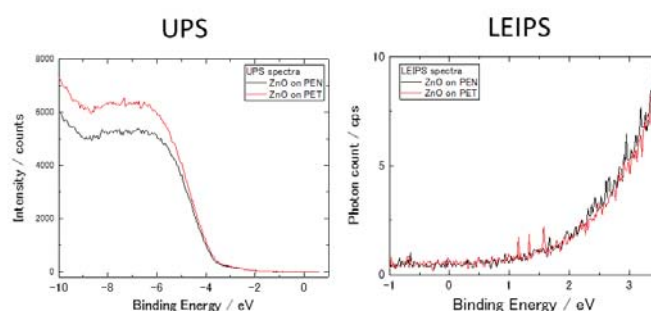


図 1.3.1.3-6 フレキシブル基板 (PEN、PET) 上の ZnO 薄膜の UPS、LEIPS スペクトル

測定時にスペクトルのシフトなどの試料帯電の傾向は見られず、UPS で得られた仕事関数は KP 法で求めた値と一致していた(表 1.3.1.3-3)。イオン化エネルギーは 7.49eV と得られ、文献値[28] (7.3eV) と対応する値が得られた。LEIPS スペクトルの立ち上がりは緩やかで、電子親和力を精度よく決定するのは難しかった。今後、有機材料を使っての評価を継続する必要があるが、ITO 基板などを土台とすることで導通が取れるように固定すれば、これらのフレキシブル導電フィルム上の薄膜の測定も問題ないことがわかった。

表 1.3.1.3-3 フレキシブル基板 (PEN、PET) 上の ZnO 薄膜の仕事関数値

試料	仕事関数 / eV		
	KP	UPS	LEIPS
PEN/ZnO	4.03	3.89	4.04
PET/ZnO	3.99	3.90	4.03

参考文献

- [1] J.-H. Kim, J.-A. Hong, D.-G. Kwon, J. Seo, Y. Park, Appl. Phys. Lett. **104**, 163303 (2014).
- [2] Z.-L. Guan, J. B. Kim, H. Wanga, C. Jaye, D. A. Fischer, Y.-L. Loo, A. Kahn, Org. Electronics **11**, 1779 (2010).
- [3] Z.-L. Guan, J. B. Kim, Y.-L. Loo, A. Kahn, J. Appl. Phys. **110**, 043719 (2011).
- [4] H. Yoshida, J. Phys. Chem. C **118**, 24377 (2014).
- [5] D. H. Wang, A. K. K. Kyaw, J. H. Park, ChemSusChem. **8**, 331 (2015).
- [6] Y. J. Kim, W. Jang, S. Ahn, C. E. Park, D. H. Wang, Organic Electronics **34**, 42 (2016).
- [7] L. Dou, C.-C. Chen, K. Yoshimura, K. Ohya, W.-H. Chang, J. Gao, Y. Liu, E. Richard, Y. Yang, Macromolecules **46**, 3384 (2013).

- [8] S. Zhang, L. Zuo, J. Chen, Z. Zhang, J. Mai, T.-K. Lau, X. Lu, M. Shi, H. Chen, *J. Mater. Chem. A* **4**, 1702 (2016).
- [9] E. T. Hoke, K. Vandewal, J. A. Bartelt, W. R. Mateker, J. D. Douglas, R. Noriega, K. R. Graham, J. M. J. Fréchet, A. Salleo, M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.* **3**, 220 (2013).
- [10] W. Lee, G.-H. Kim, E. Jeong, X. Wang, S. Yum, S.-J. Ko, S. Hwang, J. Y. Kim, H. Y. Woo, *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 2083 (2013).
- [11] X. Wang, Z.-G. Zhang, W. Tang, S. Shen, G. Liu, D. Chi, Y. Li, J. Wang, *Macromol. Chem. Phys.* **214**, 1081 (2013).
- [12] C. Khantha, T. Chonsut, A. Kaewprajak, P. Kumnorkaew, J. Wootthikanokkhan, *Synth. Metals* **207**, 85 (2015).
- [13] S. Badgajar, C. E. Song, S. Oh, W. S. Shin, S.-J. Moon, J.-C. Lee, I. H. Jung, S. K. Lee, *J. Mater. Chem. A* **4**, 16335 (2016).
- [14] J. Yuan, L. Qiu, Z.-G. Zhang, Y. Li, Y. Chen, Y. Zou, *Nano Energy* **30**, 312 (2016).
- [15] J. Yuan, M. Ford, G. Ding, H. Dong, M. Wang, L. Han, Y. Li, G. C. Bazan, W. Ma, J. *Mater. Chem. A* **4**, 17333 (2016).
- [16] L. Gao, Z.-G. Zhang, H. Bin, L. Xue, Y. Yang, C. Wang, F. Liu, T. P. Russell, Y. Li, *Adv. Mater.* **28**, 8288 (2016).
- [17] Y. Yang, Z.-G. Zhang, H. Bin, S. Chen, L. Gao, L. Xue, C. Yang, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 15011 (2016).
- [18] Y. Qin, M. A. Uddin, Y. Chen, B. Jang, K. Zhao, Z. Zheng, R. Yu, T. J. Shin, H. Y. Woo, J. Hou, *Adv. Mater.* **28**, 9416 (2016).
- [19] X. Jiang, Y. Xu, X. Wang, Y. Wu, G. Feng, C. Li, W. Ma, W. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 8069 (2017).
- [20] Y. Lin, F. Zhao, Q. He, L. Huo, Y. Wu, T. C. Parker, W. Ma, Y. Sun, C. Wang, D. Zhu, A. J. Heeger, S. R. Marder, X. Zhan, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4955 (2016).
- [21] M. M. Durban, P. D. Kazarinoff, C. K. Luscombe, *Macromolecules* **43**, 6348 (2010).
- [22] J. H. Seo, S. Cho, M. Leclerc, and A. J. Heeger, *Chem. Phys. Lett.* **503**, 101 (2011).
- [23] Y. Xiao, H. Wang, S. Zhoua, K. Yan, W. Xie, Z. Guan, S.-W. Tsang, and J.-B. Xu, *Nano Energy* **19**, 476 (2016).
- [24] E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, N. R. Armstrong, D. Olson, and A. Kahn, *Org. Electronics* **13**, 744 (2012).
- [25] M. Ivanović, H. Peisert, and T. Chassé, *Org. Electronics* **39**, 267 (2016).
- [26] A. Wilke, J. Endres, U. Hörmann, J. Niederhausen, R. Schlesinger, J. Frisch, P. Amsalem, J. Wagner, M. Gruber, A. Opitz, A. Vollmer, W. Brütting, A. Kahn, N. Koch, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 233301 (2012).
- [27] H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C* **118**, 24337 (2014).
- [28] W. Feng, S. Rangan, Y. Cao, E. Galoppini, R. A. Bartynski, E. Garfunkel, *J. Mater. Chem. A* **2**, 7034 (2014).

1.3.1.4 ハイブリッド基準素子で用いる材料のエネルギー準位解析

ペロブスカイト材料は、新規の太陽電池材料として最も注目を集めている材料の一つである。特に鉛ペロブスカイトを用いた太陽電池素子は 20%以上の効率[1-4]が報告されており、広く研究されている。ペロブスカイト型太陽電池では、キャリアを効率よく分離し、電荷を移動させるために、正孔輸送層や電子輸送層を電極との間に挿入することが多い。ペロブスカイト材料およびキャリア輸送層の材料のエネルギー準位の相対位置を比較することは、素子の特性に関する知見が得られることが期待されるため、素子構造を決定する上で有効であると考えられる。そこで、ハイブリッド基準素子で用いられる各材料のエネルギー準位の解析をおこなった。鉛は毒性が高いため、鉛以外を用いた材料の使用が望まれている。非鉛材料として注目されているスズおよびビスマスを含む化合物についても調べた。

エネルギー準位の評価試料の基本的な構造として図 1.3.1.4-1 に示したように、ITO や FTO 透明電極の上に電子輸送層 (ETL) として酸化チタン層を製膜し、その上にペロブスカイト (PVS) 発電層を積層し、さらにその上に正孔輸送層 (HTL) を製膜した。各層のエネルギー準位はこの素子構造を模した積層構造を作製し、測定することとした。

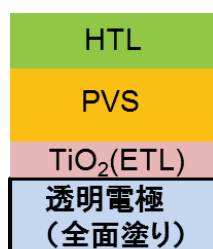


図 1.3.1.4-1 ペロブスカイト素子の測定試料基本構造

1.3.1.4.1 ペロブスカイト薄膜のエネルギー準位決定法の検討

エネルギー準位を決定するにあたり、ペロブスカイト薄膜のエネルギー準位の決定方法の検討をおこなった。特に、鉛ペロブスカイトの場合、後述するように、通常の解析手順で得られた値は正しく評価できていないことが考えられたためである。UPS および LEIPS スペクトルからエネルギー準位を決定する場合、一般的にはスペクトルの立ち上がりを直線で掃引し、ベースラインとの交点の位置を用いる。図 1.3.1.4-2 に鉛ペロブスカイト ((CH₃NH₃)PbI₃;MAPbI₃ (P3 法作製)) 薄膜の一般的に用いられている方法による解析例を示す。

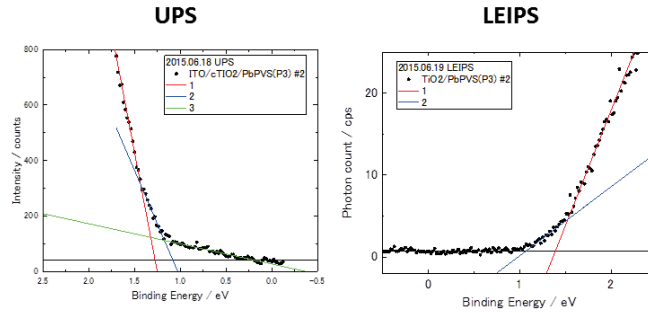


図 1.3.1.4-2 鉛ペロブスカイト (MAPbI₃) 薄膜の UPS および LEIPS スペクトル
一般的な直線掃引法による解析

当初、この方法に従い、スペクトルに観測される構造に合わせて直線掃引をおこない、立ち上がりを求めた (図中の赤線)。その結果を表 1.3.1.4-1 の左側に示す。価電子帯上端 (VBM) と伝導帯下端 (CBM) のエネルギー差は 2.5 – 2.6 eV と報告にある光学ギャップ 1.7eV[5]よりかなり大きい値が得られた。そのため、上述の方法ではエネルギー準位を正しく評価できていない可能性が高い。そこで、スペクトルの形状を詳しく見ると、立ち上がり部は裾を引いており、さらに低エネルギー側で直線掃引することもできることがわかる (図中の青線)。しかし、裾の立ち上がりは緩やかなため、スペクトルの拡大の程度で直線をとる領域に一意性がない。どの部分で直線を引くかで立ち上がりの位置が変わってしまうため、得られた値の信頼性が乏しく、直線掃引法において明確に判断できる基準を決めることが必要となる。

表 1.3.1.4-1 酸化チタン上の鉛ペロブスカイト薄膜の解析結果

試料名	通常の解析法			対数グラフでの解析法		
	VBM / eV	CBM / eV	VBM-CBM差	VBM / eV	CBM / eV	VBM-CBM差
MAPbI ₃ (P3)	-1.33	1.31	2.64	-1.19	0.92	2.11
MAPbI ₃ (P3B)	-1.58	1.00	2.58	-1.43	0.51	1.94
MAPbI ₃ (P1)	-1.37	1.17	2.54	-1.21	0.80	2.01

この問題に対し、Endres らはスペクトルの縦軸を対数表示にすると、その立ち上がり位置は計算結果と対応することを報告している[6]。UPS や LEIPS ではスペクトル強度は基本的には状態密度に依存する。理論計算からは VBM および CBM 近傍の状態密度が低いことが示されており、スペクトルの立ち上がり近傍の信号強度が弱く観測されていることが示唆される。そのため、通常のグラフ表示で認識が困難となっていると考えられる。そのため、従来の直線掃引による解析評価法では精度よく決定できず、グラフを対数表示することで信号が小さい領域を際立たせて表示して解析する方法が提案された。我々の実験データでも同じように解析できるか、彼らの方法に則り、縦軸を対数で表示し、エネルギー準位決定を試みた。一例として、P3 法で作製した MAPbI₃ 薄膜の UPS および LEIPS スペクトルについて、対数グラフで表示した結果を図 1.3.1.3-4 に示す。ベースラインに対して、立ち上がりが明確となっていることがわかり、直線の掃引領域をはっきりと決めることができるようになった。

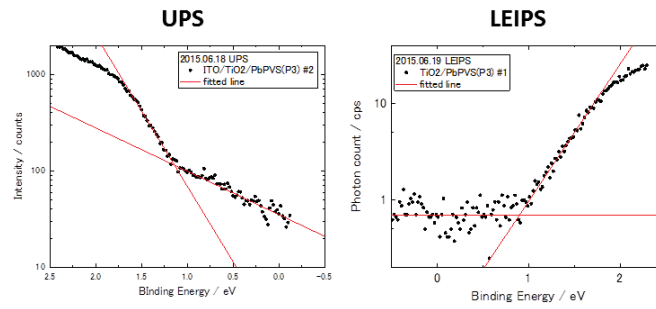


図 1.3.1.4-3 鉛ペロブスカイト (MAPbI₃) 薄膜の UPS および LEIPS スペクトル
縦軸を対数表示にして解析した結果

これまでに測定した MAPbI₃ 薄膜試料について、対数プロットしたグラフで解析をおこない、立ち上がり位置を求め直し、従来の手法による解析結果と比較した (表 1.3.1.4-1)。対数グラフを用いて解析した場合、そのエネルギー差は約 2.0 eV と光学ギャップの値にかなり近い結果を得た。このことはペロブスカイト材料のエネルギー準位を解析するには、一般的な解析法である直線掃引だけでは不十分で、グラフの縦軸を対数で表示したグラフで解析する方法をとったほうが良いことを示している。

同様に、スズペロブスカイト (MASnI₃) 薄膜についても同様の解析方法が有効か、を検討した。図 1.3.1.4-4 に縦軸を対数表示で表したグラフを示す。図には SnF₂ 添加の有無の違いも示す。鉛ペロブスカイト薄膜と同じように、スズペロブスカイト薄膜でも対数表示グラフ上では立ち上がりが明瞭で、直線掃引の引き方を一意的に決められることがわかる。

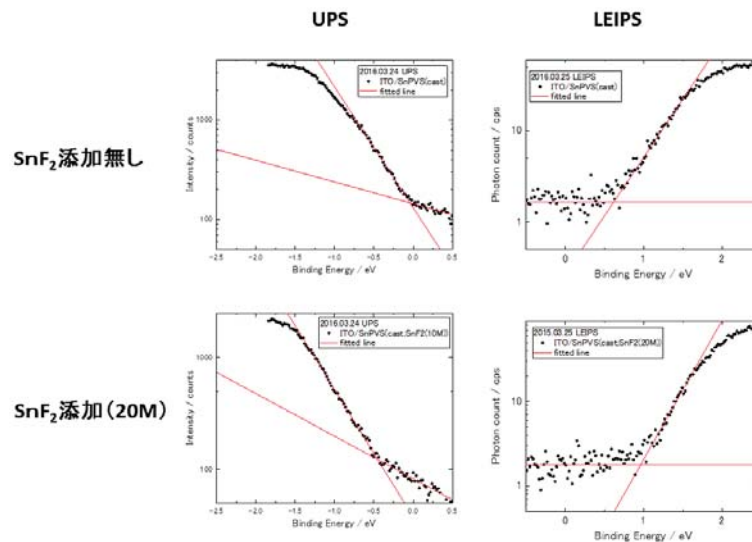


図 1.3.1.4-4 ITO 基板上的の MASnI₃ 試料の対数グラフを用いた解析

鉛ペロブスカイトと同じように、2つの解析方法で求めたエネルギー準位の位置を表 1.3.1.4-2 にまとめる。SnF₂ が添加されていない MASnI₃ 膜では HOMO-LUMO エネルギー

一差は 1.3eV となり、この材料の光学ギャップ[7,8]と同等の値となった。SnF₂の有無によるエネルギー位置の差は後の 1.3.1.4.6.1 で議論する。以上より、ペロブスカイト材料のエネルギー準位の解析では、他の材料とは異なり、対数表示グラフを用いた解析方法が有効であることが示された。

表 1.3.1.4-2 スズペロブスカイト薄膜の解析結果一覧

SnF ₂ 添加	通常の解析方法			対数グラフでの解析法		
	VBM / eV	CBM / eV	VBM-CBM差	VBM / eV	CBM / eV	VBM-CBM差
SnF ₂ 添加なし	-0.53	0.87	1.40	-0.04	0.63	0.67
SnF ₂ 20M添加	-0.89	1.23	2.12	-0.34	0.96	1.30

1.3.1.4.2 電子輸送層の酸化チタン薄膜のエネルギー準位評価 — 光照射による仕事関数変化

電子輸送層となる酸化チタン (TiO₂) 薄膜の電子状態の評価をおこなった。酸化チタン薄膜は UPS や XPS 測定時に仕事関数が減少することが報告されている[9]。我々の測定でも UPS 測定中に仕事関数の変化に相当するスペクトルシフトが観測された。UPS スペクトルにおいて、低速エネルギー側の立ち上がりは真空準位の位置を表し、位置の変化は仕事関数が変化していることを意味する。一例としてスパッタ法および塗布 (brookite 型) 法で製膜した TiO₂ 膜の UPS 結果と図 1.3.1.4-5 に示す。UPS スペクトルの測定前後で低速領域の立ち上がりを変化していく様子が観測されており、紫外線照射によって仕事関数が変化していることを示している。太陽電池の駆動環境では光が照射下にあるので、光照射によるエネルギー準位の変化を評価することは重要である。そこで光照射に伴う仕事関数変化に注目し、検証をおこなった。

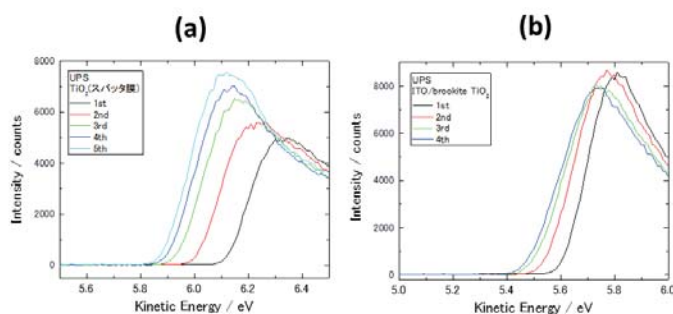


図 1.3.1.4-5 TiO₂ 膜の UPS 測定 (紫外線照射) 中の仕事関数変化
(a)スパッタ法、(b)塗布法 (brookite 型)

表 1.3.1.4-3 にこれまでに測定した TiO₂ 膜の仕事関数測定の結果をまとめる。表に示したのは、通常の測定手順で測定した KP 法および UPS 法から求めた仕事関数値である。光照射されていない KP 法による仕事関数の値が製膜手法で異なっていることがわかる。TiO₂ の仕事関数は、作製条件や作製後の処理 (UV 処理や熱処理) によって変わるので、エネルギー準位の評価は素子で用いる製膜法と同じ TiO₂ 膜で測定する必要がある。また、すべての TiO₂ 膜で、UPS 測定で得られた仕事関数は KP 法による仕事関数より小さい値となっている。すなわち、紫外線照射で仕事関数が減少している。こ

のことはUPSで観測されるTiO₂のエネルギー準位は光照射によって仕事関数が変化した後の状態を見ていることになり、暗条件下に置かれた状態とは異なることを示している。文献[2e]の考察では、仕事関数の減少は紫外線照射によるTiO₂の光触媒反応により、表面の組成が変化すると報告されているが、詳細の機構についてはさらなる研究が必要であると思われる。

表 1.3.1.4-3 スズペロブスカイト薄膜の解析結果一覧

製膜手法	表記	仕事関数 / eV	
		KP	UPS
スパッタ法	c-TiO ₂	4.97	4.86
塗布法	m-TiO ₂	4.16	3.86
塗布法	brookite TiO ₂	4.34	3.98

UPS測定で用いる励起源は $h\nu = 21.22 \text{ eV}$ (58.4 nm)の真空紫外線であり、太陽電池素子の駆動時に照射される波長よりかなり短い波長である。可視・紫外光で実際にどの程度変化するか、KP法を用いてソーラシミュレーターで照射することによる仕事関数変化を調べた。図1.3.1.4-6に真空環境下で測定したTiO₂膜の光照射による仕事関数の変化を示す。縦軸は参照電極に対する仕事関数差である。グラフの灰色部は光をオフ、黄色部はオンにした状態で測定をおこなった結果である。光照射によって仕事関数は減少していき、2分程度で安定している。その後、光を切っても仕事関数はほとんど変化せず、変化は不可逆過程のように見える。

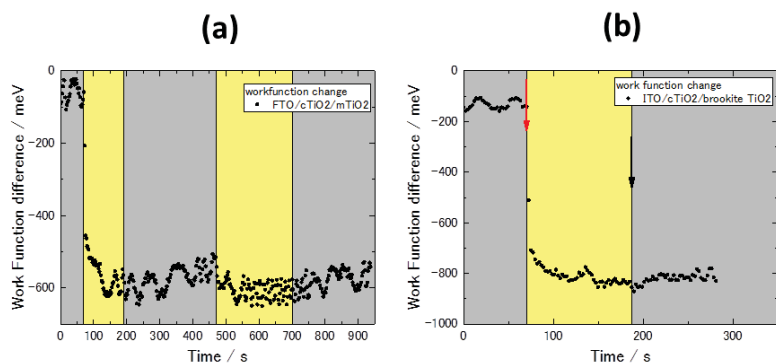


図 1.3.1.4-6 TiO₂膜の光照射による仕事関数変化（真空下）

(a)m-TiO₂、(b)brookite TiO₂

グラフ内の灰色領域は光照射なし、黄色領域は光照射しながらの測定

これに対し、窒素環境下では光をオフにした暗条件下では仕事関数が緩やかに回復していく様子が観測された（図1.3.1.4-7）。光をオフにした（グラフの灰色部）後、仕事関数が増加していき、本装置のグローブボックス内の暗所で1晩保管することでほぼ元の値に回復された。真空下ではこのような現象は見られなかった。グローブボックスは窒素ガスで密閉されているだけなので、おそらく酸素や水分が微量に残っており、それがTiO₂表面に影響を与えていると推察される。

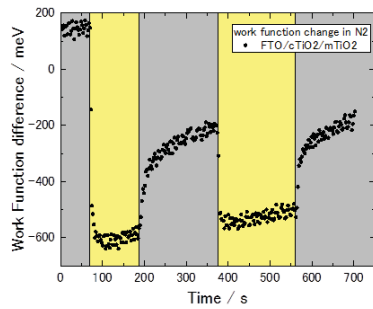


図 1.3.1.4-7 m-TiO₂ 膜の光照射による仕事関数変化（窒素雰囲気）

次に、TiO₂ 層の上に MAPbI₃ 膜（P3 法）を製膜した状態で UPS 測定時に仕事関数が変化するかを検討した。図 1.3.1.4-8 に MAPbI₃ の膜厚が異なる 2 つの試料の UPS 低速領域スペクトルを示す。通常の条件で作製した膜厚 150nm 以上の厚い試料（図の黒線）では仕事関数が 4.46eV と KP 法の結果（4.41 eV）と一致する結果が得られたが、膜厚 100nm 以下の薄い膜試料（図の赤線）では真空準位の位置が大きくシフトし、UPS 法からはケルビンプローブの測定値（4.30 eV）よりかなり小さい 2.32eV の値が得られた。UPS 測定で仕事関数が見かけ上小さく得られることは、試料の導電性が低い場合に起こる試料帯電によるものと考えられるが、今回の場合は膜厚が薄い試料で顕著に観測されているので、ペロブスカイト層内での導電率が低いことによる試料帯電とは考えられない。膜厚が薄いときには励起源の紫外線が TiO₂ 層まで到達することが考えられるため、TiO₂ 層側で紫外線照射のためにポテンシャルが変化したために観測されたと思われる。TiO₂ 上にペロブスカイト層を積層した後でも仕事関数変化が起こっていることは、実際の素子で発電しているときにも電子状態が変化していることが示唆される。今後、エネルギー準位の評価にあたり、光照射による電子状態への影響についてさらに検証を重ねる必要がある。

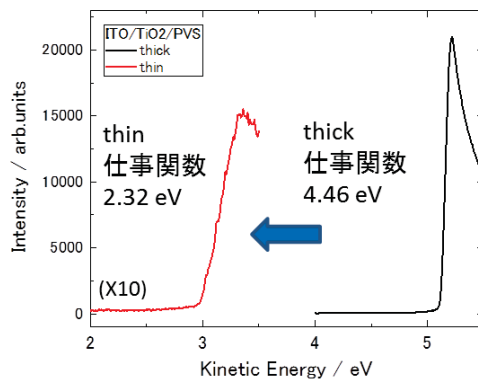


図 1.3.1.4-8 ITO/TiO₂/MAPbI₃ 膜（P3 法）の UPS スペクトル

以上の結果は KP 法と UPS 法を組み合わせることで初めて定量的に評価できたことで、薄膜材料のエネルギー準位評価では KP 法と UPS/LEIPS 法を組み合わせる本測定方法

で検証することで信頼性の高い値を得られると期待され、エネルギー準位を正確に評価する技術であることを示している。

1.3.1.4.3 有機正孔輸送材料のドーパ材添加効果

より効率の高い太陽電池とするためには、ペロブスカイト層の上部に正孔輸送材料を積層することが多い。その際、正孔輸送材料にドーパ材を混入し、素子を作製することもあるので、ドーパ材を入れたことで、エネルギー準位にどのような影響があるかについて調べた。

正孔輸送材料として 2,2',7,7'-tetrakis (N,N'-di-*p*-methoxyphenyl-amine)-9,9'-spirobifluorene (Spiro-OMTAD) および poly(triarylamine) (PTAA) を選んだ。ドーパ材として、Spiro-OMTAD は lithium bis(trifluoro methanesulfonyl)imide (LiTFSI)、4-*tert*-butylpyridine (TBP)、および Co 錯体 (FK102, Aldrich) を、PTAA は LiTFSI および TBP を用い、ドーパ量はこれまでに P3 素子作製などで用いた条件と同じにした。PTAA はドーパ量の異なる 2 種類の膜について測定をおこなった。測定試料は ITO 基板上に塗布法で製膜したが、光電子分光測定で試料帯電を防ぐために溶液の濃度を 1/3 程度に希釈したものを用いた。

ドーパ材がどの程度膜内に入っているかについては XPS 法で確認した。ドーパ材を含む Spiro-OMTAD の XPS スペクトルを図 1.3.1.4-9 に示す。ドーパ材のみに含まれるフッ素や硫黄の信号が検出でき、ドーパ材がどの程度含まれるかの定量解析が可能であった。

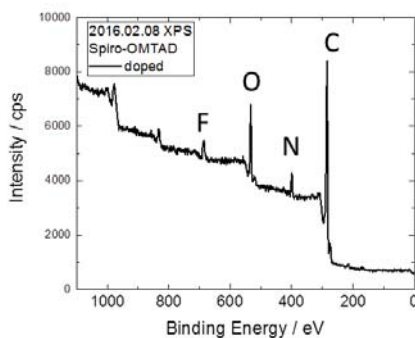


図 1.3.1.4-9 ドーパ材を入れた Spiro-OMTAD の XPS スペクトル

観測されたピークのピーク強度解析をおこない元素比を求めた。Spiro-OMTAD および PTAA の元素比の結果を表 1.3.1.4-4 および 1.3.1.4-5 に示す。カッコ内の数字は溶液の濃度から求めた元素比の計算値である。求められた元素比はおおむね計算で求めた理想の値に近い。この結果から膜内には、溶液の中の濃度比とほぼ同じようにドーパ材が入っていることを確認できた。この結果は、XPS 法でドーパ材の濃度を定量化できることを示しており、ドーパ材が正孔輸送層に適切に導入されているか確認できることがわかった。

表 1.3.1.4-4 XPS スペクトルから求めた元素比 (Spiro-OMTAD)

	C	N	O	F	S
Spiro-OMTAD(ドーブ無)	88.4 (87.1)	3.5 (4.3)	8.1 (8.6)		
Spiro-OMTAD(ドーブ有)	83.5 (82.5)	4.4 (6.8)	9.4 (6.0)	2.3 (3.9)	0.4 (0.8)

表 1.3.1.4-5 XPS スペクトルから求めた元素比 (PTAA)

	C	N	O	F	S
PTAA	95.5 (95.5)	4.6 (4.5)			
PTAA(doped(1))	94.9 (93.2)	4.2 (6.1)	0.4 (0.1)	0.5 (0.5)	検出できず(0.2)
PTAA(doped(2))	92.2 (91.5)	4.3 (6.2)	1.3 (0.2)	1.4 (1.5)	0.8 (0.5)

これらの正孔輸送層の HOMO および LUMO 準位などのエネルギー準位状態をケルビンプローブ、UPS 法、LEIPS 法より決定した。求められたエネルギー準位図を図 1.3.1.4-10 に示す。縦軸は ITO 基板のフェルミ準位に対して取っている。Spiro-OMTAD、PTAA ともドーブ材を入れることによって、仕事関数が 0.2~0.4eV 増加した。UPS スペクトルの形状およびイオン化エネルギーはドーブ材の有無によらず、一定であった。すなわち、HOMO および LUMO 準位はフェルミ準位に対して仕事関数の変化の分だけ上にシフトしたことを意味する。言い換えると、HOMO-LUMO ギャップ内のフェルミ準位の位置が HOMO 準位へ近づいていることに相当し、より p 型半導体になり、正孔注入しやすくなっていることを示唆している。ドーブ材によってアクセプター準位が導入されたと考えられ、電気特性もそれによって変わることが予想される。このように光電子分光法では、同一の測定環境下で HOMO や LUMO 準位のエネルギー位置だけでなく、フェルミ準位がこれらの準位に対してどの位置にあるかを決定することができ、素子の電気特性についてより有用な知見が得られることを示している。

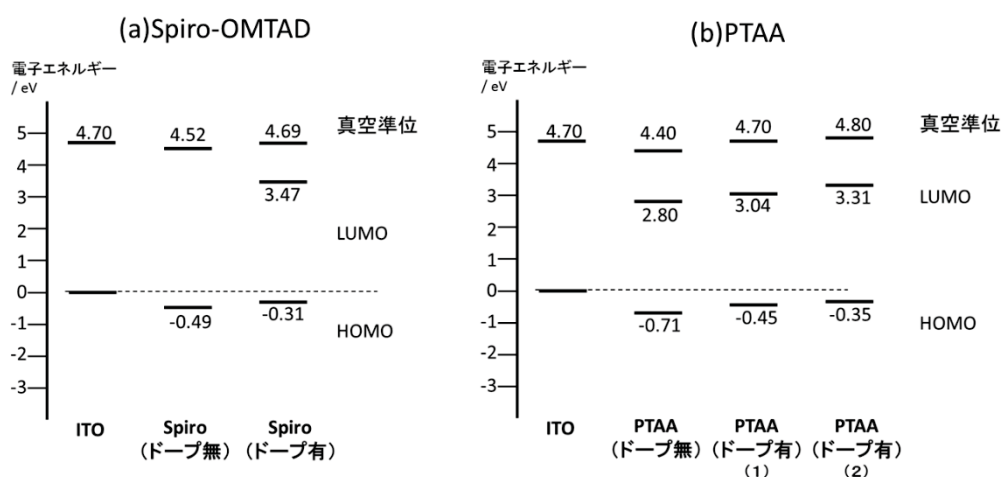


図 1.3.1.4-10 正孔輸送材料のエネルギー準位図
 (※Spiro-OMTAD (ドーブ無) の LUMO は決められなかった)

1.3.1.4.4 鉛ペロブスカイト薄膜のエネルギー準位評価

P3 素子構造のエネルギー準位図：上述の各層のエネルギー準位評価をもとにして、ペロブスカイト基準素子 (P3) 構造のエネルギー準位図を構成した (図 3.1.3-11)。評価にあたり、実際の素子構造に合わせた積層構造を製膜し、それぞれの層のエネルギー準位を測定した。ペロブスカイト層のエネルギー準位決定は 1.3.1.4.1 節で述べた方法で、それ以外の層は通常の直線掃引法でエネルギー準位を求めた。

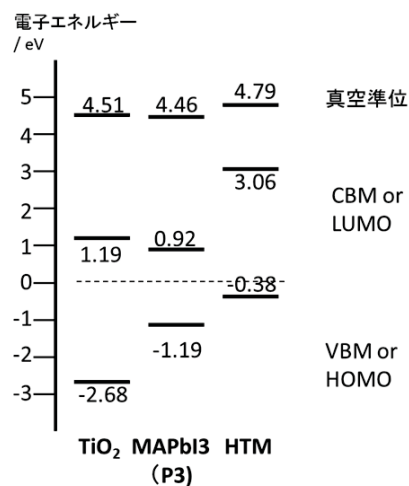


図 3.1.3-11 P3 基準素子構造のエネルギー準位図

正孔輸送に関与する各層の VBM または HOMO は、正孔輸送層で浅く、電子輸送層で深くなっており、ペロブスカイト内で発生した正孔が効率よく正孔輸送層へ移動されることを示している。これに対し、電子輸送層の TiO₂ の CBM は MAPbI₃ より高くなっており、電子移動に適さないように見える。しかし、1.3.1.4.2 に示したように酸化チタン層は光照射により、仕事関数が減少し、エネルギー準位も深くなる。素子駆動時には可視・紫外光を照射しているため、素子としてのエネルギー準位では酸化チタンの準位は図 1.3.1.3-11 より深くなる可能性がある。酸化チタン層を含む素子のエネルギー準位図を議論する際には、光照射によるエネルギー準位シフトも考慮する必要があることが示された。

鉛ペロブスカイト薄膜の LUMO 測定における LEIPS 法の優位性：鉛ペロブスカイト薄膜の IPES を用いた LUMO 準位の報告例[10,11]によると、フェルミ準位より約 1eV の位置に観測されている。IPES 測定では 10 eV 以上のエネルギーの電子線を励起源に用いるため、照射による試料損傷が考えられる。これに対し、5 eV 以下のエネルギーの電子を照射する LEIPS 法では損傷の影響が小さいことが期待される。そこで、ペロブスカイト薄膜に対する電子線照射の影響について検討した。

ITO/TiO₂/MAPbI₃ 構造の試料を用いて測定をおこなった。まず、通常の LEIPS 測定をおこなった。3 回測定領域をスキャンしたところ、スペクトルに大きな変化は見られなかった (図 1.3.1.4-12(a))。この間測定時間は 1 時間弱かかっている。すなわち、LEIPS 測定中で電子線照射による試料の状態が変化していないことを意味し、LEIPS 法で評

価する有効性を示すことができた。

その後、照射する電子線のエネルギーを 25eV とし、試料に照射した後、再度 LEIPS スペクトルを測定し、その変化を見た。照射強度は試料電流でモニターし、 $0.4 \mu\text{A}$ 程度であった。図 1.3.1.4-12(b)に 30 分照射、1 時間照射した後の LEIPS スペクトルを示す。25eV 電子線照射によって、スペクトルが低エネルギー側にシフトしているように見え、立ち上がりが 1eV 付近まで低下し、報告例にある LUMO 準位に近づくことがわかった。このことは、有機薄膜よりも頑強と思われるペロブスカイトにおいても、高いエネルギーを持つ電子線照射によって損傷が起こりうることを示しており、LUMO 準位を正確に評価する手法として LEIPS 法が適していると結論付けられる。

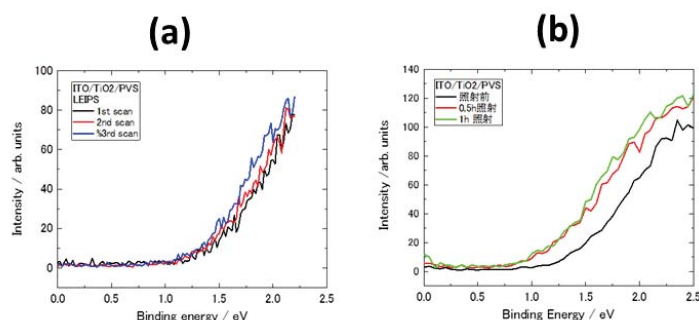


図 1.3.1.4-12 ITO/TiO₂/PVS の LEIPS スペクトル
(a) LEIPS スペクトルの各スキャン (25eV 電子線照射前)
(b) 25eV 電子線照射による LEIPS スペクトル変化

鉛ペロブスカイト共蒸着膜を用いた界面での電子状態の評価：各層間でのエネルギー準位を比較するには、層界面近傍のエネルギー準位を観測することも重要である。接触界面ではバルクとは環境が異なるため、バンドベンディングなど、エネルギー準位がバルクの状態からシフトすることが考えられるからである。しかし、通常用いられる塗布法では同一の作製条件で膜厚を精密制御することは困難である。これに対し、真空蒸着法を用いて鉛ペロブスカイト試料を製膜することにより製膜条件を容易に制御することが可能となる。任意の膜厚の鉛ペロブスカイト層を形成できることから、電荷輸送層と鉛ペロブスカイト層の界面の電子状態が膜厚によってどのように変化していくかを解析することが可能となる。産総研において開発されたレーザー共蒸着システムを用いて鉛ペロブスカイト層を形成した試料の光電子分光スペクトル解析を行った。ホール輸送層としては産総研において素子作製で実績（変換効率 16%）のある NiOx/PCDTBT を用いた。ITO つきガラス基板上にホール輸送層のみを製膜した試料とさらに鉛ペロブスカイトを 5 nm、10 nm、20 nm 蒸着させた試料について UPS および LEIPS 測定を行った（図 1.3.1.4-13）。

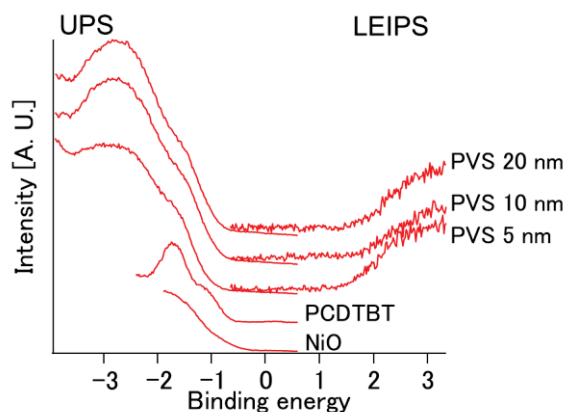


図 1.3.1.4-13 ホール輸送層 (NiO_x/PCDTBT) とレーザー蒸着法により製膜したペロブスカイト薄膜 (膜厚 5~20 nm) の UPS および LEIPS スペクトル

UPS および LEIPS 測定から求めたエネルギー準位を図 (図 1.3.1.4-14) にまとめて示す。ホール輸送層のイオン化ポテンシャルは NiO_x について 5.44 eV、PCDTBT について 5.35 eV と、文献値に近い値が得られた。ペロブスカイトのエネルギー準位に関しては膜厚により変化していく様子が観察された。

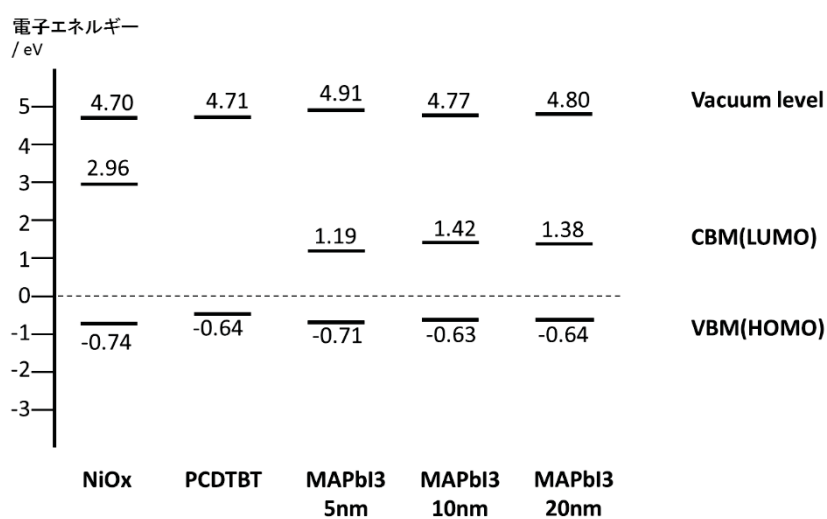


図 1.3.1.4-14 UPS および LEIPS スペクトルより求めたエネルギー準位の膜厚変化

真空蒸着を用いて膜厚を変化させた試料を作製し、その UPS、LEIPS の測定を行うことでホール輸送層/ペロブスカイト界面近傍でのエネルギー準位の変化を測定する事ができた。このようにして得られたエネルギー準位の変化が界面バンドベンディングとして妥当であるかを検証していくことで、正孔輸送層/ペロブスカイト界面でのエネルギー準位接続についての知見が得られることが期待される。

1.3.1.4.5 スズペロブスカイト薄膜のエネルギー準位評価

SnF₂ 添加によるエネルギー準位変化の検証：非鉛ペロブスカイト材料の候補の1つとしてスズペロブスカイトが広く注目されている[12,13]。スズペロブスカイト((CH₃NH₃)SnI₃; MASnI₃)のエネルギー準位の評価をおこなった。スズペロブスカイトは、内包される2価スズイオンが酸素によって容易に酸化され、4価スズになるため、素子の安定が問題になっている。4価イオンができることによって不純物準位が形成され、それが素子性能に影響することが考えられている。近年、MASnI₃などのスズペロブスカイト層にSnF₂を混入することで、酸化の進行を抑制し、素子特性が向上することが報告されている[12,13]。SnF₂がスズ二価イオンの酸化を防ぐことで、エネルギー準位にどのような影響を与えるか、を調べた。

ITO上に塗布したMASnI₃のUPSおよびLEIPSスペクトルを図1.3.1.4-15に示す。横軸はフェルミ準位を基準とした束縛エネルギーである。黒線はSnF₂が添加されていないMASnI₃、赤線がSnF₂を20M添加したMASnI₃のスペクトルである。

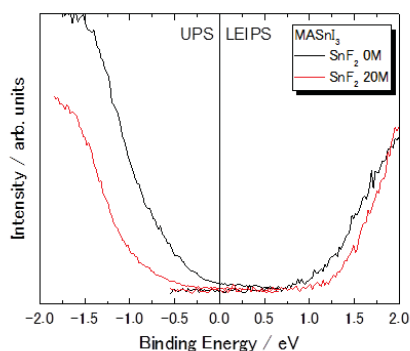


図 1.3.1.4-15 ITO/MASnI₃のUPS、LEIPSスペクトル
黒線：SnF₂添加無し、赤線：SnF₂(20M)添加

UPS、LEIPSともSnF₂がない方が、フェルミ準位に近い側から立ち上がっている。スペクトルで構造がある領域はエネルギー準位が存在することを意味するので、SnF₂を入れることで、フェルミ準位に近いこれらの準位が減少していることを示している。

1.3.1.4.1の方法で求めたエネルギー準位の値を表1.3.1.4-6にまとめる。SnF₂が入っていないMASnI₃薄膜では、VBMはフェルミ準位近傍にありCBMも小さい値となった。これに対し、SnF₂を添加した場合、VBMは深く、CBMは高くなり、そのエネルギー差は1.30 eVとMASnI₃の光学ギャップ[7,8]と同等の値を得た。そのため、SnF₂を添加したMASnI₃のVBMおよびCBMはMASnI₃由来のものであることが示唆される。一方でSnF₂無しでVBM-CBMエネルギー差が0.67 eVと小さくなるのは、MASnI₃のギャップ内に新しい準位が形成されていることによるものである。

スズペロブスカイトでは、スズの酸化によって、Sn²⁺イオンがSn⁴⁺になることで、4価のイオンがドーパントとして働くことが報告されている[12,13]。SnF₂が加わっていない場合は、少量の酸素や不純物の混入による材料の劣化で4価のイオンが混ざってしまい、それが欠陥や不純物準位として形成されていると考えられている。SnF₂をい

れることで、酸化が抑制され、4価イオンの形成が阻止されることでギャップ内準位が減少したために、VBMとCBMのエネルギー差がMASnI₃の光学ギャップと一致した。これらギャップ内準位の状態は電気伝導度やキャリア密度と密接に関係しており、素子特性にも影響があると推察される。

表 1.3.1.4-6 ITO 上の MASnI₃ 薄膜のエネルギー準位解析結果

SnF ₂ 添加	対数グラフでの解析法		
	VBM / eV	CBM / eV	VBM-CBM差
SnF ₂ 添加なし	-0.04	0.63	0.67
SnF ₂ 20M添加	-0.34	0.96	1.30

スズペロブスカイト太陽電池素子のエネルギー準位図の検証：エネルギー準位の位置によって素子の発電特性にどのような影響を与えるかを、実際の素子構造に合わせた積層試料を測定することで調べた。素子構造は、FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/MASnI₃/PTAA/Au とし、電子輸送層の酸化チタン、ペロブスカイト層の MASnI₃、正孔輸送層の PTAA のエネルギー準位をそれぞれ求めた。ペロブスカイト薄膜は 1.3.1.4.1 で説明した解析法で、それ以外は一般的な直線掃引の解析法でエネルギー準位を求めた。結果を図 1.3.1.4-16 に示す。左が SnF₂ を入れていない場合、右が SnF₂ を入れた場合のエネルギー準位図である。

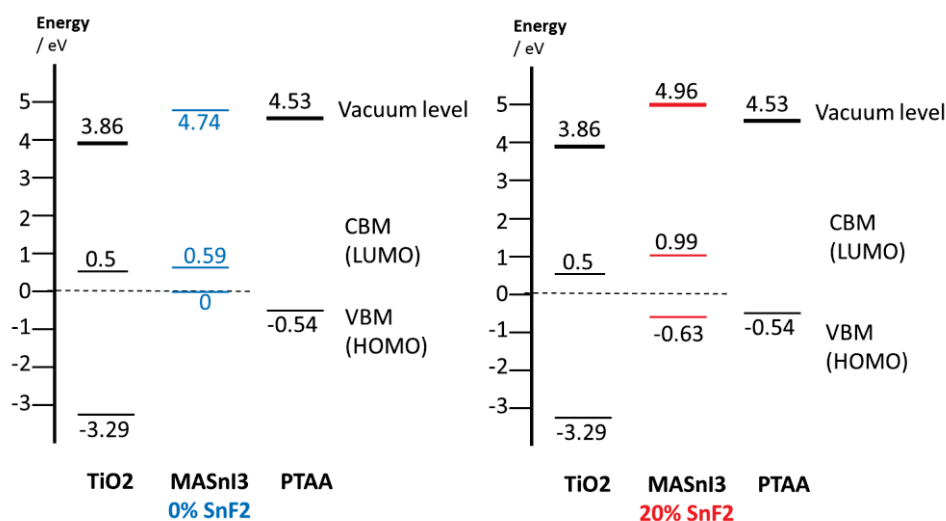


図 1.3.1.4-16 MASnI₃ 太陽電池素子のエネルギー準位図
左：SnF₂ なし、右：SnF₂ あり

SnF₂ が入っていない MASnI₃ の VBM はフェルミ準位と同じ位置にあり、PTAA の HOMO よりも高い。すなわち、MASnI₃ 内でできた正孔は PTAA の HOMO へ移動できない。また、CBM も TiO₂ の CBM とほぼ同じ位置にある。そのため、SnF₂ を入れない場合、発電特性は発現しないことが推測される。これに対し、SnF₂ を入れた MASnI₃ の VBM は PTAA の HOMO よりも深くなり、正孔輸送が問題ないことが予想される。CBM も TiO₂ の CBM よりも高い位置にあり、電子輸送もできることを示している。以上より、MASnI₃ 膜に SnF₂ を入れることで素子の発電は可能となることがエネルギー準

位の位置関係から示すことができた。

1.3.1.4.6 ビスマス化合物材料のエネルギー準位評価

スズとは別の非鉛材料としてビスマスを含む材料についての研究が広まっている [14]。ビスマスを含むルドルファイト化合物を用いた素子の検討にあわせて、これらの材料のエネルギー準位評価をおこなった。一例として、 AgBiI_4 の UPS および LEIPS スペクトルを示す (図 1.3.1.4-17)。ペロブスカイト材料の解析法とは異なり、縦軸が通常の線型表示のグラフ表示において、スペクトルの立ち上がりが鮮明に判別できる。そのため、図の赤線で示したようにこのグラフでの直線掃引から VBM および CBM のエネルギー位置を求めることができた。このことは立ち上がり近傍の電子状態はペロブスカイトとは異なっていることが考えられる。

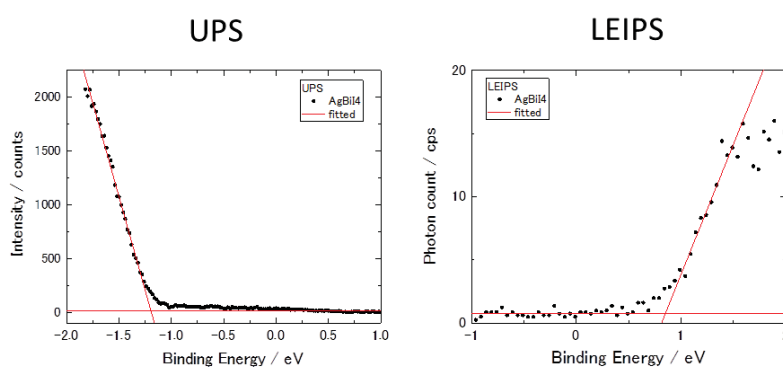


図 1.3.1.4-17 AgBiI_4 薄膜の UPS/LEIPS スペクトル
左 : UPS スペクトル、右 : LEIPS スペクトル

他の材料も同様の方法で解析をおこない、得られた VBM および CBM の値をイオン化エネルギーの数値とともに図 1.3.1.4-18 にまとめる。これらの化合物のいくつかは電子線照射に弱く、LEIPS スペクトルが取得できず、CBM が求められない試料もあった。参考として電子輸送層の候補である TiO_2 の CBM および正孔輸送層として PTAA の HOMO の位置を点線で示した。値が得られた材料では、VBM と CBM のエネルギー差はどれも 1.8 eV 程度で、光学ギャップの値とほぼ同じ値が得られている。この一連の材料では、一般的な直線掃引の解析法でエネルギー準位を正しく評価できていると考えられる。

VBM の位置は AgBiI_4 が 1.46 eV とやや深い、それ以外は 1~1.2 eV 付近に位置する。 AgBiI_4 のみ、HOMO が深い理由については明らかではなく、今後、理論計算などと比較、検討する必要がある。いずれの材料も VBM は、PTAA の HOMO よりも深い位置にあり、正孔輸送については問題ないと考えられる。CBM の位置も 0.6 eV ~ 0.7 eV と材料による差は小さく、かつ、 TiO_2 層の CBM よりも高い位置にあるので、電子も問題なく輸送できると予想される。従って、酸化チタン層、PTAA 層を用いた素子において、エネルギー準位図からはどの材料でも発電は可能であることが示された。

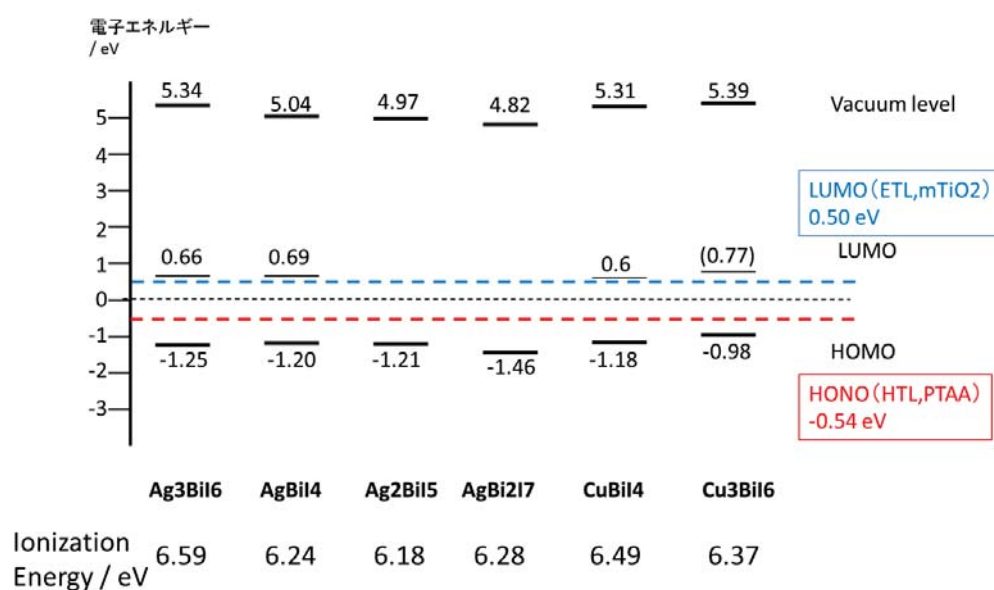


図 1.3.1.4-18 ビスマスドルファイト材料のエネルギー準位
CBMの値がないものはLEIPSスペクトルが取得できなかった

参考文献

- [1] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [2] N. J. Jeon, J. H. Noh, W. S. Yang, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo and S. Il Seok, *Nature* **517**, 476 (2015).
- [3] N. Ahn, D.-Y. Son, I.-H. Jang, S. M. Kang, M. Choi and N.-G. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8696 (2015).
- [4] D. P. McMeekin, G. Sadoughi, W. Rehman, G. E. Eperon, M. Saliba, M. T. Hörantner, A. Haghighirad, N. Sakai, L. Korte, B. Rech, M. B. Johnston, L. M. Herz and H. J. Snaith, *Science* **351**, 151-155 (2016).
- [5] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T. Song, H. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* **345**, 542 (2014).
- [6] J. Endres, D. A. Egger, M. Kulbak, R. A. Kerner, L. Zhao, S. H. Silver, G. Hodes, B. P. Rand, D. Cahen, L. Kronik, A. Kahn, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2722 (2016).
- [7] F. Hao, C. C. Stoumpos, R. P. H. Chang, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8094 (2014).
- [8] P. Marshall, R. I. Walton, R. A. Hatton, *J. Mater. Chem.* **3**, 11631 (2015).
- [9] S. Gutmann, M. A. Wolak, M. Conrad, M. M. Beerbom, R. Schlaf, *J. Appl. Phys.* **107**, 103705 (2010).
- [10] C. Wang, C. Wang, X. Liu, J. Kauppi, Y. Shao, Z. Xiao, C. Bi, J. Huang, Y. Gao, *App. Phy. Lett.* **106**, 111603 (2015).
- [11] P. Schulz, L. L. Whittaker-Brooks, B. A. MacLeod, D. C. Olson, Y.-L. Loo, A. Kahn, *Adv. Mat. Interfaces* **2**, 1400532 (2015).
- [12] W. Liao, D. Zhao, Y. Yu, C. R. Grice, C. Wang, A. J. Cimaroli, P. Schulz, W. Meng, K. Zhu,

R.-G. Xiong, Y. Yan. *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.201602992 (2016).

[13] F. Wang, J. Ma, F. Xie, L. Li, J. Chen, J. Fan, N. Zhao, *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3417 (2016).

[14] B.-W. Park, B. Philippe, X. Zhang, H. Rensmo, G. Boschloo, E. M. Johansson, *Adv. Mater* **27**, 6806 (2015).

1.3.1.5 総論

本課題で開発したエネルギー準位測定装置を用いて、有機およびハイブリッド材料のエネルギー準位を解析した。装置の特長として、実験結果の信頼性を上げるために、有機薄膜に対する低ダメージ化を図るべく、紫外光電子分光（UPS）法に低エネルギー逆光電子分光（LEIPS）法やケルビンプローブ（KP）法を組み合わせ、同一の試料を同一の環境下で測定できる点にある。UPS および IPES では励起源として真空紫外線や電子線を用いており、特に有機薄膜への損傷や帯電が懸念される。そこで、これらの励起源を必要としない非接触の測定法である KP 法から仕事関数値を求め、UPS、LEIPS 法で得られる仕事関数値と比較することで、測定値の信頼度を上げることができた。

本測定装置を用いることによる利点の 1 つは、イオン化エネルギー、電子親和力だけでなく、仕事関数も決定できることである。仕事関数値からフェルミ準位の位置を決めることができ、本測定を通して各材料の電気特性に対する考察や材料間でのエネルギー準位の相対位置に関する知見を得た。例えば薄膜材料へのドーパ材添加により、フェルミ準位がギャップ内のどこにシフトするかなど、半導体特性の変化や導電率の向上などについてエネルギー準位の観点から議論した。また、素子構造と同じ層構造の測定をおこなうことで、各層のエネルギー準位の相対位置を議論することができ、単膜状態ではなく素子構造におけるエネルギー準位図を求めることができた。そのため、光電子分光法を用いたエネルギー準位解析は太陽電池素子の特性を理解する上で重要な情報を与え得る手法であると考えられる。これらの情報は本手法でのみ得られるもので、素子における電気特性の理解には重要となる。表 1.3.1.5-1 に他手法との比較をまとめた。他の手法では簡便性などの利点はあるものの、素子構造にした時のエネルギー準位を直接観測するのはかなり難しいため、本評価手法によってさらに正確な描像を得ることができたと考える。

表 1.3.1.5-1 エネルギー準位評価法の比較

解析法	利点	弱点
UPS+IPES (LEIPS)	<ul style="list-style-type: none"> ・被占準位、空準位の直接観測 ・仕事関数が決定できる(フェルミ準位) ・積層構造のエネルギー準位の相対位置がわかる 	<ul style="list-style-type: none"> ・真空中でのみ測定可 ・装置が高価 ・試料帯電が起きやすい ・表面部分を検出(～数nm)
CV	<ul style="list-style-type: none"> ・HOMO、LUMOの両方を決定できる 	<ul style="list-style-type: none"> ・基準電極が必要 ・溶液内でのみ測定可 ・単膜の情報のみ
PYS+光学ギャップ	<ul style="list-style-type: none"> ・測定が容易 ・窒素雰囲気(大気)下で測定可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・単膜の情報のみ ・吸収ギャップによるLUMO決定はIPESとは異なる可能性が高い
理論計算	<ul style="list-style-type: none"> ・サンプル作製の必要なし 	<ul style="list-style-type: none"> ・絶対値は再現しないことが多い(定量性は低い) ・1分子の計算(有機化合物の場合)、凝集系とは異なる
電気測定	<ul style="list-style-type: none"> ・デバイス駆動下のキャリアの注入障壁 	<ul style="list-style-type: none"> ・エネルギー準位の位置は特定できず ・回路モデルの構築

有機半導体としてバルクヘテロ型太陽電池で用いられる p 型および n 型半導体のエネルギー準位の解析をおこなった。有機薄膜材料における励起子効果の影響と検証するために、HOMO と LUMO のエネルギー差と光学ギャップの値を比較し、両者の値は一致しないことをみた。バルクヘテロ膜の測定をおこない、混合膜内での 2 つの薄膜材料のエネルギー準位の相対的な位置関係に関する知見を得た。その結果、有機のバルクヘテロ膜に関しては、単膜でのイオン化エネルギーと電子親和力を用いてエネルギー準位を接続させる方法で問題がないことを確認した。ハイブリット材料として、鉛および非鉛（スズのペロブスカイト薄膜やビスマスルドルファイト化合物）のエネルギー準位を評価した。また、素子で用いられる周辺のパッファ層の解析もおこない、素子構造におけるエネルギー準位図を求めることができた。

これらの測定による素子のエネルギー準位図から、素子の発電特性について矛盾しない結果を得ているが、 V_{oc} や J_{sc} の値との定量的な比較の評価までにはまだ至っていない。素子特性にはエネルギー準位だけでなく、膜構造や界面での現象など、他の要因も絡み合っていることが考えられるので、さらに様々な作製条件で製膜した膜で他の物性と併せて評価することが重要となると考えられる。

1.3.2 電荷トラップ状態評価技術の開発 (CEREBA、九州大学、ISIT)

有機デバイスの劣化において、有機半導体内部および接合界面での電荷トラップ状態が密接に絡んでいる。本項目では、電荷トラップ状態の定量的な測定が可能な熱刺激電流 (Thermally Stimulated Current: TSC) 測定法を用いて、有機薄膜太陽電池材料の劣化評価を行い電荷トラップ状態と太陽電池特性との相関を見いだすと共に、材料劣化挙動を明らかにし、新規材料開発の指針を示すことを目標とした。

熱刺激電流測定法 (Thermally Stimulated Current : TSC 法) は、試料に電界を加えることにより試料内部に分極や電荷トラップを発生させ、昇温過程での脱分極電流、分極電流、自発分極電流を測定する手法である。これまで TSC 法は、有機系材料及び無機系材料を始めとした誘電体中の電荷現象や半導体のトラップ準位の測定に使用されてきたが、最近では、高分子の分子運動や緩和過程の解析手段としても展開されてきた[1,2]。さらに、有機電子材料の電荷トラップの計測が可能であることから、2000 年頃から有機半導体の TSC 法と電荷トラップサイトのエネルギー深さおよび電荷トラップ密度の解析が試みられ始めた[3,4]。さらに、2007 年頃から有機半導体デバイスの有機層内部や絶縁層近傍の電荷トラップを計測する手法として応用され始めた計測法で有り、有機素子への応用は比較的新しい手法である。本手法は、特に近年、有機エレクトロニクスの分野において、電子デバイスの性能向上や劣化メカニズムの解明につながる知見を得る手段として用いられている[5-15]。

1.3.2.1 バルクヘテロ型有機太陽電池の TSC を用いた劣化解析

1.3.2.1.1 目的

P3HT と PCBM を用いたバルクヘテロ型太陽電池において、光連続照射により特性の劣化が観測され、アニール処理を行うことにより、その劣化が回復する現象が報告されている[7]。TSC 測定は、昇温過程でのキャリアトラップからの脱トラップ電流を測定する手法であり、連続光照射により劣化したバルクヘテロ型太陽電池のキャリアトラップを評価できるとともに、高温まで測定を行うことによりアニール処理を同時に行うことが可能である。本研究では、より性能が良い P3HT と ICBA を用いた素子を、バルクヘテロ型太陽電池の基準素子とし、TSC 評価により、劣化回復現象におけるキャリアトラップの影響について検討を行った。

1.3.2.1.2 バルクヘテロ型太陽電池素子の作製方法と太陽電池特性

ウェットプロセスで作製できる有機太陽電池の基準素子候補として、ホール輸送層に poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrenesulfonate) (PEDT/PSS)、p 型半導体に Regioregular Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT)、n 型半導体に、Di[1,4]methanonaphthaleno[1,2:2',3';5,6:6',3'']fullerene-C60-Ih, 1',1'',4',4''-tetrahydro-, (ICBA) を用いたデバイスを作製し、評価を行った。用いた材料の構造を図 1.3.2.1-1 に示した。この indene 誘導体 ICBA を用いたバルクヘテロ型太陽電池では、G. Zhao らによって、材料混合比や熱処理条件の最適化が行われ、変換効率 (PCE) 6.48 %、開放電圧 (Voc) 0.84 V、短絡電流 (Isc) 10.61 mA/cm²、F.F. 72.7 %の効率を有するバルクヘテロ型太陽電池が報告されている[16]。

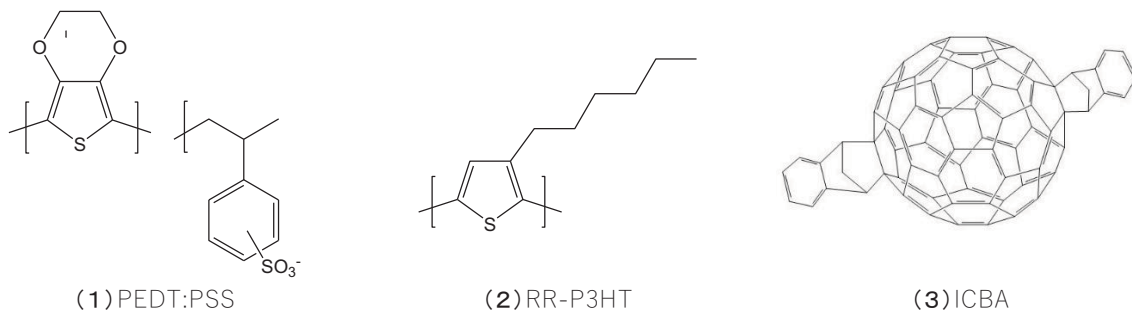


図 1.3.2.1-1 評価に用いた材料の構造

ウェットプロセスを用いた有機太陽電池の作製方法

- ① 水分及び酸素を 1 ppm 以下に制御した窒素雰囲気グローブボックス（以下、GB）注で、P3HT を 54 mg と ICBA を 27 mg をスクリー管瓶に取り、3 mL の chlorobenzene に溶解させた。
- ② そのまま GB 中、室温で 3 日間攪拌した。
- ③ 大気中で、洗浄した ITO 基板上へ PEDOT:PSS を 3,000 rpm、60 sec の条件でスピノコート成膜し、200°C で 10 分間乾燥した。
- ④ 上記 PEDT:PSS を成膜した ITO 基板を GB に導入し、その基板上へ成膜前に 40°C に加熱した。P3HT : ICBA/chlorobenzene 溶液を、GB 中で滴下量 300 μ L、1,700 rpm、120sec の条件でスピノコート成膜し、80°C で 5 分間乾燥した。
- ⑤ GB と連結した真空成膜装置に搬送し、 2.0×10^{-4} Pa 以上の高真空下で、Al を 1.0 ~ 2.5 $\text{\AA}/\text{s}$ 程度の蒸着スピードで、1,500 \AA 成膜した。
- ⑥ 同じく大気にさらすことなく、真空蒸着装置から GB に搬送し、110°C で 10 分間、さらに、140°C で 5 分間アニールして、ガラス封止をして特性評価を行った。

下記に作製したデバイスの構造を示す。

Glass /ITO (150 nm)/PEDT:PSS (30 nm)/P3HT:ICBA (100 nm)/ Al (150 nm)

図 1.3.2.1-2 に作製した P3HT:ICBA を用いたバルクヘテロ型太陽電池の特性を示した。その特性は、変換効率 (PCE) : 4.05 %、開放電圧 (Voc) 0.73 V、短絡電流 (Isc) 10.2 mA/cm²、F.F. 55 %程度に留まった。この原因は、参考文献[16]と比較すると、本材料系では、バルクヘテロ構造を構築するための熱処理条件に敏感であり、F.F.が小さいことからシャント抵抗が大きくなることが予想され、バルクヘテロ構造の最適化十分ではない可能性がある。しかし、安定して同じ程度の特性を示すデバイスを作製できたことから、TSC 評価に耐えうると判断し評価に進んだ。

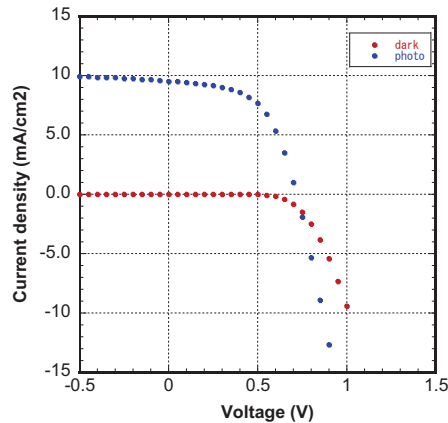


図 1.3.2.1-2 太陽電池の特性

1.3.2.1.3 バルクヘテロ型太陽電池素子の光劣化と TSC スペクトル

P3HT と ICBA を用いたバルクヘテロ型太陽電池基準素子を作製し、特性評価ののち、AM1.5 に 3 時間照射した。さらに太陽電池特性を計測し TSC 測定を行った。TSC の測定条件は、次の通りである。

素子構造：

バルクヘテロ型有機太陽電池基準素子

ITO (150 nm) /PEDT:PSS (30 nm) /P3HT:ICBA (100 nm) /Al (150 nm)

測定条件：

冷却時印加電流：無し

冷却温度：液体窒素により冷却するため、基板温度は-80 K 程度まで冷却

昇温速度：10 K/min

TSC 測定温度範囲：90 K (-183 °C) ~423 K (150 °C)

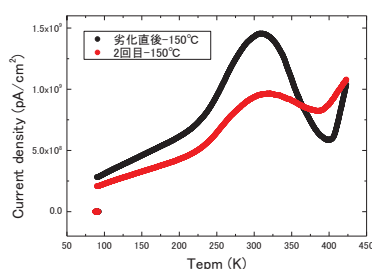
コレクティングバイアス：-1.0 V

この TSC 測定では、150°Cまで加熱するため、薄膜がアニールされることになる。TSC 測定後デバイスを室温に戻し、再び太陽電池特性を評価した。表 1.3.2.1-1 に得られた特性をまとめた。基準素子では、連続光照射とともに変換効率が 4.11%から 3.04%へと減少した。さらに、TSC を測定することによって、基準素子が 150°Cでアニールされることになり、構造トラップに捕捉されたキャリアが脱トラップするため、特性は回復した[7]。基準素子では、構造トラップにより捕捉されたキャリアにより開放電圧が減少し、短絡電流、F.F.ともに減少する様子が明確に観察された。この測定では、150°Cでのアニール時間を定めていないが、10 K/min (0.17 K/s) で加熱され、150°Cに到達した時点で速やかに冷却される。測定条件から、150°C付近でのアニール時間は数分であると考えられるが、速やかに脱トラップが起こり、特性が回復していることが分かる。TSC は、光照射後の TSC からアニール (回復) 後の TSC をベースラインと考え、差ス

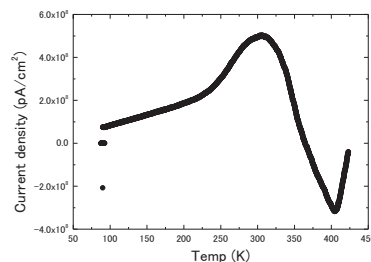
ペクトルとして図 1.3.2.1-3 に示した。差スペクトルは 300 K にトップピーク、400 K にボトムピークを有することが分かった。差スペクトルのトップピークは、アニールにより脱トラップしたトラップサイトを示していると考えられる。一方、ボトムピークは、P3HT : PCBM の系では見られなかった現象であり、300 K で脱トラップしたキャリアが深いトラップ準位である 400 K のトラップサイトに捕捉したことを示唆していると考えられるが、今後、デバイス構造を工夫し、差スペクトルのメカニズムを明らかにする必要がある。

表 1.3.2.1-1 連続光照射及び TSC 測定後の太陽電池特性のまとめ

	作製直後	3 時間光照射後	TSC 測定後
PCE (%)	4.11	3.04	4.01
V_{oc} (V)	0.83	0.71	0.83
I_{sc} (mA/cm ²)	8.79	8.47	8.74
F.F. (-)	0.56	0.50	0.56



(1) 連続光照射後の TSC スペクトル(黒)と
脱トラップ後の TSC スペクトル(赤)



(2) 連続光照射後の TSC と
脱トラップ後の TSC の差スペクトル

図 1.3.2.1-3 連続光照射後の TSC スペクトル

1.3.2.1.4 単層素子の TSC スペクトル

デバイスの TSC スペクトルの挙動解析やピークの同定には、基準素子を構成する材料の TSC スペクトルや、モデルとして構成する材料間の界面を形成したデバイスの TSC スペクトルとの比較が重要なデータとなる。そこで、基準素子を構成する材料について、TSC スペクトル測定を行った。測定条件は下記の通りである。

素子構造：

バイポーラー型単層素子

ITO (150 nm) /P3HT (200 nm) または ICBA (200 nm) /MgAg (100 nm)

測定条件：

冷却時印加電流：1 mA/cm²、2 分間

冷却温度：液体窒素により冷却するため、基板温度は-80 K 程度まで冷却

昇温速度：10 K/min

TSC 測定温度範囲：90 K (-183 °C) ～423 K (150 °C)

コレクティングバイアス：-0.01 V

その結果を図 1.3.2.1-4 に示した。P3HT では、100 K から 150 K にかけてブロードな TSC が観察され、200 K で別のピークが観察された。参考文献[17]では、トラップを埋める手法が異なるが、参考にするると 100 K～150 K 付近の TSC は P3HT のバルク内のホールトラップで有り、200 K の TSC は ITO と P2HT の界面トラップであると同定してある。今回の測定では、トラップ種とトラップの起源についての評価まで達することができなかったが、参考文献[17]と同様のトラップであると考えられる。また、ICBA は単層膜の成膜を試みたが、表面凹凸が激しいもろい薄膜となってしまいデバイス化が困難であり TSC 測定はできなかった。

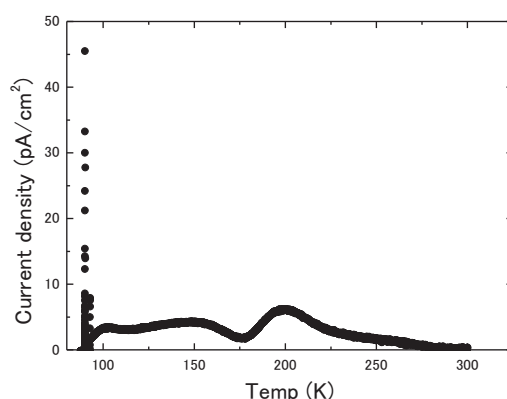


図 1.3.2.1-4 P3HT の TSC スペクトル

1.3.2.1.5 まとめ

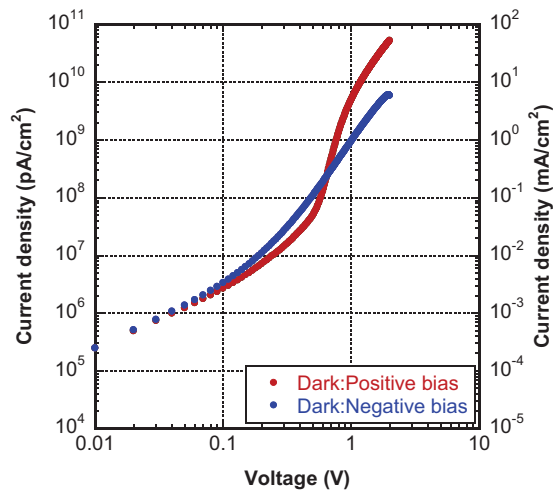
先行文献[7]で検討されている P3HT:PCBM を用いたバルクヘテロ型太陽電池よりも、n 型半導体をより高性能が実現されている ICBA に変えて、TSC を用いた劣化解析を試みた。光の連続照射による劣化、及び、アニールによる回復実験では、3 時間の光照射により変換効率は、4.11%から 3.04%へ減少するが、太陽電池を 150°C に加熱することによって、4.01% まで回復した。そのときの TSC の差スペクトルは、300 K にトップピークが有り、400 K にボトムピークを有する形状となった。このことから、300 K にあるキャリアトラップから、脱トラップが起こったことがわかる。さらに、400 K のボトムピークは、300 K で脱トラップしたキャリアが捕捉され、再度脱トラップした可能性がある。しかしながら、ピークの同定を行うための単層素子の安定性が無く、ピークの同定までは到達できなかった。

参考文献[7]では、バルクヘテロ型有機太陽電池の TSC スペクトルは、劣化によって生じたトラップキャリアの脱トラップによる電流をベースラインとの差スペクトルとして表されている。その文献中で光照射による劣化を回復させたときのメカニズム解明に TSC が有効であると考え、参考文献に従った評価を中心に組み立ててきた。しかし、様々な構造の太陽電池や測定手法に取り組む中で、下記に示すような大きな課題があることが明らか

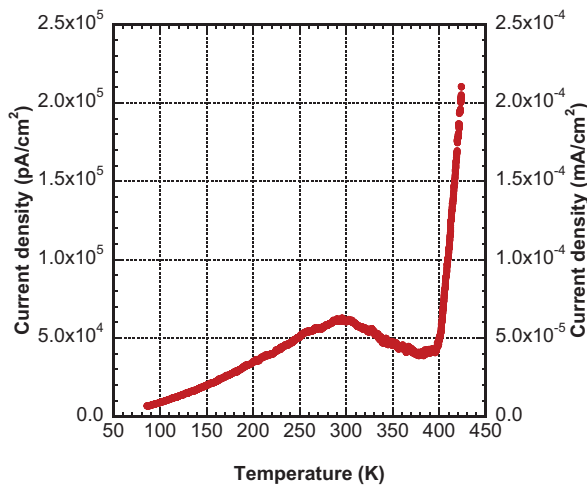
になった。TSC は、薄膜デバイス内に存在するキャリアトラップを評価できることから、劣化および回復現象のメカニズム解明及び非破壊での劣化解析に繋がる可能性は高いが、課題を解決する手法を検討しながら、劣化解析に取り組む必要がある。

① TSC の測定電流値

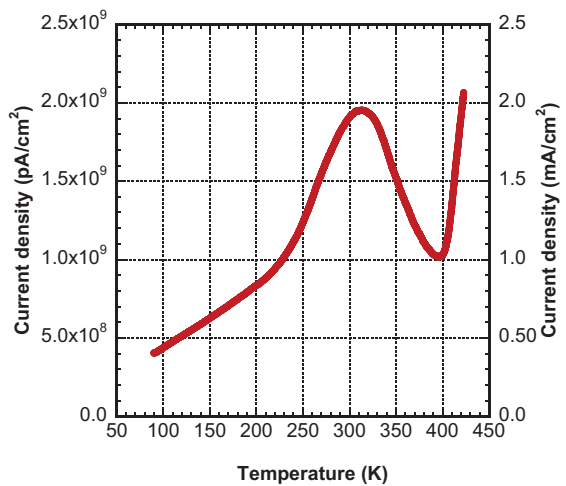
有機 EL やドライブプロセスで観察される TSC は、数百 pA/cm^2 程度の電流密度となる。しかし、ICBA を用いたバルクヘテロ型太陽電池基準素子では、電流－電圧測定時に -0.01 V 程度の電圧印加時においても、図 1.3.2.1-5 (1) に示した様に $10^{-4} \text{ mA}/\text{cm}^2$ 程度の電流が注入されてしまう。理論的には、ベースラインを差し引くことにより、トラップキャリアを評価できるはずであるが、桁違いに大きな注入電流中から、トラップキャリアに依る TSC を見出すことは非常に困難であると考えられる。図 1.3.2.1-5 (2) と (3) に TSC のコレクティングバイアス依存性を示した。これは、バルクヘテロ型太陽電池基準素子に一度も光を当てること無く、また、冷却時にトラップを埋める電流も流していない条件で測定したため、ベースラインの測定となる。この測定では、電流密度－電圧特性で得られる電流のオーダーと一致していることから、ベースラインは注入電流を観察している可能性がある。ただし、注入電流は、キャリア移動度に依存するため、温度に対して単調な依存性を示すと考えられるが、トップピークとボトムピークを持つスペクトルになっていることから、薄膜内部または界面の情報を測定している可能性も高い。注入電流の影響を抑制するため、基準素子構造そのものを TSC 測定するのでは無く、膜厚を厚くしたり、カソード電極の材質を変えたりすることにより注意深く測定を行い、ベースラインを形成する TSC を明確に理解する必要がある。



(1) 基準素子の J-V 特性



(2) TSC スペクトル ($V_c = -0.01$ V)



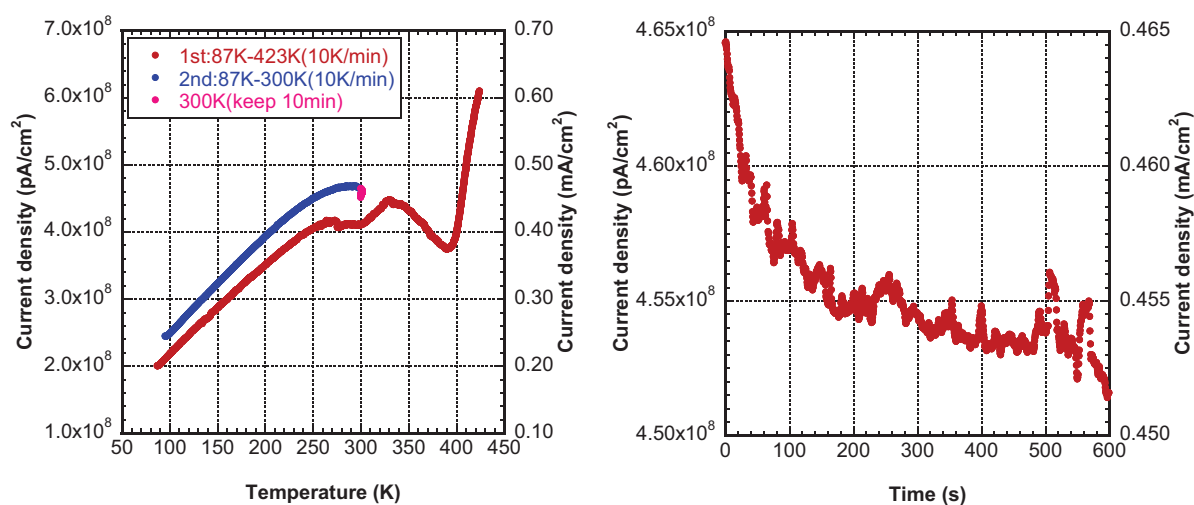
(3) TSC スペクトル ($V_c = -1.0$ V)

図 1.3.2.1-5 TSC スペクトルの電流値の比較

② 加熱を停止したときの TSC の挙動

図 1.3.2.1-6 に TSC 測定中に 300 K で加熱を一時停止したときの TSC の変化を示した。観察されている電流が TSC であれば、加熱によって脱トラップした電流が流れると、さらに加熱しないと脱トラップしたキャリアの供給が止まってしまうため、TSC は速やかに減少することが多い。しかしながら、加熱を停止すると 10 分ほどの長い時間スケールで、わずかに TSC が減少するに留まった。この現象も、TSC 評価により観察した電流が、熱刺激電流では無いことを示唆している。ただし、わずかに減少した電流成分は、基準素子内のトラップを反映している可能性も残っている。さらに留意すべき点に、図 1.3.2.1-7 に示した様に、

加熱を一時停止する温度をアニール温度以上に設定した場合、電流値は増加する傾向にあることが分かった。アニール温度以上では、分子が動き、バルクヘテロ構造の再構築が行われ、その際の分極による電流を計測している可能性もある。そこで、加熱を停止する温度を細かく変えて TSC を測定したところ、図 1.3.2.1-8 の様に、340 K (67°C) までは、電流値は減少するのにもかかわらず、350 K (77°C) からは増加に転じることが分かった。これらの電流の増減は、劣化解析だけでは無く、アニール温度や n 型と p 型半導体の混合比の最適化の判断に利用できる情報である可能性も高い。これらの可能性を検討するため、基準素子の partial TSC 測定も試みたが、下記③の影響もあり明確な判断ができるには至らなかった。



(1) 加熱を一時停止したときの TSC の変化

(2) 加熱を停止した時間を 0 としたときの時間変化

図 1.3.2.1-6 加熱を一時停止したときの TSC の変化(アニール温度以下)

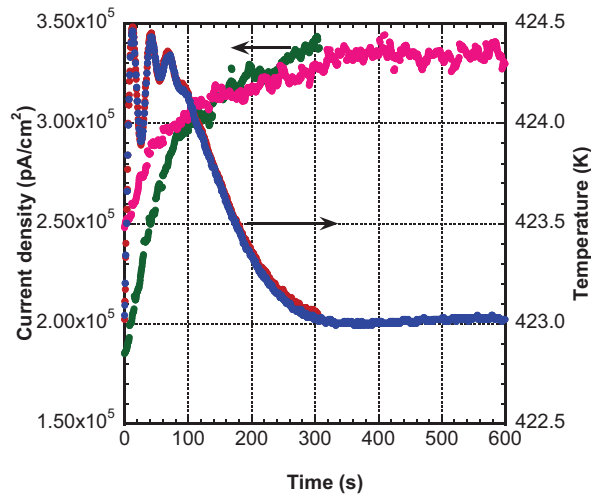
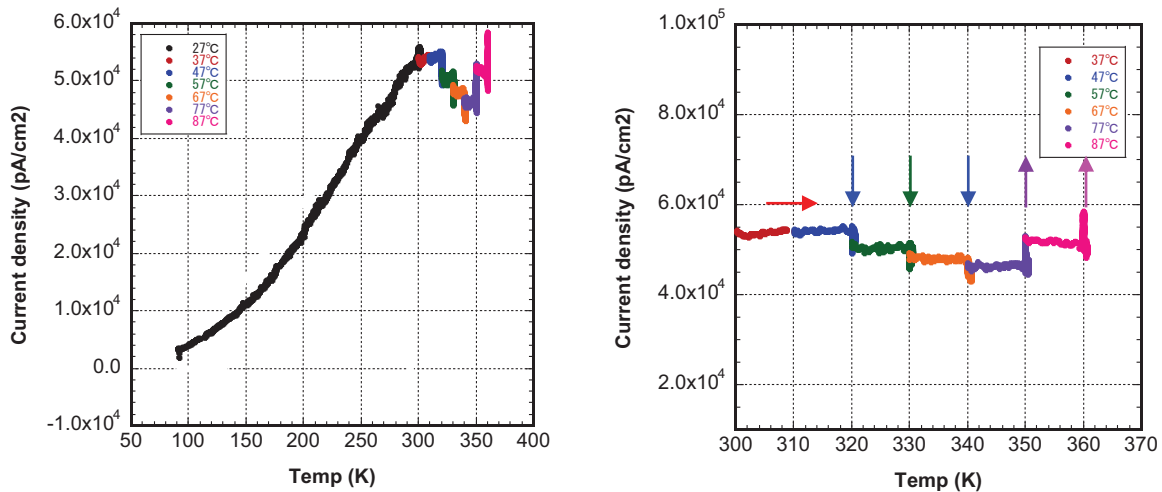


図 1.3.2.1-7 加熱を停止したときの TSC の時間変化(アニール温度以上)



(1) 加熱を一時停止したときの TSC の変化

(2) 拡大図

図 1.3.2.1-8 加熱を一時停止したときの TSC の変化

③ アニールによる履歴とベースラインの変化

図 1.3.2.1-9 に加熱及び冷却履歴を与えてベースラインを測定した結果を示した。これまで 423 K まで加熱していたが、②と同様に 423 K で保持時間を設けると TSC は明確に増加した。そのまま冷却すると、これまで観察された TSC とは全く異なるスペクトルとなった。加熱によりバルクヘテロ構造が変化したため、ベースラインが変化したと考え、冷却時にキャリアトラップを埋めないまま再び加熱した時にはこのベースラインと同じスペクトルになるはずである。しかしながら、再加熱により計測されたベースラインは、一回目の加熱とも冷却時と

も異なるスペクトルを示し、アニール温度以上に加熱すると、ベースラインが揺らぐ可能性が高いことが明らかとなった。現在の手法では、連続光照射後の TSC とベースラインの TSC を差し引いて評価を行っているため、ベースラインが揺らぐと差スペクトルから検討を進めている劣化回復メカニズム解析が困難となる。アニール温度前（ベースラインが変化しない領域）で評価を行うか、アニールによるベースラインの変動を理解することにより、劣化回復現象のメカニズム解析を行うことが可能になると考えている。

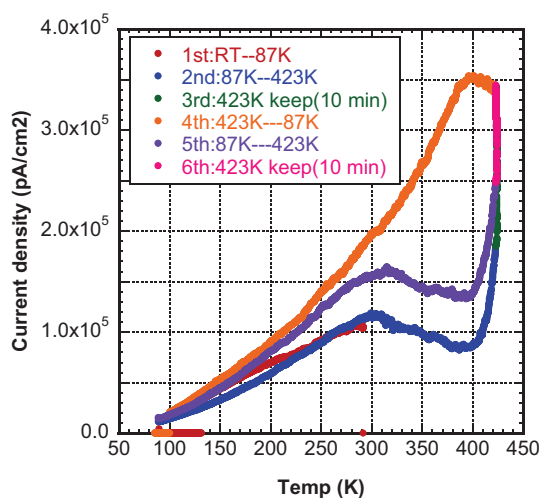


図 1.3.2.1-9 TSC スペクトルのヒステリシス(ベース電流の変化)

④ トラップを埋める手法の検討

基準素子を用いた光照射による劣化およびアニールによる回復に伴う TSC 測定は、バルクヘテロ型太陽電池の場合、室温中での光励起によって生成したキャリアを用いてトラップを埋め評価を行った。単層膜の評価には、TSC 測定装置中に光照射ができないため、電流注入によってキャリアトラップを埋めて評価を行った。しかし、光によって生成したキャリアは、電子及びホールが同数あることから、キャリア種を特定することは難しい。また、単層膜の評価結果との整合性を得るためにも、光励起及び電流注入によってキャリアトラップを埋められるよう測定系を構築する必要がある。

1.3.2.2 ペロブスカイト型有機太陽電池材料の TSC による評価

1.3.2.2.1 CEREBa 基準素子とその初期特性

CEREBa 基準素子として、メソポーラス TiO₂ を用いた逆構造型 P1 素子 (Glass/FTO/c-TiO₂/m-TiO₂/Perovskite/spiro-OMeTAD/Au)、およびメソポーラス TiO₂ 層を含まない P3 素子 (Glass/ITO/c-TiO₂/Perovskite/spiro-OMeTAD/Au) を用いた。素子構造とサンプル写真を図 1.3.2.2-1 に示す。ペロブスカイト層の作製には、P1 素子では PbI₂ を製膜後、MAI 溶液に浸漬する 2 ステップ法を用い、P3 素子では、前駆体溶液 (PbI₂、MAI 混合溶液) を使った 1 ステップ法を用いた。素子作製後、H₂O および O₂ 吸着剤とともにガラスを用いて封止した。また、ITO 端子には、電極コンタクト向上のために Au をコートした。測定に用いた素子 (P1:SN-02、P3:SI-02) の初期特性を表 1.3.2.2-1 に示す。

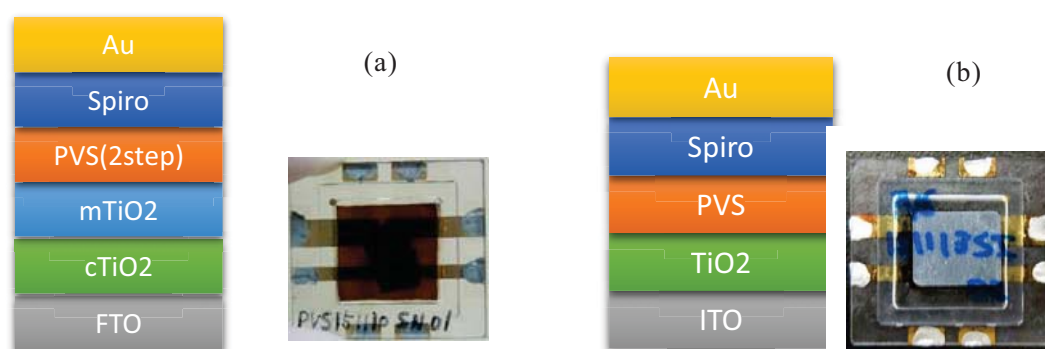


図 1.3.2.2-1 素子構造とサンプル。(a) P1 素子、(b) P3 素子

表 1.3.2.2-1 測定素子の初期特性

Cell ID	SN-02				SI-02			
	A	b	c	d	a	b	c	d
Jsc(mA/cm ²)	22.22	22.37	23.46	23.31	19.57	19.86	20.27	20.26
Voc (V)	0.99	0.98	0.98	0.97	1.004	1.011	1.016	1.007
FF	0.49	0.51	0.51	0.52	0.515	0.525	0.443	0.531
η (%)	10.80	11.25	11.81	11.70	10.13	10.54	9.12	10.83
Rs (Ω)	8.7E+1	8.2E+1	2.0E+2	2.2E+2	1.1E+2	1.0E+2	5.0E+2	2.8E+2
Rsh (Ω)	5.1E+3	4.7E+3	1.4E+4	2.0E+4	6.6E+3	1.0E+4	2.0E+4	2.7E+4

1.3.2.2.2 TSC 測定プロシージャ

本測定では、液体窒素温度 (90K) において外部電圧(Vt)を印加することで通電(It)し内在トラップに電荷を充填した。その後、コレクティング電圧(Vc)を印加し、室温まで一定速度で昇温することで、TSC 信号を取得した。さらに、90K まで降温し、電荷の充填をすることなく再度室温まで同一速度で昇温することで、電流変化 (ベース) を取得した。一連のプロセスを図 1.3.2.2-2 に示した。

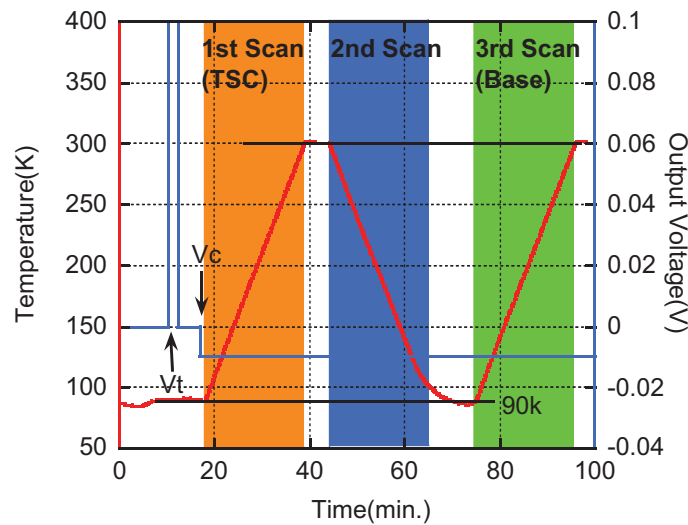


図 1.3.2.2-2 TSC 測定プロセス

1.3.2.2.3 TSC 測定の結果

上述した手順により測定した TSC 測定の結果を以下に示す。

(a) P1(SN-02d)素子

P1 素子の Cell d を評価した。素子面積は 0.04cm^2 である。90K における通電試験から 1mA/cm^2 ($I_t=4 \times 10^{-5}\text{A}$) を与えるトラップ電圧 (V_t) は 11.5V と決定した。コレクティングバイアス V_c は -0.01V とし TSC 測定を行った結果を図 1.3.2.2-3 (a) に示す。昇温速度は 10K/min. である。P1 素子の典型的な結果では、低温側から 110K、160K、250K に TSC ピークを持つことがわかった。それぞれの層ごとの単層素子、または電極選択によってホールオンリー素子、電子オンリー素子を作り分けることで、トラップキャリアの極性やトラップの位置等の情報を得ることも可能である。

(b) P3(SI-02d)素子

P3 素子の d セルを評価した。素子面積は 0.04cm^2 である。90K における通電試験から 1mA/cm^2 ($4 \times 10^{-5}\text{A}$) を与えるトラップ電圧 (V_t) は 15.9V と決定した。コレクティングバイアス V_c は -0.01V とし TSC 測定を行った結果を図 1.3.2.2-3 (b) に示す。昇温速度は 10K/min. である。P3 素子の典型的な結果では、低温側から 100K、160K、250K に TSC ピークを持ち、200K にプラトーが現れることがわかった。

先行文献によると、バルクペロブスカイトのトラップに起因する TSC ピークは 200K に現れることが示されている [15]。図 1.3.2.2-3 (b) においては、対応する温度にプラトーが現れていることから、バルクペロブスカイトの TSC が検出できていると考えられる。一方、250K におけるピークは、ベース測定では消失することから TSC 信号であることは確認で

きているが、その由来を特定するに至っていない。本素子では、陰極側に TiO₂、陽極側に Spiro-OMeTAD を用いた逆構造型であり、先行文献で示された陽極側に PEDOT:PSS を用いた順構造型とは異なる。上記より、250K に現れたピークは、バルクペロブスカイト以外の構造由来のトラップであることを示唆するものであると結論付けた。なお、トラップ因子の特定については、電子輸送層、ホール輸送層、電極を含めた界面を考慮して議論する必要があり、今後の課題となる。

Pb 系ペロブスカイト太陽電池の TSC では、160K 近傍に相転移に由来する電流が観測されるが詳細については、1.3.2.2.8②で述べる。

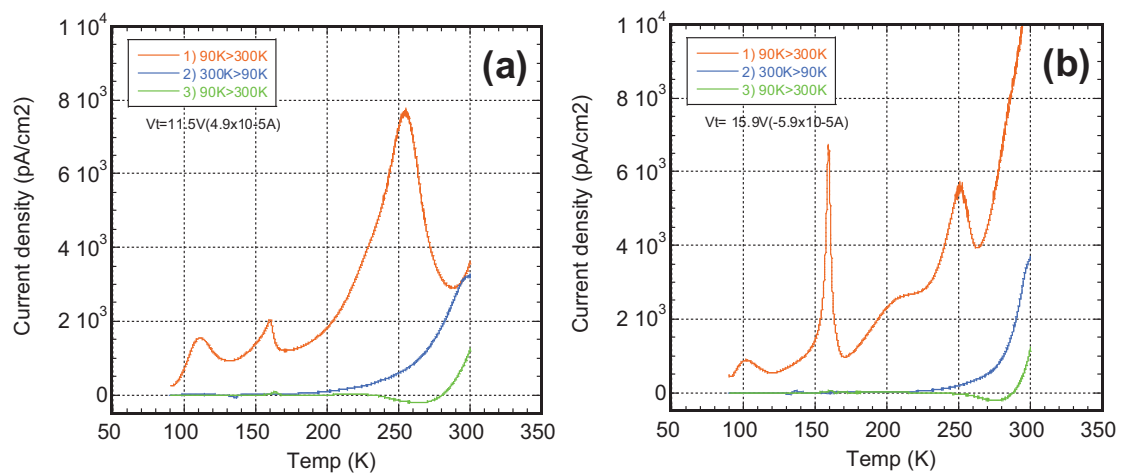


図 1.3.2.2-3 各素子の TSC (a) P1 素子、(b) P3 素子

1.3.2.2.4 パーシャル TSC 測定

P1 および P3 素子に対してパーシャル TSC 測定(スキャン速度 5K/min.)を行った結果を図 1.3.2.2-4 (a)および(b)に示す。本測定では、P1、P3 ともに同種の異なる素子を用いた。測定条件として、コレクティングバイアス(Vc)を-0.01V とし、20K ごとに測定を行った。昇温速度は 5K/min.である。また、本素子の TSC(90K>350K)も同時に示した。一般的に、パーシャル TSC を測定し得られた TSC 曲線にインシヤルライズ法を適用し解析することで、活性化エネルギー(トラップ準位に対応)を見積もることができる。インシヤルライズ法による活性化エネルギーEt は式 (3.2.1-1) で与えられる。

$$\ln I = \ln I_0 - \frac{E_t}{k} \frac{1}{T} \quad (3.2.1-1)$$

ここで、I は電流(A)、k はボルツマン定数(eV/K)、T は温度(K)である。よって、 $\ln I - 1/T$ の関係から直線フィッティングをすることで、活性化エネルギーが得られる。図 1.3.2.2-5 に各パーシャル測定のアレニウスプロットを示す。各素子ともに、 0.006K^{-1} 付近に相転移に伴うピークが現れることがわかる。また、相転移時のピーク強度が測定回数毎に徐々に減少することから、相転移に伴い深い準位のトラップ電荷が放出さ

れていることが予測される。これは、パーシャル TSC における高温側のピーク電流値が、全体の TSC 曲線の電流値に満たないことから示唆される。このピークの存在により、通常行われる直線フィッティングにより活性化エネルギーを見積もる手法は困難となる。

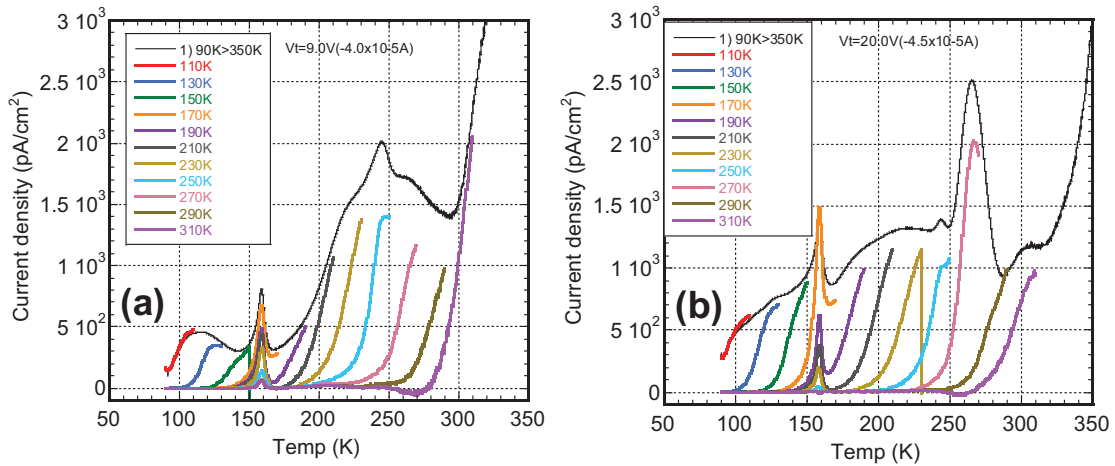


図 1.3.2.2-4 各素子のパーシャル TSC (a) P1 素子、(b)P3 素子

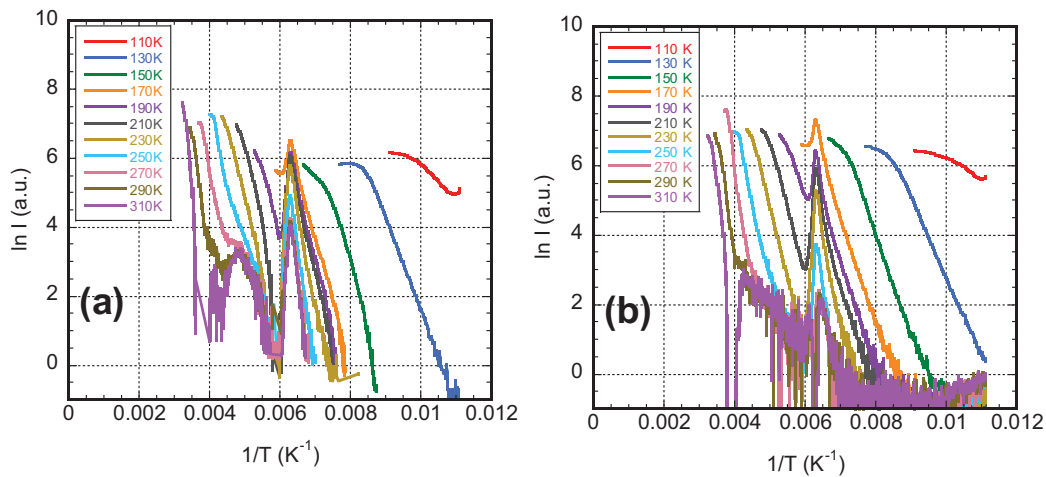


図 1.3.2.2-5 各素子のアレニウスプロット (a) P1 素子、(b)P3 素子

P1 素子の相転移前後のパーシャル TSC 曲線を図 1.3.2.2-6 に示す。相転移温度以下の曲線 (130K) (a)では、直線部分は 1 つであり通常のイニシャルライズによる活性化エネルギーの見積もりが可能であり、0.21eV となった。一方、相転移を挟む曲線 (b) においては、3 つの直線領域が存在する。直線領域毎にフィッティングを行うと、見積もられるエネルギーは高温側から順に、0.46eV、0.12eV、0.67eV であった。しかしながら、これらの直線は相転移に伴う信号、トラップ電荷の開放に起因する信号、電荷注入による信号を含むこ

とになる。加えて、相転移時に高温側のトラップ電荷を放出してしまうため、高温側の直線は過小に評価されることになる。これらの観点から、パーシャル TSC のイニシャルライズ法を用いた単純な解析は適用することが難しいことがわかった。

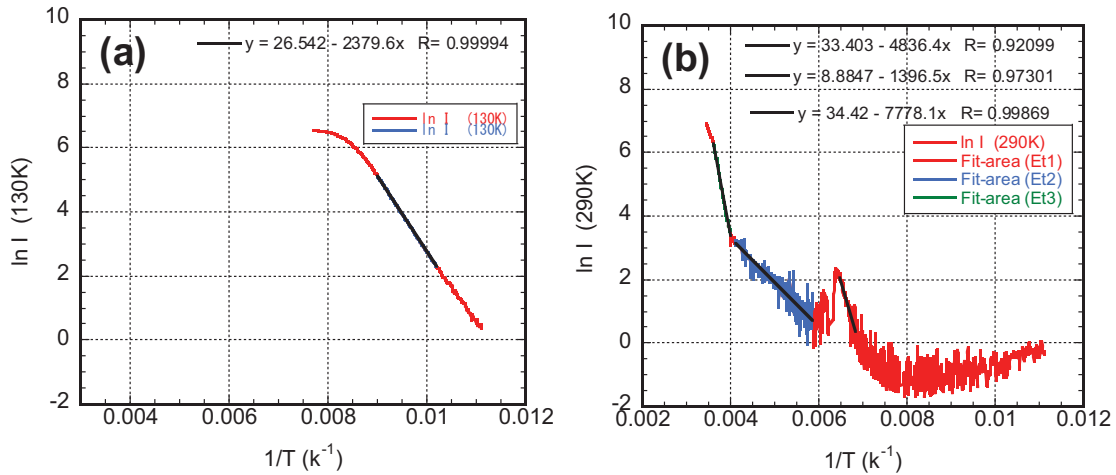


図 1.3.2.2-6 パーシャル TSC 曲線 (a)130K、 (b)290K

1.3.2.2.5 基準素子の劣化試験

他の有機電子素子と同様、ペロブスカイト太陽電池は連続駆動によってその性能が劣化する。本研究の目的でもあるが、TSC 測定によってこの劣化機構を非破壊で観察することが主題となる。そこで、作製直後の素子を連続駆動し、劣化後の素子の TSC 測定を行った。素子劣化は AM1.5、100mW/cm² に 72 時間晒すことで行った。ここで、回路端は開放とした。P1 素子(SN-01c)および P3 素子(SI-01c)の劣化前後の太陽電池特性を表 1.3.2.2-2 に示した。劣化させることで、P1 素子は初期効率の 45%、P3 素子は 68%まで効率が低下していることがわかる。これらの素子を用いて TSC 測定を行い、劣化前後のスペクトル変化を観察した。

表 1.3.2.2-2 各素子の劣化前後の太陽電特性

	P1			P3			
	SN-01c		SN-02d	SI-01c		SI02-c	SI-02d
	劣化前	劣化後	劣化前	劣化前	劣化後	劣化前	劣化前
Jsc (mA/cm ²)	21.73	16.20	23.31	20.36	19.96	20.27	20.26
Voc(V)	1.00	0.77	0.97	1.008	0.847	1.016	1.007
FF	0.54	0.43	0.52	0.545	0.453	0.443	0.531
PCE (%)	11.72	5.35	11.70	11.18	7.65	9.12	10.83
Rs (Ω)	2.2E+2	1.7E+2	2.2E2	2.6E+2	2.3E+2	5.0E+2	2.8E+2
Rsh (Ω)	1.7E+4	3.5E+3	2.0E+4	3.8E+4	1.2E+4	2.0E+4	2.7E+4

1.3.2.2.6 劣化前後の TSC 比較

比較として、劣化前素子の TSC スペクトルには 1.3.2.2.3 節で示したものをを用いた。同一構造、同一バッチの異なる素子である。TSC 測定のプロシージャは 1.3.2.2.2 節と同一である。TSC 測定を行う前に行った JV 測定の結果を図 1.3.2.2-7 に示す。SN-01c および SI-01c は劣化後の素子である。コレクティング電圧に対応する -0.01V において、各素子ともに電流値が増加していることがわかる。劣化により漏れ電流が増加したことを示す結果である。また、JV 特性が原点を通らないのは、ビルトインポテンシャル（内部電界）と構造由来の静電容量に起因する。TSC 測定において、測定前に JV 測定を行うことでスペクトル取得の可否を判定する目安とすることができる。詳細については 1.3.2.2.8①で述べる。

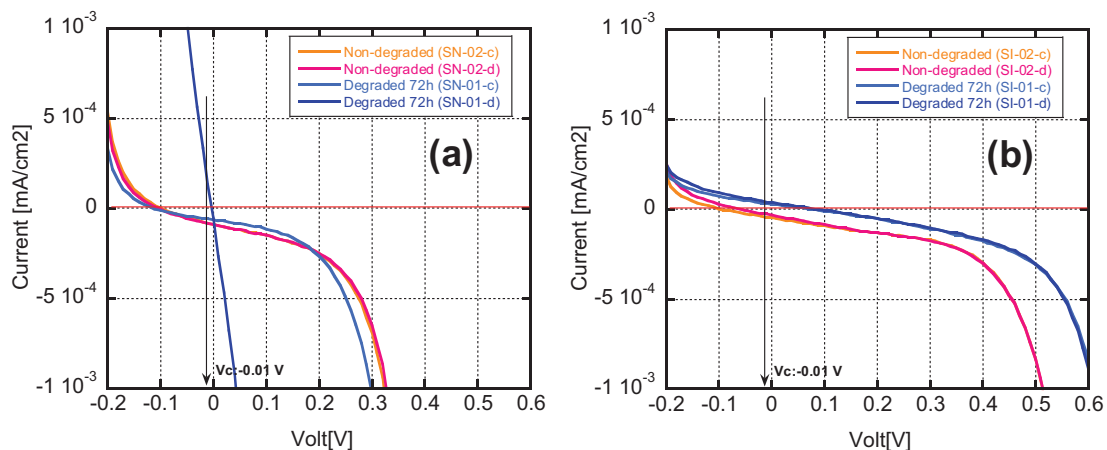


図 1.3.2.2-7 劣化前後の JV 特性. (a)P1 素子、(b)P3 素子

P1 素子の劣化前後の TSC スペクトルを図 1.3.2.2-8 に示す。(a)には劣化前後の TSC スペクトル (1st scan) を、(b)にはベース (3rd scan) を示した。(a)より、劣化によって 250k 以下で 1 桁以上大きな電流値が観測された。加えて信号はよりノイズを含む応答となったことがわかる。また、(b)より劣化によってベース信号（電流）の絶対値およびノイズが増加していることがわかる。素子の構造が変化し、半導体特性自身が大きく劣化したことを

示唆する結果となった。

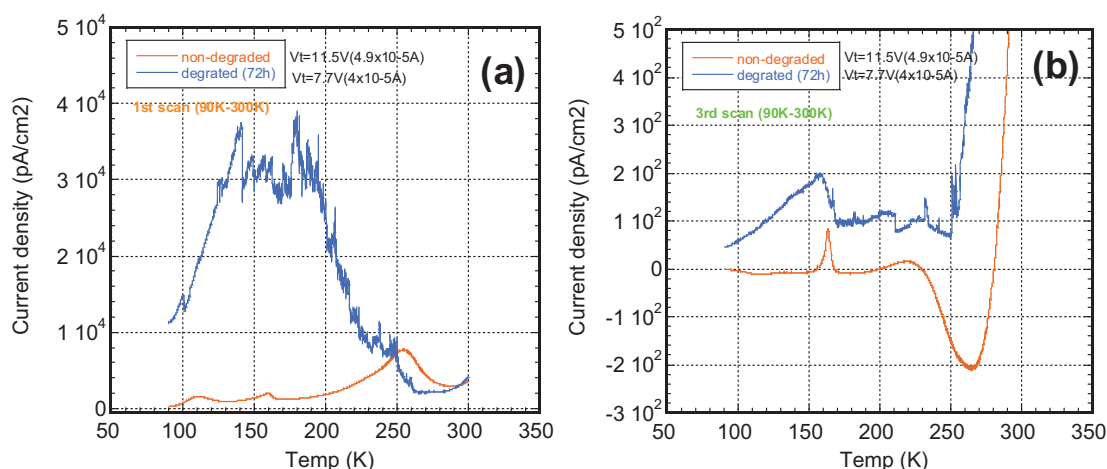


図 1.3.2.2-8 P1 素子の劣化前後の TSC スペクトル. (a)1st scan (TSC)、(b)3rd scan (Base)

P3 素子の劣化前後の TSC スペクトルを図 1.3.2.2-9 に示す。P1 素子同様、(a)には劣化前後の TSC スペクトル (1st scan) を、(b)にはベース (3rd scan) を示した。P1 素子とは逆に、P3 素子では、TSC スペクトルの電流値は全体的に小さくなった(a)。低温領域 (150K 以下) では、TSC ピーク位置が変化していることがわかる。過去の報告では、この領域に現れる TSC 信号はペロブスカイト周辺材料に起因するものであることが指摘されており、劣化に伴い周辺層が影響を受けたことを示している。160K の相転移に伴う信号についても、劣化後にはピーク温度は変化しないものの、ピーク強度が低下していることがわかる。ペロブスカイトにおいては、相転移に付随してより深い準位のトラップ電荷が放出されることが示唆されており (関連 : 1.3.2.2.8②)、高温側のトラップ電荷が減少したことを示す結果となった。さらに、高温域 (160K-270K) では、TSC 信号強度が減少するとともに、250K にあったピークが消失した。前述したように、250K に現れるピークはバルクペロブスカイト以外の構造由来のトラップである可能性が高く、劣化に伴い電子輸送層、ホール輸送層、電極界面といった周辺層が変化したことを示している。加えて(b)に示されるベースの変化を見てみると、劣化前に現れていた高温側の負のピーク (250K ~300K) が消失し、温度と共に増加する正の電流へと変化している。これは、素子に対して高温側でより多くの注入電流が流れ込んでいることを示しており、劣化に伴い素子リークが増大した為である。

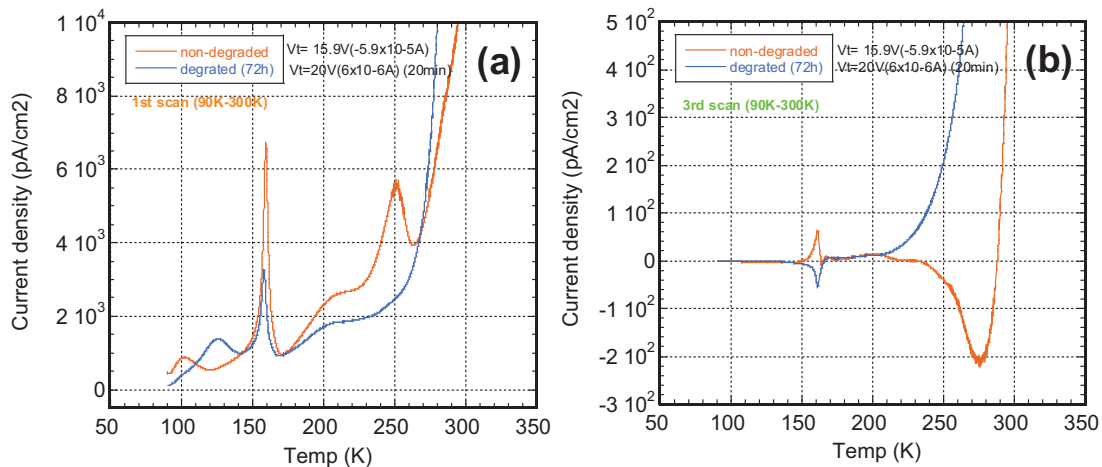


図 1.3.2.2-9 P3 素子における劣化前後の TSC スペクトル。(a)1st scan (TSC)、(b)3rd scan (Base)

これらの結果は、同一素子、同一セルの劣化試験によっても同様の変化が観察されることを確認しており、劣化による効率低下の要因は半導体特性の劣化、すなわち素子における漏れ電流と関連が高いことが明らかとなった。

一方、本測定結果のみではバルクペロブスカイト層の変化についての検討は困難である。上述したとおり、劣化に伴い増大する漏れ電流（注入電流）は素子のトラップ由来の TSC スペクトルを埋没させてしまう。よって測定条件や差分スペクトルの精度について検討および検証する必要がある（関連：1.3.2.2.8④）。

1.3.2.2.7 CEREB A 基準素子の評価についてのまとめ

TiO₂ を用いた逆構造ペロブスカイト太陽電池の TSC 測定の結果、100K、160K、200K、250K に特徴的なピークを持つ TSC スペクトルが得られることがわかった。160K のピークはペロブスカイト層の相転移に対応し、200K のピークは文献等で指摘されているバルクペロブスカイト層のトラップに対応する。低温域および高温域のピークは周辺材料および界面のトラップに起因する可能性が高いが、特定には至らなかった。

CEREB A 基準素子のパーシャル TSC およびイニシャルライズ法を用いた解析を試みた。パーシャル TSC の結果、160K の相転移温度以下のパーシャル TSC スペクトルのピーク値は、一般的な TSC スペクトルの電流値と良く一致する。一方、相転移温度以上のパーシャル TSC スペクトルは、その電流値において小さくなることがわかった。これは、高温側で放出されるはずのトラップ電荷が相転移に伴い電流として外部回路へ取り出されてしまっている為である。また、これらのパーシャル TSC スペクトルをアレニウスプロットに変換すると、相転移温度以下のパーシャル TSC スペクトルでは、ただ 1 つの直線領域を含むことから、一意の活性化エネルギーを見積もることができた。一方、相転移温度以上の領域を含むパーシャル TSC スペクトルでは複数の直線領域が現れ、相転移等の温度依存を持つ

電荷発生源が複数存在することがわかった。後者の場合、各電荷発生源の温度依存性によっては信号が重畳されることになり、直線部分の傾きを利用するイニシャルライズ法では、正確な評価ができないことに注意が必要である。

TSCを用い、ペロブスカイト太陽電池の劣化前後の変化を検討した。測定の結果、P1およびP3素子共に、光劣化に伴い素子の整流性が低下することがわかった。また、メソポーラスTiO₂層を含むP1素子ではより劣化が進み、TSCスペクトルの絶対値が全ての温度領域において増加した。一方、P3素子では発電効率が低下するにもかかわらず、高温側のTSCピークは減少することがわかった。TSCがトラップ準位に起因する場合、導電準位とトラップ準位のエネルギー差がピーク温度に対応する。その絶対値にはトラップ自身の増減に加え、有効な導電準位の遷移現象も含まれることになる。すなわち、初期の導電準位に対するトラップ因子が導電性を有する場合、増加したトラップ準位が新たな導電準位を再形成することになる[18, 19]。整流性の劣化を考慮すると、新たな導電準位が形成されたことが効率低下をもたらす原因になったと考えることは妥当である。

1.3.2.2.8 TSC測定における注意点

ここでは、ペロブスカイト太陽電池のTSCを測定する際に注意を要する点、および気づいた点を列挙する。

① JV特性とTSCの関連性

ペロブスカイト太陽電池を含む太陽電池のTSC測定においては、素子構造によってはリークが原因となり、TSC信号が取得できない事例が多い。よって、TSC測定を行う前に、JV特性を評価することでリークの程度を確認した。測定例を図1.3.2.2-10に示す。JV特性(a)において、整流性の悪いリーク気味の素子のTSCを測定すると、バックグラウンドのリーク電流(注入)電流が低温側から増大し、TSCが埋もれてしまうことがわかる(b)。一方で、リークの少ない絶縁素子においては、注入電流が抑えられTSCピークが検出できていることがわかる。素子の取り付けから測定終了まで数時間を要するTSC測定においては、測定前に素子選別が出来ることは重要であり、JV測定による判定を標準プロセスとした。

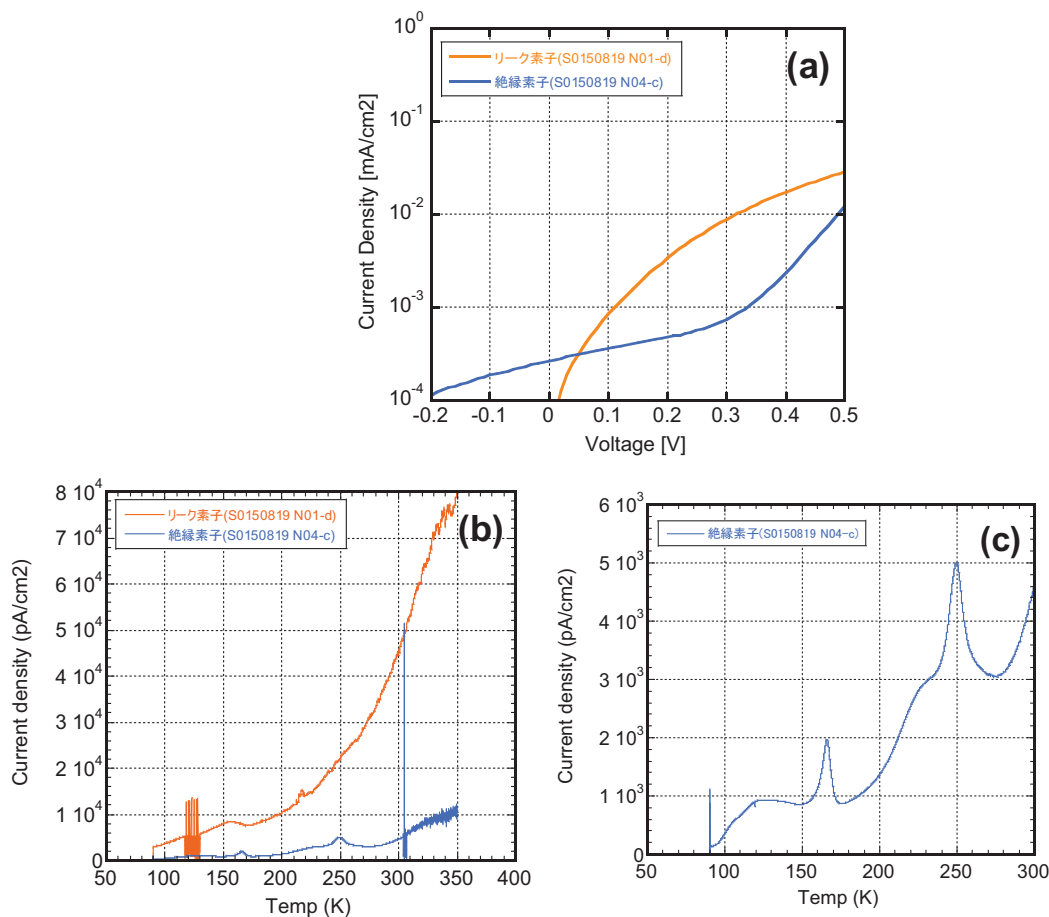


図 1.3.2.2-10 室温における JV と TSC の相関. (a)JV カーブ (b)TSC (c)拡大図(絶縁素子)

② ペロブスカイト層の相転移シグナルの扱い

太陽電池として注目されている有機無機ハイブリッド型ペロブスカイトは、温度に応じて相転移が生じることが知られている。今回用いた Pb 系ペロブスカイトは、160K、および 330K 付近で相転移を生じる[20]。TSC 測定では温度走引を行うため、相転移に起因した信号が TSC に現れる。これらの現象を観察するために以下の測定を行った。はじめに液体窒素温度においてトラップ電圧 V_t を印加しトラップをキャリアで満たす。90K から 300K への昇温過程(1st)により TSC を測定する。この TSC には脱トラップに起因する電流と相転移に起因する電流が含まれることになる。次いで 300K から 90K へ降温(2nd)する。さらに、90K から 300K への昇温過程(3rd)により電流値を取得する。1st スキャンにおいてトラップされたキャリアはリリースされていると仮定すると、3rd スキャンでは相転移の信号のみが現れる (通常のベース測定)。

測定結果を図 1.3.2.2-11 に示す。(a)の 1st スキャンには Pb 系ペロブスカイトに特徴的なピークが現れている。高温側で電流値が増加するのは注入 (リーク) の影響であると考えられる。(b)に示される 3rd スキャンから、160K 近傍 (低温側) に正の電流ピークが、250K 近傍 (高温側) に負の電流ピークが観測されることがわかる。低温側は過去に報告されている Pb 系ペロブスカイト層の相転移温度と一致する[20]。高温側のピークはペロブスカイ

ト相転移温度と異なるが、330K の相転移が比較的ゆっくりと生じるプロセスであること(ブロード)、および高温側で注入電流が大きくなることを考慮するとピークが低温側へシフトすることは容易に理解できる。よって、高温側の負の電流値は相転移に伴う信号であると考えられる。

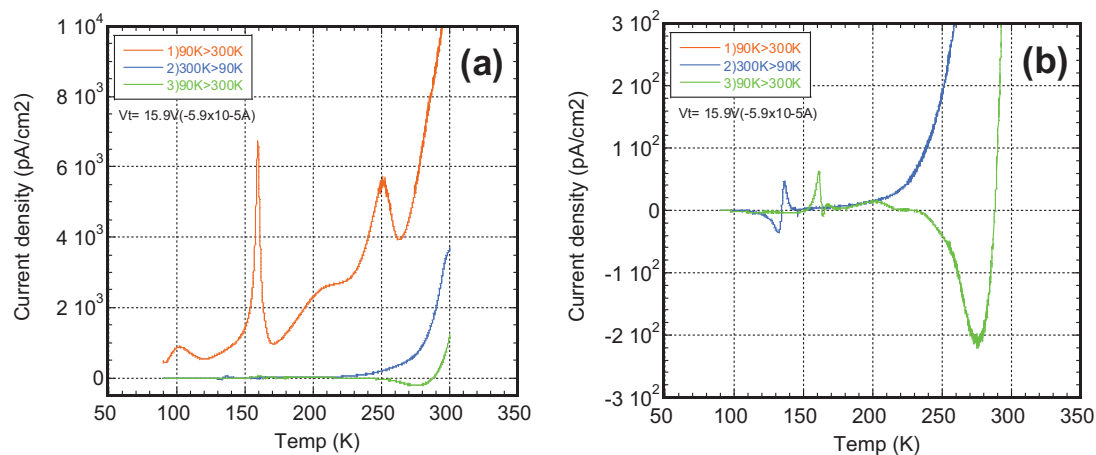


図 1.3.2.2-11 TSC と相転移信号との相関 (a)全体図、(b) 拡大図

1st スキャンの低温側の相転移に伴って大きな TSC ピークが観測されていることがわかる。その大きさを比べると、相転移のみのピークが 0.5×10^2 pA/cm² 程度であるのに対し、 70×10^2 pA/cm² と大きな電流値を示している。相転移に伴い、トラップキャリアが放出された結果であると予測される。TSC 測定から素子のトラップ密度やトラップ準位を見積もることが出来るが、相転移に伴いトラップ電荷が放出されるような素子の TSC を解析する際には、熱励起以外の脱トラップ過程も同時に考慮することが必要となる。

③ 再現性について

素子評価において、同一素子で種々の条件を検討する場合、再現性を確認しておくことは重要である。図 1.3.2.2-12 に同一条件で 2 度測定を繰り返した際の TSC とベース測定の結果を示した。本実験では素子構造を ITO/PEDOT:PSS/Perovskite(Pb)/C60/BCP/Ag の順構造型とし、熱履歴のないフレッシュなサンプルを用いた。300K(室温)までの昇温では、TSC 測定、ベース測定ともにピーク位置および電流強度に変化はなく、再現性があることを確認した。一方で、図 1.3.2.2-13 に 350K まで昇温した際の結果を示した。サンプルは 300K までの再現性確認を行った素子を用いた。結果から、TSC 測定においてはピーク位置および電流強度が変化していることがわかる。350K までの昇温過程において、界面を含むトラップ構造が変化したことを示唆するものである。単層素子など層構造を簡略化することにより、熱変化が生じる層や界面を特定することが出来る。

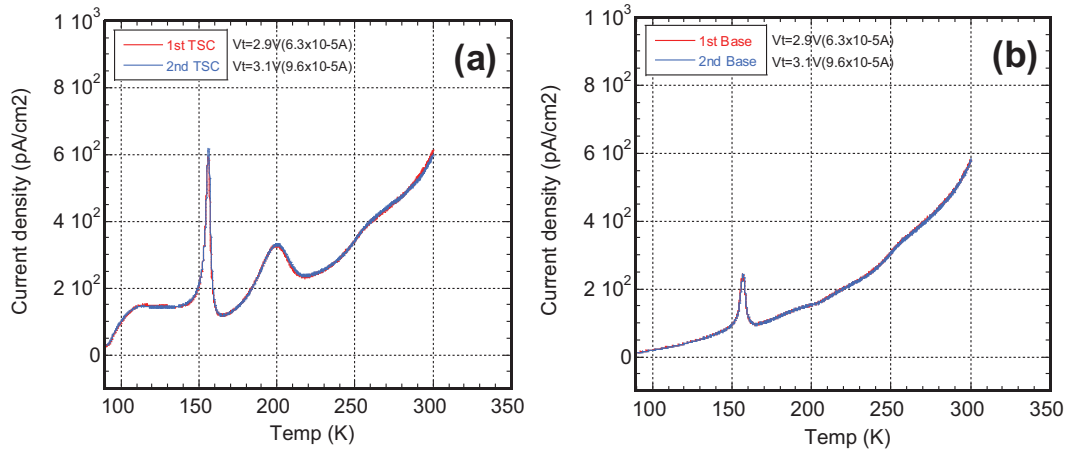


図 1.3.2.2-12 TSC 測定における再現性の確認(昇温 300K). (a)1st スキャン(TSC), (b) 3rd スキャン(Base)

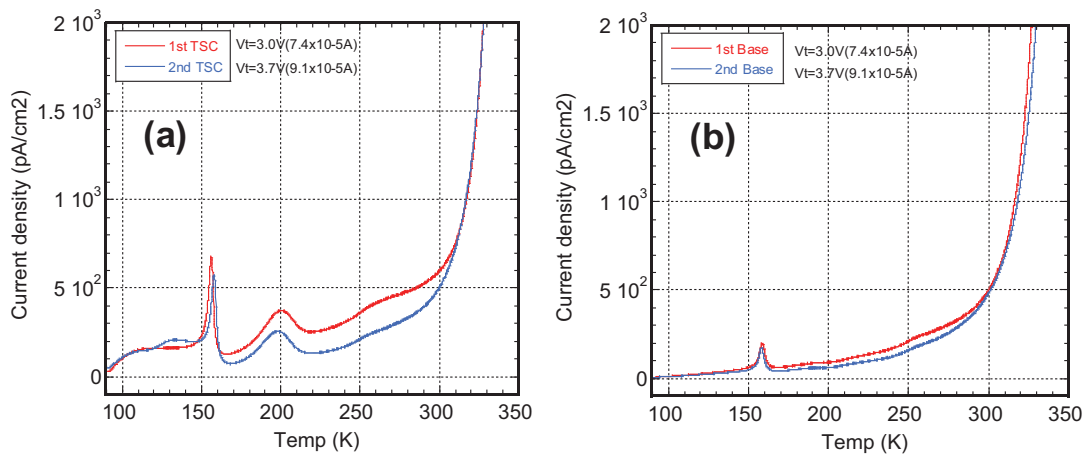


図 1.3.2.2-13 TSC 測定における再現性の確認(昇温 350K). (a)1st スキャン (TSC), (b) 3rd スキャン(Base)

④ コレクティングバイアス依存性について

有機 EL をはじめとする有機薄膜の TSC においては、コレクティング電圧 V_c を $-0.01V$ として TSC を取得することが一般的である。一方バルクヘテロ型やペロブスカイト型を含む有機系太陽電池の TSC 測定においては、注入やリーク電流によって信号の取得が困難な場合がある。この場合、コレクティングバイアス V_c の絶対値を減じると TSC 信号を取得できることがある。図 1.3.2.2-14 に、コレクティングバイアス依存性を示した。サンプルには ITO/PEDOT:PSS/Perovskite(Pb)/C60/BCP/Ag を用いた。高温側で増大する電流密度はコレクティングバイアスを小さくすると、減少することが明らかとなった。(b)のベース測定から、注入またはリーク電流が下がると高温側相転移に依存した負の信号も検出できる。TSC 信号の大小を比較するために各コレクティングバイアスにおける 1st スキャン(TSC)と 3rd スキャン(ベース)の差分を図 1.3.2.2-15 (a)に示した。また、電流値差分をとったときの温度差分を図 1.3.2.2-15 (b)に示した。図 1.3.2.2-15 (b)から、150K 以上の高温側では電流値は $\pm 1K$ 以内の差が取得できていることがわかる。図 1.3.2.2-15 (a)から、相転移温度(160K)

以上の温度域において検出電流値が変化しないことがわかる。従って、本素子においてはコレクティングバイアスを -0.001V まで下げることが、注入（リーク）電流のみを低減させる有効な手段であることがわかった。

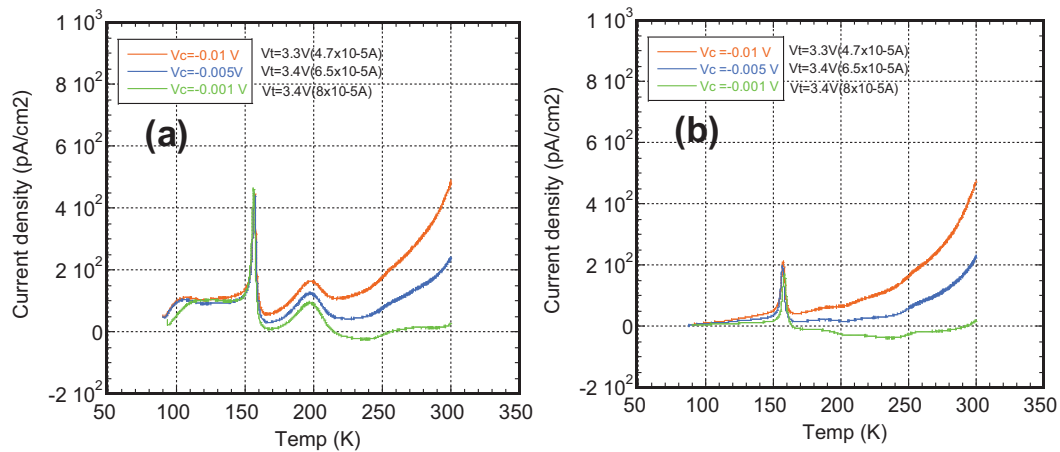


図 1.3.2.2-14 TSC 測定におけるコレクティングバイアス依存性. (a)1st スキャン(TSC), (b) 3rd スキャン(Base)

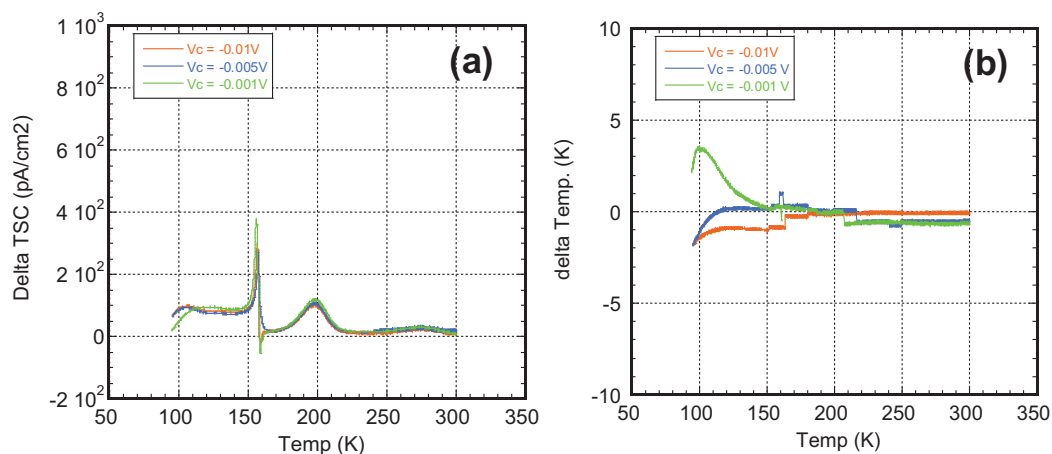


図 1.3.2.2-15 TSC 測定における検出電流比較. (a)電流値差分, (b)温度差分

一般的な誘電体モデルにおいて、ある電荷が素子内に存在すると仮定すると、素子内には電位の微分係数が零となる零電界位置 x が存在する[5]。コレクティング電圧を変化させることは、この零電界位置を電極方向へ移動させることに対応し、従ってコレクティングバイアスの選び方によっては検出電荷が総電荷量とはならず過小評価されることがある[5]。総電荷量やトラップ密度を評価する際には、注意を要する。

1.3.2.2.9 まとめと展望

ペロブスカイト型太陽電池材料について、CEREB A 基準素子(P1、P3)を中心に TSC 測定

を行った。整流性に乏しいペロブスカイト太陽電池において、測定前の JV 測定から TSC スペクトル取得の可否を予測できることを提案する等、TSC スペクトル取得のための測定条件の検討を行った。また、本プロジェクトの「TSC を用いた劣化機構の解明」という目的に対し、光劣化前後において TSC スペクトルが変化することを確認したが、その要因の特定には至っていない。しかしながら、当初予測していた単純なトラップ増大が劣化の要因になるというモデルでは説明できない現象が観察されており、ペロブスカイト型太陽電池の劣化機構の解明は学術的にも興味深いテーマになることを示した。

今後の展望として、脱鉛へ向けた新規素子の開発競争、およびその超寿命化が必須となる。ここでは、光吸収、電荷分離、電荷輸送、電荷トラップ、再結合といった基本物理特性の正確な評価が必要不可欠となるが、電荷トラップを非破壊で評価できる TSC の手法をもとに素子の高性能化、高寿命化に貢献してゆきたい。

参考文献

- [1] R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, Wiley, New York, p. 292(1960).
- [2] Z. Fang, et. al., *Mater. Sci. Eng.* **B 5**, 397(1990).
- [3] S. Karg, et. al., *Synth. Met.*, **111-112**, 277(2000).
- [4] A. G. Werner, et. al., *J. Appl. Phys.*, **90**, 123(2001).
- [5] C. Qin, et. al., *Adv. Mater.* **28**, 466(2015).
- [6] M. Nakahara, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L636(2007)
- [7] K. Kawano, et. al., *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 3934(2009).
- [8] P. Imperia, et. al., *Synth. Met.*, **124**, 83(2001).
- [9] N. Von Malm, et. al., *J. Appl. Phys.*, **89**, 5559(2001).
- [10] J. Steiger, et. al., *Synth. Met.*, **122**, 49(2001).
- [11] T. Matsushima, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, L1179(2007).
- [12] T. Matsushima, et. al., *Thin. Solid. Films.*, **517**, 874(2008).
- [13] T. Matsushima, et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 1748(2008).
- [14] R. R. Haering, et. al., *Phys. Rev.*, **117**, 451(1960).
- [15] A. Baumann, et. al., *J. Phys. Chem. Lett.* **6**, 2350(2015).
- [16] G. Zhao, Y. He, Y. Li, *Adv. Matter.*, **22**, 4355(2010)
- [17] C-Y. Yu, T-H. Jen, S-A. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 4086(2013)
- [18] D. M. Pai, et. al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 4714(1984).
- [19] G. G. Malliaras, et. al., *Appl. Pys. Lett.* **66**, 1038(1995).
- [20] For example, H. S. Jung, N.-G. Park, et. al., *small* **11**, 10(2015).

1.3.3 キャリア状態解析技術の開発 (CERBA、京都大学)

1.3.3.1 研究目的

活性層で発生した励起子は電子ドナー/アクセプター材料の接合界面において、ポテンシャル差と内部電場により電荷キャリア（正孔と電子）に分離し、適切な電極に輸送・回収されることで光電流として外部回路へ取り出される。有機薄膜太陽電池の研究開発は、平面ヘテロ接合（PHJ）太陽電池からバルクヘテロ接合（BHJ）太陽電池、順構成から逆構成へとその中心が移ってきており、BHJ 太陽電池は効率向上のポテンシャルは大きいものと期待されているが、その不定構造ゆえ素子ばらつきが大きく、基準素子としての評価技術は確立されていない。

本プロジェクトでは、基準素子として要件を備えている順構成、逆構成を基本として技術開発が進められているが、BHJ 太陽電池で顕著にみられる電荷再結合の振る舞いを把握することは、実用上重要な意味をもっている。具体的には、BHJ 太陽電池内部のナノ相分離構造中では、発生した電荷キャリアの一部は電極に到達する前に、接合界面を介した二分子再結合、電極界面などでの表面再結合、あるいは生成電荷対の直接再結合により消失する。これらの電荷ロス過程は電極への輸送・回収過程と競合し、太陽電池の光電変換効率に大きな悪影響を及ぼす。このようなキャリア再結合挙動の解明は光電変換特性向上に重要であり、現象を正確に把握する評価方法の開発が必要である。また、素子の劣化にともなう光電変換効率の低下は、素過程の変化として捉えるべきものであり、その機構を解明し耐久化を図ることが、有機薄膜太陽電池を実用化するためには喫緊の課題である。

本研究項目では、各種分光法によりこれらキャリア再結合挙動を測定し、評価方法を開発することを目的としている。まず、分光法を用いたキャリア状態解析方法の策定を行い、P3HT/ICBA（基準素子 B1）および P3HT/PCBM 有機薄膜太陽電池を用いて評価技術を確認した。さらに、ペロブスカイト系素子（PVS 素子）についても、鉛系 PVS として CH₃NH₃PbI₃ 太陽電池を、非鉛系 PVS として CH₃NH₃SnI₃ 太陽電池を用いて、それぞれの素子特性の律速要因の評価手法を確立した。

1.3.3.2 各素過程の解析に有効な観測技術

図 1.3.3.2-1 に模式的に示すように、BHJ 素子の活性層は電子ドナー、アクセプターの両材料がナノメートルスケールで相分離した構造からなる。活性層が光を吸収することで生じる励起子はクーロン引力により強く束縛された電子-正孔対であるため、それ自身では光電流に寄与することはできないが、基底状態に失活するまでのわずかな時間（～ns）に活性層内を拡散することができる。励起子を電荷キャリアに変換するには、電子ドナー/アクセプターのヘテロ接合界面まで励起子が拡散し、異種材料間のポテンシャル勾配を駆動力として電荷移動する必要がある。電荷移動により界面に生成した電荷対の一部は対再結合により失活する。対再結合を逃れ、空間的に解離した電子・正孔のみが自由電荷キャリアとなり、各々電子・正孔輸送材料中を拡散移動する。自由電荷キャリアの一部は、電極に輸送される途中で再び界面にて二分子的に再結合し失活する。したがって光電変換効率はこれら失活過程との競合によって決定される。図 1.3.3.2-1 にはこれらの素過程が起こる時間スケールをあわせて示している。電荷生成に至る初期過程がサ

ブピコ秒からナノ秒、さらに電荷の二分子再結合や輸送・回収過程はマイクロ秒の時間域で起こることから、光電変換の全体像を知るためには 10^9 程度の幅広い時間スケールで活性種を同定し、それらの時間的な変換過程や寿命を定量的に解析することが必要である。

フェムト秒からピコ秒の超高速時間領域で起こる電荷生成初期過程の測定は電子回路による信号処理では追跡できないため、本研究ではフェムト秒パルスレーザーによるポンプ&プローブ法を用いた。フェムト秒レーザーからのパルス光をビームスプリッターで分割し、一方は SHG や OPA などの波長変換素子により適当な励起波長に変換したのち試料を照射する。もう一方は、光学的な遅延回路を通過することにより時間遅れを生じさせ、プローブ光として使用する。遅延回路に可動ミラーを使用することで、遅延時間は 0 から 8 ns まで連続的に変化させることができる。

マイクロ秒域の過渡吸収測定には 10^{-5} 程度の吸光度変化を検出可能な測定システムが要求される。本研究ではプローブ光源としてタングステンランプを使用し、安定化電源を使用することでゆらぎを極力低減している。さらに、試料の前後に二台の分光器を配置することにより、励起光などの迷光を排除している。試料を通過したプローブ光は、フォトダイオードなどの検出器により検出する。検出器からの信号を前アンプにより増幅し、電気的なバンドパスフィルタを通し必要な周波数成分のみ取り出したのち、主アンプによりさらに増幅することで S/N 比を向上させている。

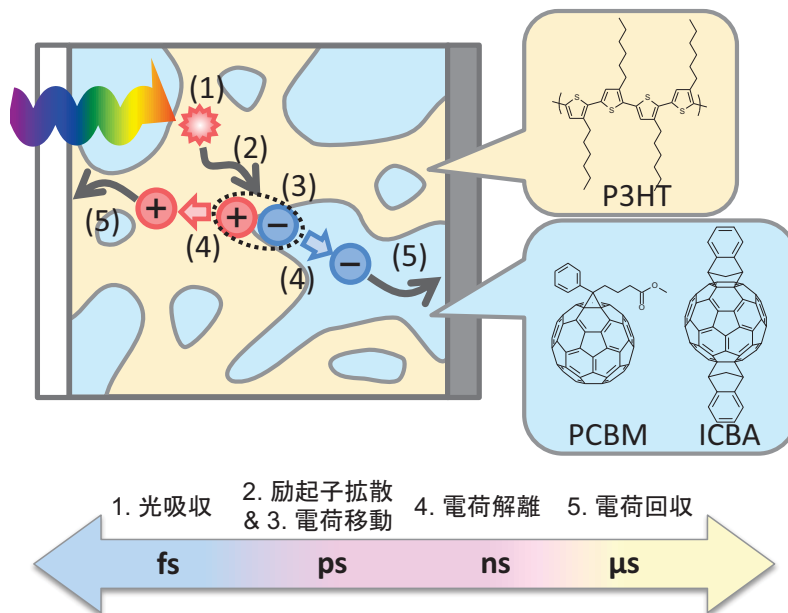


図 1.3.3.2-1 BHJ 太陽電池における相分離ナノ構造と変換素過程の時間スケール

素子駆動条件下でのキャリア寿命を評価するには、定常光照射下にて発生したキャリア濃度条件での測定が望ましい。そこで、定常光照射下での過渡光起電力 (transient photovoltage, TPV) ならびに過渡光電流 (transient photocurrent, TPC) 測定によるキャリアダイナミクスの評価をあわせて行った。TPV 測定では、回路開放状態において白色バイアス光を照射することで定常的に生成した電荷キャリアに由来する開放電圧 V_{oc} を観測

する。そこに微弱なパルス光を照射することにより生じる微小電圧変化 ΔV の時間変化を記録する。一方、TPC 測定では、TPV と同条件の白色バイアス光を照射し、定常的に発生したキャリアに由来する電流を、低抵抗を介した短絡条件により観測する。そこに微弱なパルス光を照射することで生じる微小電流変化 ΔI の時間積分からパルス光により生じた電荷量を求める。様々な白色バイアス光強度において TPV/TPC 測定を行うことで電荷の反応次数および再結合寿命を算出する。

活性層の実効的なバンドギャップを測定する手法として、開放電圧の温度依存性測定が有効である。素子の開放電圧は温度に対して

$$qV_{OC} = E_g^{eff} - k_B T \ln\left(\frac{N_0^2}{n_e n_h}\right) = E_g^{eff} - n_{id} k_B T \ln\left(\frac{J_{00}}{J_{SC}}\right) \quad (1.3.3.2-1)$$

の関係を示すため、開放電圧の温度依存性を測定し 0 K への外挿値を求めることで素子の実効的なバンドギャップ（再結合中心のバンドギャップ）を求めることができる。

1.3.3.3 バルクヘテロ型有機太陽電池の光劣化解析

1.3.3.3.1 光劣化前後の基準素子の光電変換特性

基準素子 B1 ならびに P3HT/PCBM 系 BHJ 素子を用いた。素子構成を図 1.3.3.3-1 に示す。活性層の電子ドナー（P3HT）とアクセプター（ICBA もしくは PCBM：本資料では ICBA（基準素子 B1）を中心に報告する）の重量比はいずれの素子においても 1:0.7 としている。光劣化解析用として基準素子に 1sun の擬似太陽光を 45 時間連続照射したものを使用した。以後、「未劣化」とは光劣化試験を行っていない素子を指す。一方、「劣化後」および「劣化前」とは光劣化試験後の素子とその初期特性を指す。代表的な電流-電圧特性を図 1.3.3.2-2 に示す。また光劣化前後の基準素子の光電変換特性を表 1.3.3.3-1、1.3.3.3-2 に示す。括弧内の数値は劣化後の特性保持率を示す。逆バイアス印加時の逆飽和電流密度が光劣化前後で変化しないことから、光劣化の要因として電荷の解離もしくは回収効率が低下していることが予想される。

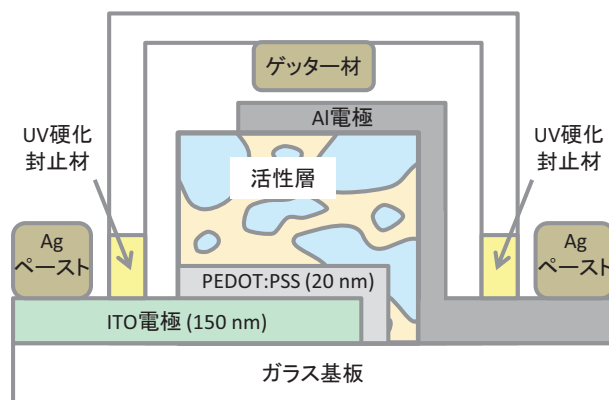


図 1.3.3.3-1 BHJ 基準素子の構造

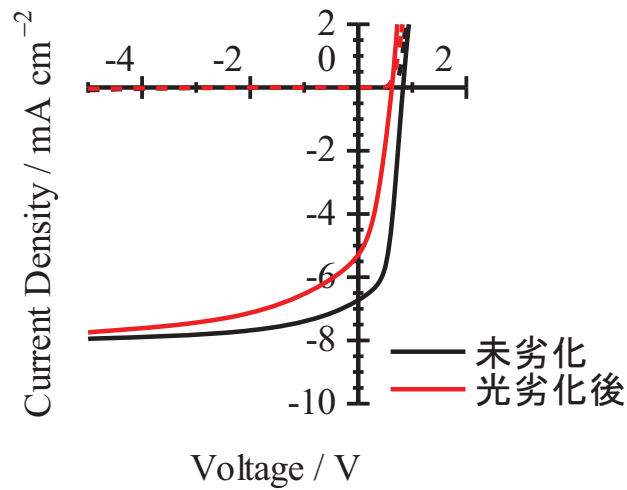


図 1.3.3.3-2 基準素子 B1 (200 nm) の電流-電圧特性

表 1.3.3.3-1 基準素子 B1 の光電変換特性。括弧内の数値は活性層膜厚

Sample	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF	PCE / %
劣化前 (100 nm)	8.95	0.73	0.53	3.50
劣化後 (100 nm)	8.09 (90%)	0.56 (76%)	0.42 (79%)	1.90 (54%)
劣化前 (200 nm)	6.75	0.80	0.54	2.91
劣化後 (200 nm)	5.30 (79%)	0.62 (78%)	0.38 (70%)	1.25 (43%)

表 1.3.3.3-2 P3HT/PCBM 系素子の光電変換特性。括弧内の数値は活性層膜厚

Sample	$J_{SC} / \text{mA cm}^{-2}$	V_{OC} / V	FF	PCE / %
劣化前 (100 nm)	8.85	0.58	0.53	2.69
劣化後 (100 nm)	7.60 (86%)	0.49 (84%)	0.43 (81%)	1.58 (59%)
劣化前 (200 nm)	7.48	0.58	0.46	1.97
劣化後 (200 nm)	6.15 (82%)	0.46 (79%)	0.33 (72%)	0.93 (47%)

1.3.3.3.2 フェムト秒過渡吸収分光による電荷生成初期過程の観測

フェムト秒過渡吸収分光法を用いて電荷生成初期過程のダイナミクスを評価した。BHJ 基準素子として光劣化前後の基準素子 B1 (200 nm) を用いた。励起波長 600 nm におけるフェムト秒過渡吸収スペクトルを図 1.3.3.3-3 に示す。

図 1.3.3.3-3a において励起直後に観測される 1200 nm 付近の吸収帯は、P3HT 単独膜における初期生成過渡種であり、単独膜中ではこの吸収帯の減衰が単一光子計数法により求めた P3HT の蛍光寿命 (~ 480 ps) と一致することから P3HT の一重項励起子の吸収に帰属される[1,2]。一方、ICBA とのブレンド膜中では一重項励起子は時定数約 20 ps で急速に減衰していることから、拡散によりヘテロ接合界面に到達した励起子が ICBA との間で電荷移動していると考えられる。またブレンド膜中では 700 および 1000 nm 付近にブロードな吸収が観測された。これまでの研究によりこれらはそれぞれ P3HT の結晶相および非晶相に生成した正孔ポーラロンの吸収と帰属されている[3,4]。正孔ポーラロンはナノ秒領域においてほとんど減衰しないことから、電荷移動により生成した電子-正孔対の 90%以上は空間的に解離し、自由電荷キャリアになることがわかった。図 1.3.3.3-3b に示すように光劣化後の素子においても励起直後は一重項励起子の吸収が観測され、時間とともに正孔ポーラロンが生成した。光劣化前後での電荷生成初期過程を詳細に比較するため、図 1.3.3.3-4 に光劣化前後における一重項励起子、正孔ポーラロンおよび基底状態褪色の過渡吸収シグナルの時間発展を示す。一重項励起子、結晶相に生成したポーラロン、基底状態褪色の時間発展にはそれぞれ単成分のみのシグナルを観察することができるプローブ波長 1400、700、550 nm における過渡吸収信号を用いた。一方、プローブ波長 1000 nm の信号には非晶相に生成する正孔ポーラロンのみならず、一重項励起子の吸収も一部混ざっている。そこで、時刻 0 ps では正孔ポーラロンの吸収が観測されないことを利用し、1000 nm の信号から規格化した 1400 nm の信号を差し引くことで正孔ポーラロンの時間発展を評価した。図 1.3.3.3-4 に示すように一重項励起子、正孔ポーラロンどちらの時間発展も光劣化前後で違いが見られなかったことから、光吸収から電荷生成までの初期過程は光照射により変化しないことがわかった。

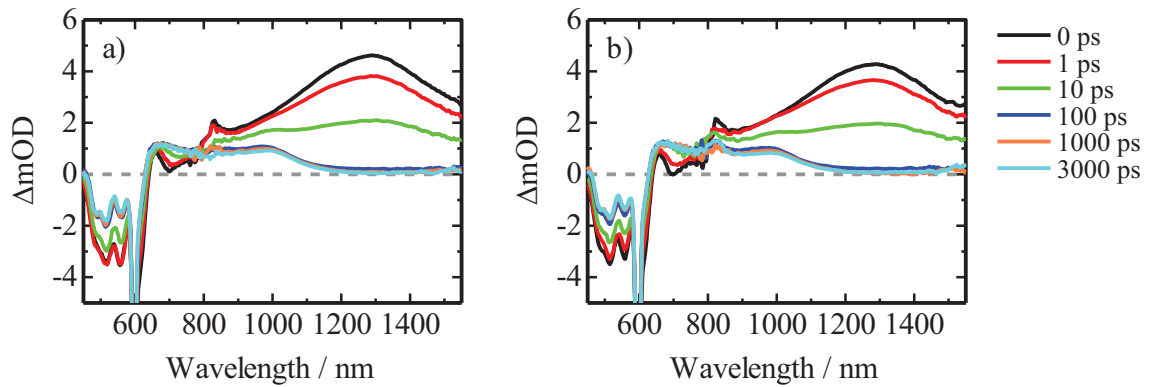


図 1.3.3.3-3 基準素子 B1 (200 nm) のフェムト秒過渡吸収スペクトル。(a)は未劣化、(b)は光劣化後の過渡吸収スペクトル。

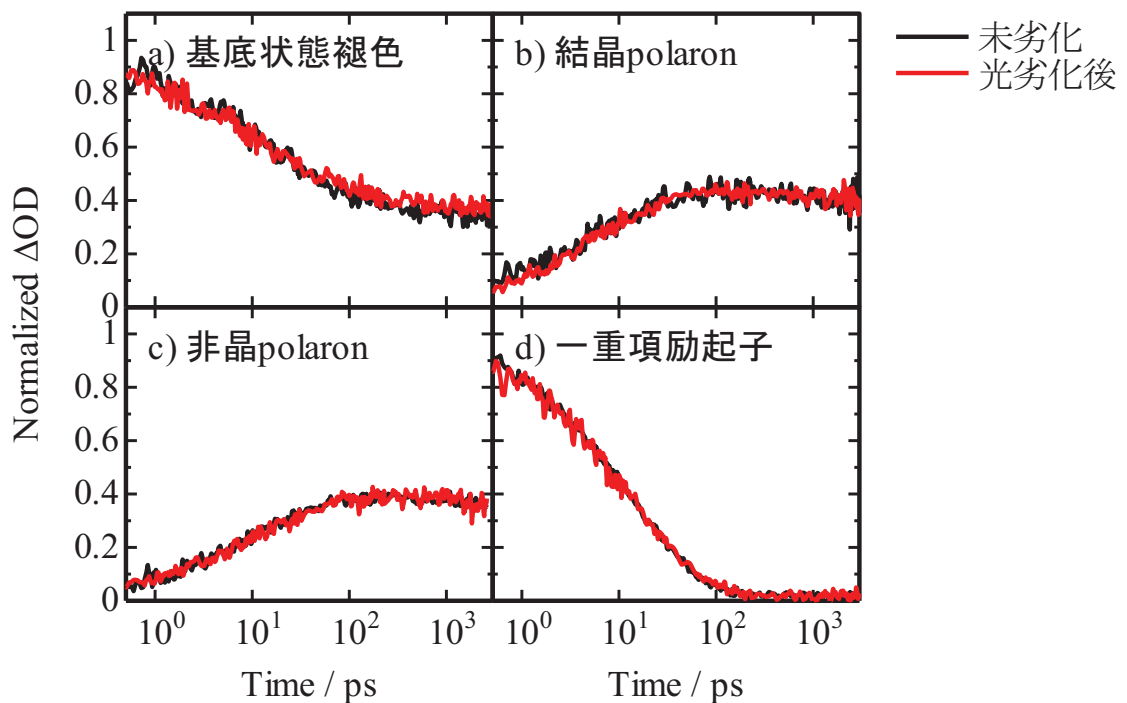


図 1.3.3.3-4 基準素子 B1 (200 nm) での過渡吸収シグナルの時間発展。黒線は未劣化、赤線は光劣化後の素子の結果を示す。a) 基底状態褪色 (550 nm)。b) P3HT 結晶相に生成した正孔ポーラロン (700 nm)。c) 非晶相に生成した正孔ポーラロン。時間発展は 1000 nm の信号から規格化した 1400 nm の信号を差し引くことで評価した。d) P3HT 一重項励起子 (1400 nm)。

1.3.3.3.3 マイクロ秒過渡吸収分光法による電荷キャリアダイナミクスの評価

図 1.3.3.3-5 に使用した基準素子 B1 の光劣化前後のマイクロ秒過渡吸収スペクトルを示す。過渡吸収測定では電荷の回収が無視できるため、電荷の吸収減衰は二分子再結合による失活に帰属される。図 1.3.3.3-5a において励起後サブマイクロ秒から 10 μs を超える長時間領域にわたって 700 および 1000 nm 付近に正孔ポーラロンの吸収帯が観測された。光劣化後も同様に 700 nm および 1000 nm 付近に正孔ポーラロンの吸収が観測されたが、光劣化前後で電荷の減衰ダイナミクスが異なることがわかった。具体的には 700 nm の吸収減衰のダイナミクスは光劣化前後で目立った変化が見られないのに対して（図 1.3.3.3-6a）、1000 nm の吸収減衰は光劣化後に遅くなった（図 1.3.3.3-6b）。同様の変化は P3HT/PCBM ブレンド素子においても観測された。減衰速度の低下は、光劣化後の素子内において電荷トラップが増加し、電荷の拡散移動速度が低下していることを示唆しており、したがって光劣化の主要因は P3HT 非晶相における電荷トラップの生成であると考えられる。

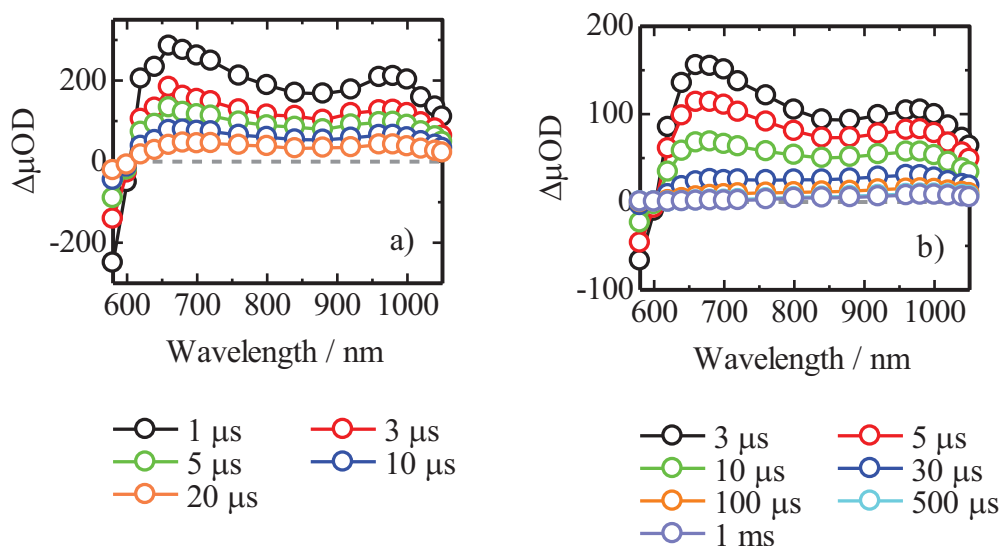


図 1.3.3.3-5 基準素子 B1 (200 nm) のマイクロ秒過渡吸収スペクトル。(a)は未劣化、(b)は光劣化後の過渡吸収スペクトル。

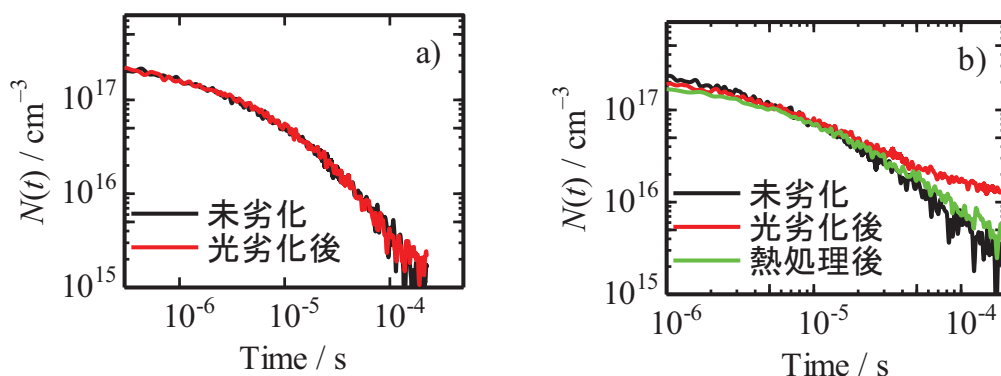


図 1.3.3.3-6 基準素子 B1 (100 nm) の正孔ポーラロンの二分子再結合による減衰ダイナミクス。(a) 700 nm、(b) 1000 nm。黒線は未劣化、赤線は光劣化後、緑線は光劣化後の素子を熱処理したものの。

一方、光劣化後の素子を 130 °C で 20 分間熱処理した後、改めて 1000 nm の吸収減衰を測定したところ緑線で示すように吸収減衰は光劣化前のもの（黒線）と一致した。この結果は熱処理により電荷トラップが消滅したことを示しており、先ほど見られた電荷トラップの増加は不可逆的な変化（例えば共役主鎖の切断等）ではなく、可逆的な変化であることを示している。次に生成した電荷トラップの空間分布を検証するため、減衰ダイナミクスの活性層膜厚依存性を調べたところ図 1.3.3.3-6a のようになり、トラップ密度は活性層膜厚に依らないことがわかった。また逆構成素子においても電荷トラップの生成が確認されたことから、電荷トラップは活性層バルク中に生成していると推察される。図 1.3.3.3-7b に種々の励起光強度で測定した非晶ポーラロンの減衰ダイナミクスを示す。いずれの強度においても遅い減衰成分の密度は一定であったことから、これらの強度条件では励起直後はトラップがすべて埋まっており短時間領域ではトラップに捕まることなく拡散・再結合した電荷、長時間領域ではトラップ・デトラップを繰り返しながら再結合する電荷を観測していると考え、トラップ密度はおよそ 10^{16} cm^{-3} のオーダーであると見積もった。

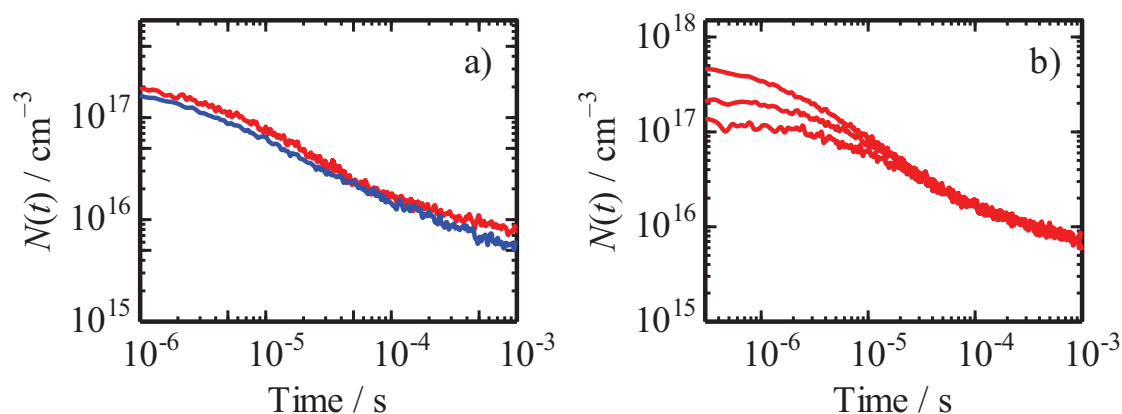


図 1.3.3.3-7 (a)基準素子 B1 の非晶ポーラロンの二分子再結合による減衰ダイナミクス。(赤) 膜厚 100 nm、(青) 膜厚 200 nm。(b) 種々の励起光強度における基準素子 B1 (100 nm) の非晶ポーラロンの二分子再結合による減衰ダイナミクス。

1.3.3.3.4 過渡光起電力・光電流測定法による電荷キャリアダイナミクスの評価

素子駆動条件下での電荷再結合ダイナミクスならびに電荷回収時間を評価するため TPV/TPC 測定を行った。基準素子 B1 (100 nm) について TPV/TPC 測定により求めた電荷キャリア寿命と電荷密度の関係を図 1.3.3.3-8a に示す。図中の赤丸は 1sun 相当の電荷密度に対応する¹。1sun 条件下での電荷寿命は劣化前で 4.7 μs であったのに対し、劣化後では 8.5 μs まで長くなった。また電荷寿命の電荷密度依存性から二分子再結合の反応次数を見積もったところ未劣化素子で 2、劣化後で 2.1 となった。同様の変化は P3HT/PCBM 系でも観測された。先行研究において反応次数の増加は電荷トラップの増加に起因すると考えられている[5,6]。本研究においてもマイクロ秒過渡吸収測定の結果から光劣化後は電荷トラップが増加していることが明らかとなっており、TPV/TPC 測定で見られた反応次数の増加はこれらの結果と整合するものである。また劣化にともなう電荷寿命の増加も、電荷トラップの生成とそれによる移動度の低下で説明できると考えられる。図 1.3.3.3-8b には TPC 測定により得られた短絡状態での過渡電荷キャリアの減衰ダイナミクスを示している。減衰を 2 成分の指数関数で解析した結果を表 1.3.3.3-3 に示す。短絡状態での過渡キャリアの減衰ダイナミクスは 1–2 μs 程度の速い主減衰成分と、8–9 μs 程度の遅い減衰成分で表されることがわかった。前者の速い主成分は外部回路への電荷の取り出しに帰属した。後者は開放状態での電荷寿命と同程度であることから、これを短絡状態においても回収されず、再結合により失活した成分と帰属した。回収されなかった遅い成分の割合が光劣化後において 10%ほど増加しており、この結果は表 1.3.3.3-1 で示した短絡電流量の低下率と良い一致を示した。

¹ 光劣化前後で 1sun 照射時の電荷密度が異なる要因として、i) 劣化後は電荷トラップが増加するため生成した電荷のうち、深いトラップに捉えられた電荷が回収できていない、ii) 劣化試験前の段階で既に素子特性が異なるため、などが挙げられる。

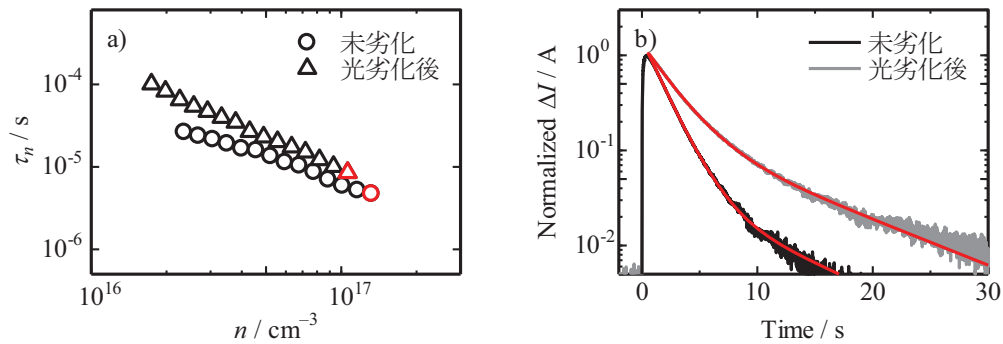


図 1.3.3.3-8 (a) TPV/TPC 測定により求めた基準素子 B1 (100 nm) の電荷キャリア寿命と電荷密度の関係。赤丸は 1sun 照射相当の電荷密度に対応する。(b) TPC 測定により求めた基準素子 B1 の短絡状態における電荷回収ダイナミクス。赤線は実測データを二成分の指数関数でフィッティングしたもの。

表 1.3.3.3-3 TPC 測定により得られた過渡シグナルの解析結果

Sample	τ_1 (μs)	τ_2 (μs)
未劣化 (100 nm)	1.6 (97%)	8.0 (3%)
劣化後 (100 nm)	2.3 (87%)	9.0 (13%)

1.3.3.3.5 EL 測定による電荷トラップ準位の測定

光劣化後の開放電圧の低下は、膜内においてエネルギー準位の低い再結合中心が生成したことを示唆している。そこでトラップ準位を測定するため、光劣化前後の EL 発光測定を行った。図 1.3.3.3-9a に基準素子 B1 (100 nm) の光劣化前後の EL 発光スペクトルを示す。図 1.3.3.3-9a から明らかなように劣化前後で EL 発光スペクトルに変化は見られなかった。式 1.3.3.3-1 を用いて CT 状態のエネルギー E_{CT} を見積もったところ 1.39 eV となった[7]。

$$\frac{I(E)}{E} = A \exp \left[-\frac{(E_{CT} - \lambda - E)^2}{2(\sigma^2 + 2k_B T \lambda)} \right] \quad \text{式(1.3.3.3-1)}$$

一方、図 1.3.3.3-9b には素子を流れる電流量に対する EL 発光強度をプロットしている。図 1.3.3.3-9b から劣化後は EL 発光強度が低下していることがわかった。この結果は劣化後において i) 測定可能範囲 (>0.78 eV) よりも準位の低い、あるいは ii) 非発光性の再結合中心が生成していることを示唆している。また図中緑のシンボルで示しているのは劣化後の素子を 130°C で 20 分間熱処理した後、改めて測定した EL 発光スペクトルと発光強度である。熱処理後は劣化前の状態まで発光強度が回復しており、光照射により生

じた再結合中心が熱処理により消滅したことがわかった。同様の結果は P3HT/PCBM 系 BHJ 素子についても観測された。以上の結果から、光劣化前後で発光性の CT 状態に変化は見られないが、劣化後の素子内にはエネルギー準位が低い and/or 非発光性のトラップサイトが生成し、トラップサイトが再結合中心となることがわかった。また生成したトラップサイトは加熱により消失することがわかった。

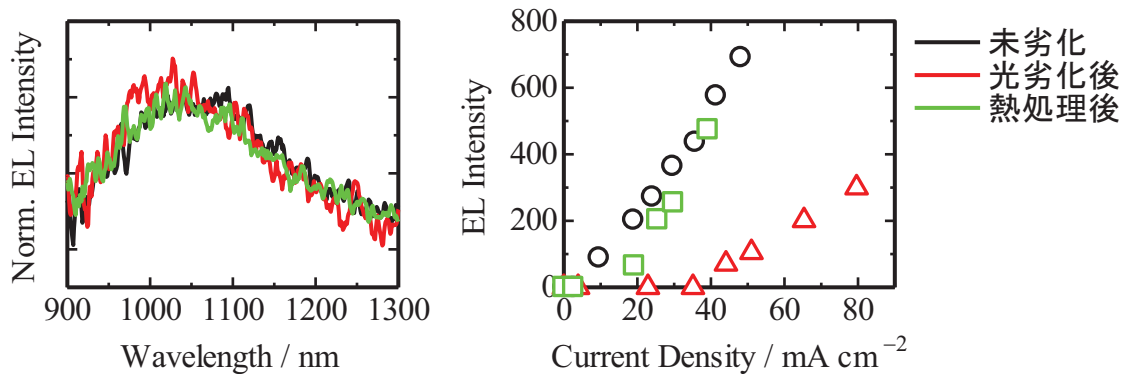


図 1.3.3.3-9 (a)基準素子 B1 (100 nm) の EL 発光スペクトル。(b) EL 発光強度と素子内を流れる電流密度の関係。

1.3.3.3.6 開放電圧の温度依存性評価による実効界面バンドギャップの測定

開放電圧低下の要因として予想されるトラップ準位を測定するため、開放電圧の温度依存性を評価した。図 1.3.3.3-10 に光劣化前後の基準素子 B1 (200 nm) の開放電圧の温度依存性を示す。どちらの素子も温度の低下とともに開放電圧が上昇した²。絶対零度外挿値を D/A 界面での実効的なバンドギャップ E_g^{eff} と定義すると、未劣化素子では E_g^{eff} はおよそ 1.0–1.1 eV となった³。また図中黒三角は図 1.3.3.3-9a の EL スペクトルを式 1.3.3.3-1 で解析して見積もられた室温下での CT 状態エネルギー E_{CT} (1.39 eV) である。一方、光劣化後の素子では E_g^{eff} が明らかに低下しており (~0.8 eV)、この結果は光照射によりエネルギー準位の低い再結合中心が生成したことを意味している。これらの結果を表 1.3.3.3-4 にまとめた。ここで見積もった実効的界面バンドギャップは絶対零度への外挿値であるため、ある程度の誤差範囲を含むものの (データ点の少ない未劣化素子では特に) 光劣化前後でのバンドギャップ差はおおよそ 0.2–0.3 eV であり、開放電圧の低下度と良い一致を示したことから、光劣化後に見られる開放電圧の低下はエネルギー準位の低い再結合中心が生成したことによると考えられる。

² 未劣化素子に低温下で光照射を行うと、急速に特性低下する現象が観測された。素子を室温に戻しても特性は低下したままであったが、先述の条件で熱処理することで特性が回復した。これらの結果は現在評価・検討している光劣化機構が低温下では加速されることを意味している。

³ 解析に使用可能な測定点が少ないため、誤差範囲は大きい。

最後に電荷トラップの起源について検討した、詳細は省略するが、量子化学計算や他グループの実験結果から、劣化後に生成したトラップサイトは高分子鎖末端に残留した Br 基である可能性が高いと考えられる[成果発表 1.を参照]。

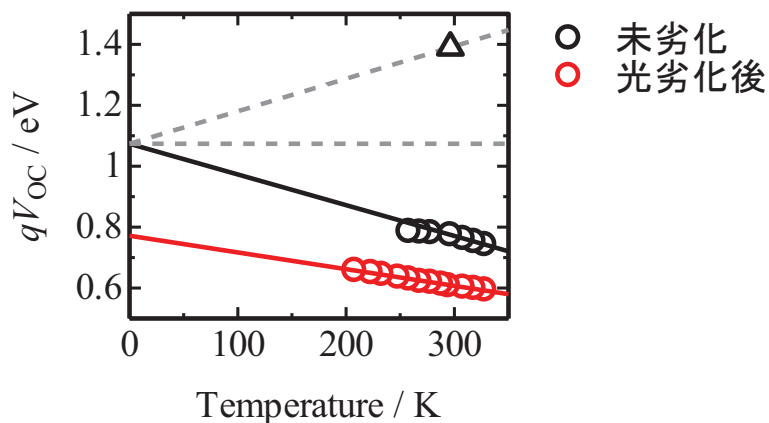


図 1.3.3.3-10 (a)基準素子 B1 (200 nm) の開放電圧の温度依存性。黒三角は図 1.3.3.3-8a の EL スペクトルから見積もった、未劣化素子の室温下での CT 状態エネルギー。

表 1.3.3.3-4 開放電圧の温度依存性。

Sample	E_g^{eff} (eV)	E_{CT} (eV)	qV_{OC} (eV)	$E_{\text{CT}}-qV_{\text{OC}}$ (eV)	$E_g^{\text{eff}}-qV_{\text{OC}}$ (eV)	λ (eV)	σ (eV)
未劣化 (200 nm)	1.0–1.1	1.39	0.78	0.61	0.29	0.23	0.06
劣化後 (200 nm)	0.8	1.39	0.61	0.78	0.16	—	—

1.3.3.4 非鉛系 PVS におけるエネルギー損失の起源について

スズを用いた非鉛系 PVS 素子は鉛系に比べて環境負荷が少ないと期待されるが、変換効率の面では鉛系に大きく後れを取っている。その主な要因の一つにスズ PVS 素子は開放電圧が非常に小さいという点が挙げられる。表 1.3.3.4-1 にスズ PVS 基準素子 P4(1.1.2.4 節参照) の電流-電圧特性を示す。ここでは、スズ PVS 素子におけるエネルギー損失の起源について、開放電圧の温度依存性から考察した。

表 1.3.3.4-1 スズ系 PVS 素子の電流-電圧特性

	J_{sc} (mA cm^{-2})	qV_{oc} (eV)	FF	PCE (%)	E_g^c (eV)	$E_g - qV_{oc}$ (eV)
YM03 (For ^a)	24.9	0.238	0.339	2.01	1.23	0.99
YM03 (Rev ^b)	24.2	0.228	0.323	1.79	1.23	0.99

^a順方向掃引, ^b逆方向掃引, ^c吸収スペクトルの吸収端から求めた PVS 層のバンドギャップ

図 1.3.3.4-1 は光吸収層 (PVS 層) の吸収端から求められるバンドギャップ E_g と開放電圧との差を E_g に対してプロットしたものである。ここで図中の破線は Shockley と Queisser による詳細つり合い理論から求めた理論限界 (SQ 限界) である。鉛 PVS におけるエネルギー損失は SQ 限界に肉薄しているのに対し、スズ PVS では損失が非常に大きいことが分かる。

図 1.3.3.4-2 にスズ PVS 素子の開放電圧の温度依存性を示す。温度の低下とともに開放電圧は上昇した。0 K での外挿値は素子の実効的なバンドギャップ E_g^{eff} を表し、ここでは 0.39 eV と見積もられた。同様の測定を鉛 PVS 素子に対しても行うと、後述するように、 E_g^{eff} は 1.56 eV と見積もられた。鉛 PVS では E_g^{eff} は E_g とほぼ同程度であり、これは鉛 PVS における電荷再結合の主要因が PVS 層内での直接再結合あるいはトラップを介した SRH 再結合などのバルク再結合であることを示している。一方、スズ系では E_g と E_g^{eff} には 0.8 eV 以上もの差が見られる。この結果はスズ PVS における主な再結合過程は PVS 層内の

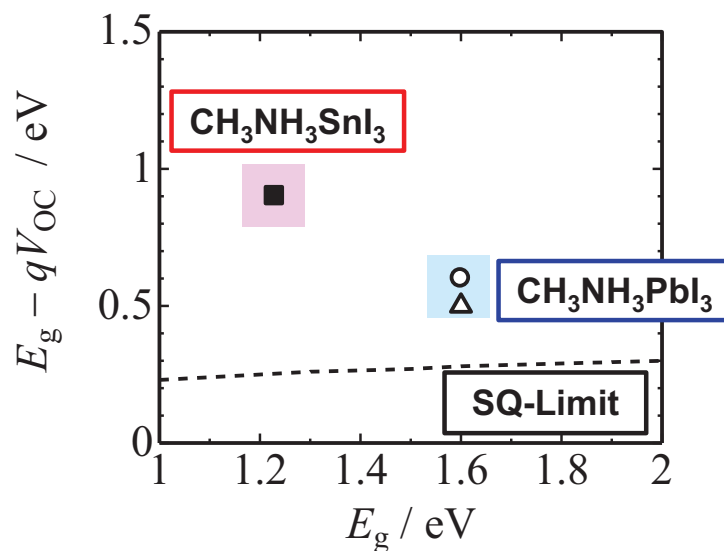


図 1.3.3.4-1 PVS 素子におけるエネルギー損失。

バルク再結合ではなく、界面における表面再結合であることを示唆している。また図 1.3.3.4-2 からわかるようにスズ PVS のエネルギー損失の内、温度に依存する成分 ΔqV は 0.16 eV しか存在しないことがわかる。詳細つり合い理論によれば、バルク再結合が主要因の場合 PVS 層の大きな吸光係数のため回避することができない放射失活損失は少なくとも 0.3 eV 程度は存在するはずである (SQ 限界)。したがってスズ系で見られる小さな温度依存成分はバルク再結合では説明できず、この結果も表面再結合が主要因とする結論を支持する。さらに図 1.3.3.4-3 に示す開放電圧の照射光強度依存性から理想因子を評価すると 1.35 となった。SRH 再結合が主要因であれば、トラップが深くなるにつれて理想因子は 2 に近づいていくため、この結果も表面再結合モデルを支持する。以上まとめると、スズ PVS におけるエネルギー損失の主要因は界面での表面再結合であると結論できる。

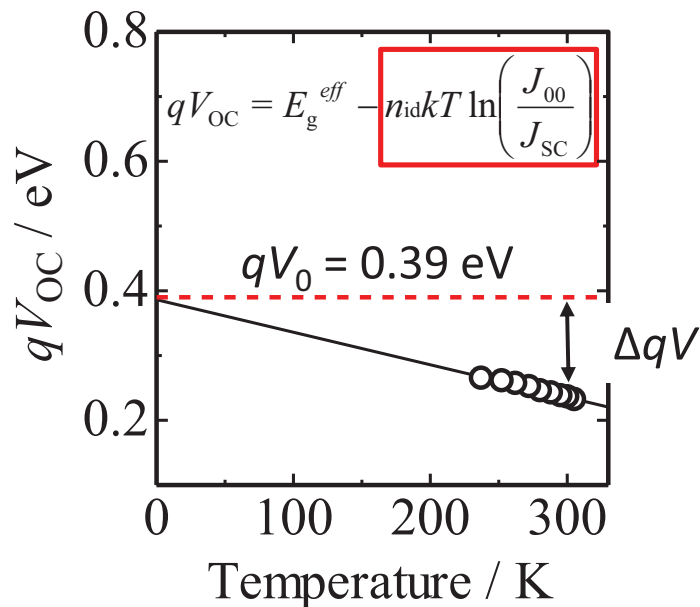


図 1.3.3.4-2 開放電圧の温度依存性

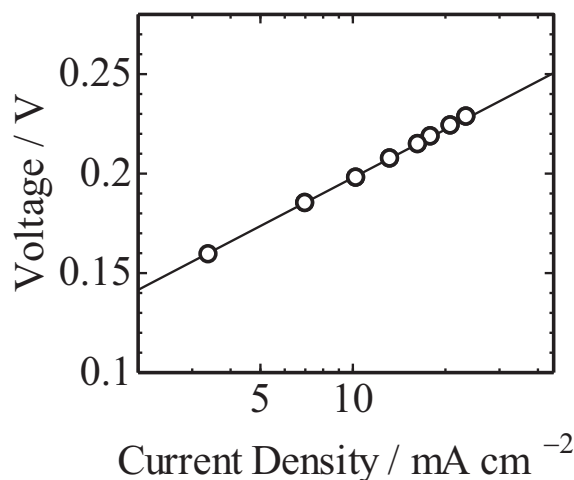


図 1.3.3.4-3 開放電圧の照射光強度依存性

1.3.3.5 BHJ と PVS における開放電圧の損失過程について

素子性能の比較だけではわからない BHJ、PVS 両素子の開放電圧のエネルギー損失の起源について、開放電圧の温度依存性により検討した。

先に述べたように鉛 PVS 素子におけるエネルギー損失は約 0.5 eV であり、さらに図 1.3.3.5-1 に示すようにその内訳はバルク内での直接再結合またはトラップを介した SRH 再結合である。これらはそれぞれ輻射および無輻射失活による損失とその表現を変えることができるが、このうち輻射失活は詳細つり合い理論により避けることができない。一方無輻射失活は欠陥の少ない高結晶 PVS の作製により軽減することができ、したがって鉛 PVS における開放電圧ロスに輻射失活による損失分の 0.3 eV まで軽減可能であると期待される。

一方、BHJ 素子におけるエネルギー損失は 0.8–1.5 eV と大きく、また材料によって差が大きい。開放電圧の温度依存性 (図 1.3.3.5-1) からその内訳は温度に依存する成分よりもむしろ温度に依存しない成分の方が大きいことがわかった。そこでまず初めに温度に依存しない定数項の起源について考察した。BHJ 素子における温度に依存しないエネルギー損失過程には主に次の二つの寄与が考えられる。一つ目は電子ドナー材料とアクセプター材料間での LUMO (HOMO) 準位差により生じる損失 ΔqV_{off} であり、もう一つは界面で形成される電荷移動 (CT) 励起子の束縛エネルギー ΔqV_{CT} である。別途測定した材料の HOMO、LUMO 準位からこれらを算出し表 1.3.3.5-1 にまとめた。LUMO (HOMO) 準位差により生じる損失 ΔqV_{off} は材料間でのバラつきが大きく、一方 CT 励起子の束縛エネルギー ΔqV_{CT} はどの材料もおよそ 0.3 ± 0.1 eV 程度であった。これまでドナー/アクセプター間での準位差は界面電荷移動の駆動力と考えられており、経験的には 0.3 eV 以上必要と考えられてきた。実際、LUMO 準位差を小さくすると外部量子効率 EQE が低下すると報告

されており、高い光電流発生能と小さな ΔqV_{off} を両立するのは困難と考えられてきた。しかしながら我々および海外他グループの最近の研究において E_g と E_g^{eff} の差(= $\Delta qV_{\text{off}} + \Delta qV_{\text{CT}}$)を 0.1 eV 以下に抑制しながら優れた光電変換特性を示す材料系を開発することに成功しており、そのメカニズムの詳細が明らかになれば将来的にはこの部分のロスは <0.1 eV に抑制可能である。次に温度依存項に着目すると、この項は BHJ の方が PVS より小さく、また詳細つり合い理論から予想される限界値 0.3 eV を下回るものも散見される。Shockley と Queisser による詳細つり合い理論では absorber と emitter は同一材料のため、Einstein の遷移確率理論により優れた吸収特性を示すものは同時に優れた発光特性も示し、そのため輻射失活損失を無くすることはできない。しかしながら BHJ において吸収はドナーあるいはアクセプター分子内での電子遷移であるのに対し、発光は界面 CT 励起子からであり、absorber と emitter が異なる。CT 励起子は電子励起に関係する波動関数の重なりが小さいため振動子強度が小さく、そのため放射失活損失が抑制されていると考えられる。温度依存項の主な要因はむしろ無輻射失活に由来する成分であると考えられるため、これを極限まで抑制することができれば、BHJ では従来限界予測を超えた低エネルギー損失素子を実現できる可能性があるといえる。

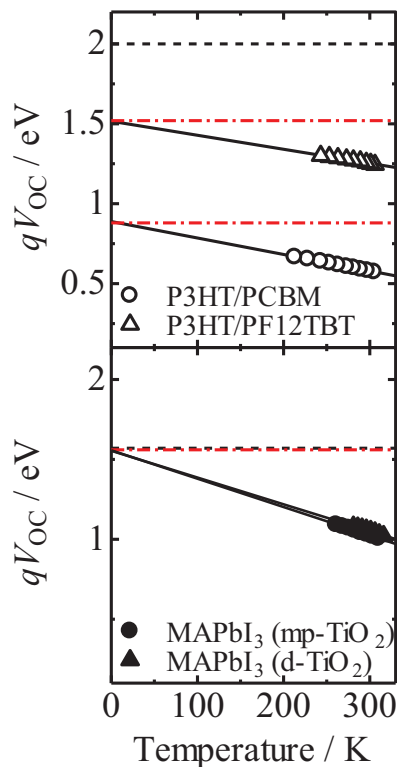


図 1.3.3.5-1 BHJ(上段)および PVS(下段)における開放電圧の温度依存性
黒破線および赤破線はそれぞれ E_g および E_g^{eff} を示す。

表 1.3.3.5-1 BHJ および PVS におけるエネルギー損失

Devices	E_g (eV)	qV_{OC} (eV)	E_g^{eff} (eV)	ΔqV_{off} (eV)	ΔqV_{CT} (eV)	ΔqV_{temp} (eV)
P3HT/PCBM	2.00	0.59	0.88	0.90	0.22	0.29
PTQ1/PCBM	1.81	0.85	1.17	0.45	0.19	0.32
PCDTBT/PCBM	1.90	0.91	1.31	0.36	0.23	0.40
P3HT/PF12TBT	2.00	1.26	1.52	0.18	0.30	0.26
PTQ1/N2200	1.81	0.78	1.04	0.43	0.34	0.26
PCE10/N2200	1.67	0.77	1.10	0.30	0.27	0.33
MAPbI ₃ (mp-TiO ₂)	1.57	1.03	1.56	–	–	0.53
MAPbI ₃ (d-TiO ₂)	1.57	1.06	1.56	–	–	0.50

1.3.3.6 鉛 PVS の限界効率について

掃引方向によるヒステリシスの影響のため、素子特性の比較だけではわからない曲線因子 FF の起源について、FF の経験式を用いて FF と様々な素子パラメータとの関係を定量的に検討し、到達可能な FF の限界値について検討した。図 1.3.3.6-1 に正孔輸送材料 (HTM) の膜厚を 40 nm から 550 nm まで変えたときの鉛 PVS 素子の電流-電圧特性を示す。HTM の膜厚が低減するにつれ FF は向上した。次に開放電圧の照射光強度依存性および暗電流解析の結果からダイオード特性を決定づける三つのパラメータである理想因子 n_{id} 、直列抵抗 R_s 、および並列抵抗 R_p を見積もったところ表 1.3.3.6-1 のようになった。

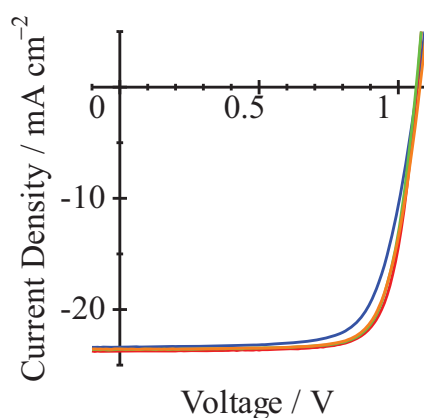


図 1.3.3.6-1 電流-電圧特性の HTM 膜厚依存性

表 1.3.3.6-1 ダイオード特性の HTM 膜厚依存性

HTM 膜厚 (nm)	Scan direction	n_{id}	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)
~40	Forward	1.6	6.0	2.0×10^5
	Reverse	1.3	6.0	2.0×10^5
~160	Forward	1.6	6.0	4.0×10^4
	Reverse	1.3	6.0	4.0×10^4
~320	Forward	1.6	7.5	8.0×10^5
	Reverse	1.3	7.5	3.0×10^5
~550	Forward	1.6	9.0	3.0×10^5
	Reverse	1.3	9.0	2.0×10^5

ここで FF は以下の式にしたがうことが報告されている。

$$FF = FF_s \left(1 - \frac{v_{oc} + 0.7 FF_s}{v_{oc} r_p} \right) \quad (1.3.3.6-1)$$

ここで

$$FF_s = FF_0 (1 - 1.1 r_s) + \frac{r_s^2}{5.4} \quad (1.3.3.6-2)$$

また、 $r_s = J_{sc} R_s / V_{oc}$ 、 $r_p = J_{sc} R_p / V_{oc}$ である。先ほど求めたダイオードパラメータを用いて上記の経験式から FF を見積もると、実験値とよく一致しており、この経験式が有効であることがわかった。次に直列抵抗 R_s 、および並列抵抗 R_p を様々に変化させた場合の FF を予測したところ、図 1.3.3.6-2 に示すように直列抵抗 R_s が小さく、並列抵抗 R_p が大きいときに優れた FF が得られることがわかった。ここで図 1.3.3.6-2 から現状得られている R_p 値においてすでに並列抵抗は十分であることがわかる。一方、直列抵抗については改善の余地が見られる。

表 1.3.3.6-2 に試算結果を示したように直列抵抗を単結晶シリコン並みに低減することができれば FF は 0.83 まで向上することが見込まれる。また先述したようにトラップ密度を低減させれば（すなわち n_{id} が 1 に近づけば）開放電圧が向上し、したがって図 1.3.3.6-3 に示すように FF も向上する。仮にトラップ密度を単結晶シリコンと同程度 ($<10^{13}$ cm⁻³) まで抑制することができれば、FF は 0.79 まで向上する。さらに直列抵抗の低減とトラップの抑制を同時に達成できればシリコンを超える変換効率 27.2% が得られると期待される。

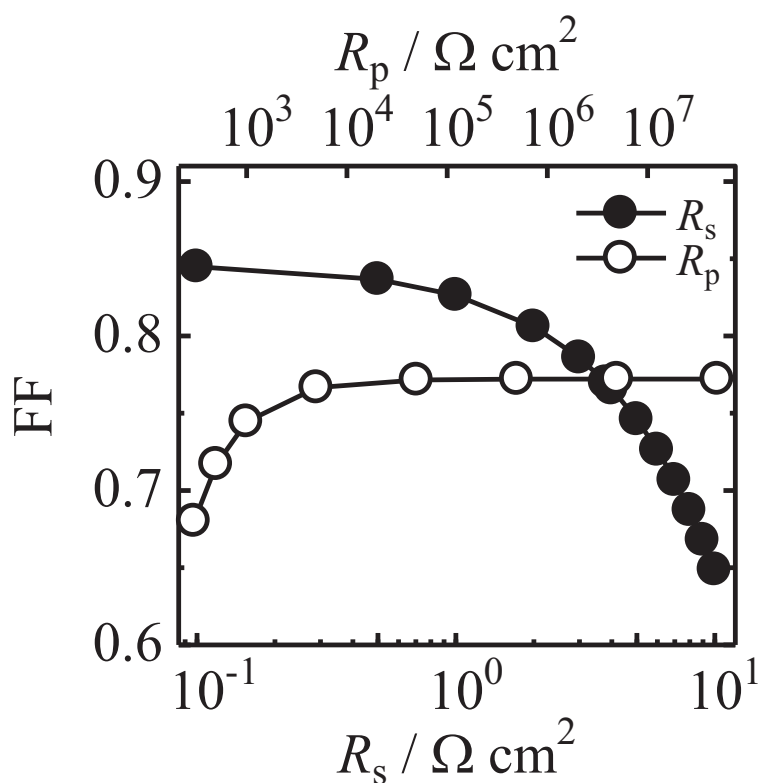


図 1.3.3.6-2 直列(●)および並列(○)抵抗値の変化に対する FF の予測値

表 1.3.3.6-2 デバイスパラメータと予測効率の関係

Device parameters	Perovskite devices with low R_s	Perovskite devices with low N_t	Perovskite devices with low N_t and R_s	Crystalline silicon devices
N_t (cm^{-3})	$\approx 10^{15}$	$< 10^{13}$	$< 10^{13}$	$< 10^{13}$
n_{id}	1.6	1	1	1
R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	0.49	6.0	0.49	0.49
R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	5.0×10^4	5.0×10^4	5.0×10^4	1.1×10^4
J_{sc} (mA cm^{-2})	23.8	24	24	41.8
V_{oc} (V)	1.06	1.27	1.27	0.740
FF	0.831	0.792	0.893	0.827
PCE (%)	21.0	24.1	27.2	25.6

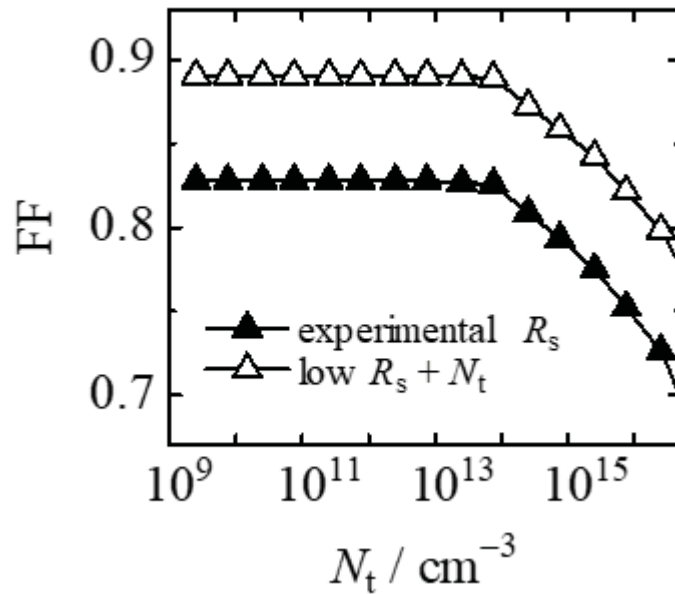


図 1.3.3.6-3 トラップ密度 N_t の変化に対する FF の予測値

1.3.3.7 まとめ

評価技術を確立するため、バルクヘテロ型基準素子 B1 および P3HT/PCBM 系 BHJ 素子についてフェムト秒ならびにマイクロ秒過渡吸収分光法、過渡光起電力・光電流測定法を用いて、励起子の生成・拡散ならびに電荷の生成・再結合、電極回収に至る一連の光電変換素過程を定量的に観測した。光劣化前後の基準素子についてこれら素過程の効率を比較することで、素子劣化を追跡、評価する手法について検討した。具体的には、フェムト秒過渡吸収測定の結果から、励起子生成から電荷生成までの初期過程において光劣化は見られないことを明らかにした。また、マイクロ秒域での観測により光劣化後は P3HT 非晶相に電荷トラップが生成していることがわかった。生成した電荷トラップは熱処理により消滅することから、光劣化の正体は共役主鎖の切断など不可逆的な変化ではなく、電荷の蓄積など可逆的な変化であると推察される。過渡光起電力・光電流測定法においても光劣化後は電荷トラップが増加していることが示唆され、またそれともない電荷回収速度が遅くなることがわかった。また EL 測定および開放電圧の温度依存性から光劣化後は素子内にエネルギー準位の低い再結合中心が生成していることを明らかにした。

以上まとめると、バルクヘテロ型基準素子に対して種々の分光測定を行い、分光測定手法が劣化解析を進める上で有力な要素技術であることを実証した。また光劣化の主要因はエネルギー準位の低い電荷トラップの生成であることを明らかにした。電荷キャリアがトラップに捕捉されることで電荷の輸送・回収効率が低下し、短絡電流密度および曲線因子を低下させる。またエネルギー準位の低いトラップを介した電荷再結合が起こ

ることで、開放電圧の低下をもたらすと考えられる。

鉛系と非鉛（スズ）系 PVS の比較を行い、スズ系では界面での表面再結合によるエネルギー損失が大きいことがわかった。BHJ との比較ではそれぞれの系におけるエネルギー損失機構について検討した。PVS ではトラップ密度を低下させ無輻射損失を抑える、BHJ ではドナー/アクセプター間のエネルギーオフセットおよび無輻射損失を抑えることが重要であることがわかった。また、ペロブスカイト系素子（PVS 素子）について、鉛 PVS の限界効率の検討を行った。トラップ密度の少ない純度の高い結晶を作製するとともに、素子の直列抵抗を低減することができれば、単結晶シリコンに匹敵する効率が得られることがわかった。

参考文献

- [1] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16869 (2009).
- [2] Y. Tamai, Y. Matsuura, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 399 (2014).
- [3] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6154 (2010).
- [4] J. Guo, H. Ohkita, H. Benten and S. Ito, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9631 (2010).
- [5] A. Maurano, C. G. Shuttle, R. Hamilton, A. M. Ballantyne, J. Nelson, W. Zhang, M. Heeney and J. R. Durrant, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5947 (2011).
- [6] T. Kirchartz and J. Nelson, *Phys. Rev. B*, **86**, 165201 (2012).
- [7] T. M. Burke, S. Sweetnam, K. Vandewal, and M. D. McGehee, *Adv. Energy Mater.*, doi: 10.1002/aenm.201500123 (2015).

成果発表

1. Y. Tamai, H. Ohkita, M. Namatame, K. Marumoto, S. Shimomura, T. Yamanari, S. Ito, "Light-Induced Degradation Mechanism in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Solar Cells", *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600171_1–7 (2016). DOI: [10.1002/aenm.201600171](https://doi.org/10.1002/aenm.201600171)
2. H. D. Kim, Y. Miyamoto, H. Kubota, T. Yamanari, H. Ohkita, "Open-Circuit Voltage Loss in CH₃NH₃SnI₃ Perovskite Solar Cells", *Chem. Lett.*, **46**, 253–256 (2017). DOI: [10.1246/cl.160994](https://doi.org/10.1246/cl.160994)
Editor's Choice に選出
3. H. D. Kim, N. Yanagawa, A. Shimazaki, M. Endo, A. Wakamiya, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, "Origin of Open-Circuit Voltage Loss in Polymer Solar Cells and Perovskite Solar Cells", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 19988–19997 (2017). DOI: [10.1021/acsami.7b036954](https://doi.org/10.1021/acsami.7b036954)
Most Read Articles に選出
4. H. D. Kim, H. Ohkita, "Potential Improvement in Fill Factor of Lead-Halide Perovskite Solar Cells", *Solar RRL*, **1**, 1700027_1–6 (2017). DOI: [10.1002/solr.201700027](https://doi.org/10.1002/solr.201700027)
Advanced Science News に選出

<http://www.advancedsciencenews.com/improving-efficiency-lead-halide-perovskite-solar-cells/>

4. 成果の実用化に向けた取組及び見通しについて

1. 成果の実用化に向けた戦略

本事業「次世代材料評価基盤技術開発／研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」は「次世代材料評価基盤技術開発／研究開発項目①有機 EL 材料の評価基盤技術開発」と基本的な考えを共通に有している。

即ち本事業の目的は、喫緊の課題である“材料メーカーと材料を使って製品を製造するユーザー間の垂直連携、材料メーカー間の水平連携の強化など材料メーカーの競争力の強化”を解決すべく、次世代化学材料に関し材料メーカーと材料を使用するユーザーが共通して活用できる評価基盤技術を開発すると共に、ユーザーからの情報を共有する手段を構築することで、次世代化学材料に関する材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションの活発化、および材料メーカーによるユーザーに対するソリューション提案力の強化を図ることである。

図 1-1 に本プロジェクトにおける実用化の定義を説明する図を示す。

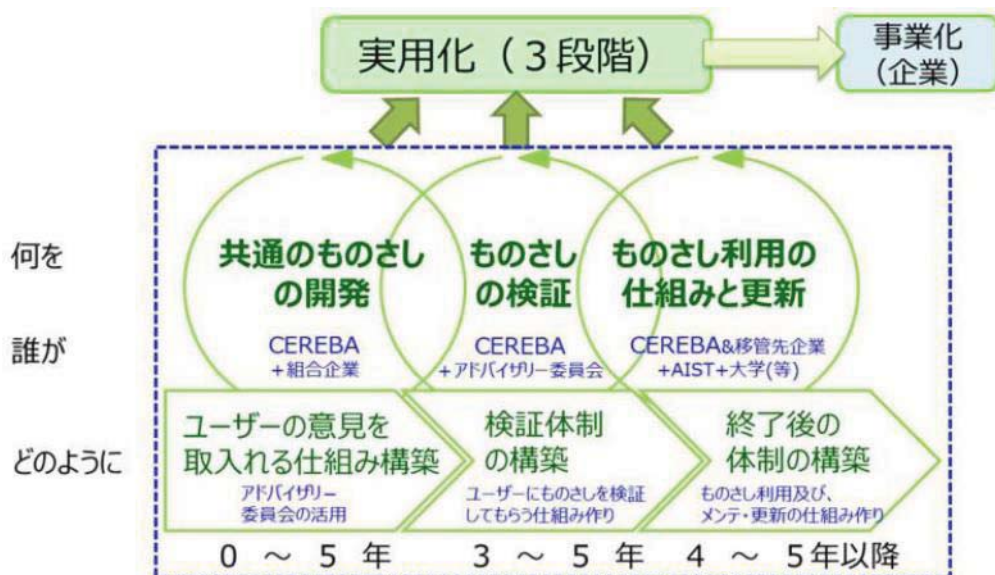


図 1-1 実用化の定義

プロジェクトの前半3年はユーザーの意見を取り入れる仕組みを構築し、市場がまだ立ち上がらず、性能も急速な向上途上の有機薄膜太陽電池の評価に関して、技術確立を行うと同時に各種基準素子や評価実務書および評価実務書の Version1 などを作成し、当初の狙い通り、材料メーカーとパネルメーカー間を中心とする“共通のものさし”の開発を行った。

プロジェクトの後半2年は、実環境評価を中心に、“共通のものさし”を含む検証方法の確立を行った。また解析分野において、各分野の専門家を一堂に集めた会議（京都連携会議）を定期的実施し、世の中でトップクラスの技術による評価解析を行った。また各種基準素子の継続開発や評価実務書および評価実務書の Version2 を作成した。

実使用環境試験の結果を通し、アドバイザー委員会における議論の結果、材料メーカー、パネルメーカー、システムメーカー、ユーザーからの視点を考慮した OPV システム設計指針を作成した。

プロジェクト終了後は、希望する企業に装置などを移転するとともに、本事業の目玉である 4 つの測定を同じ環境で可能なエネルギー準位測定システムを公的機関に移転する。また、様々なユーザーに対して、“共通のものさし”の一つとして、設計が容易になるよう公開版 OPV システム設計指針を公開する。

上記の実用化 3 段階を進めることで、“共通のものさし”が真の意味で企業の製品開発に役立つものになる。

上記定義の実用化を実現するための戦略として、図 1-2 に示した 4 象限対応によるオープン・クローズ戦略を策定した。本オープン・クローズ戦略では、第 I ~ II 象限に関わる特許戦略、第 III 象限に当たる評価技術、第 IV 象限に当たる評価実務書、第 II 象限に当たる学会発表等の開示戦略について規定し以下に説明する。

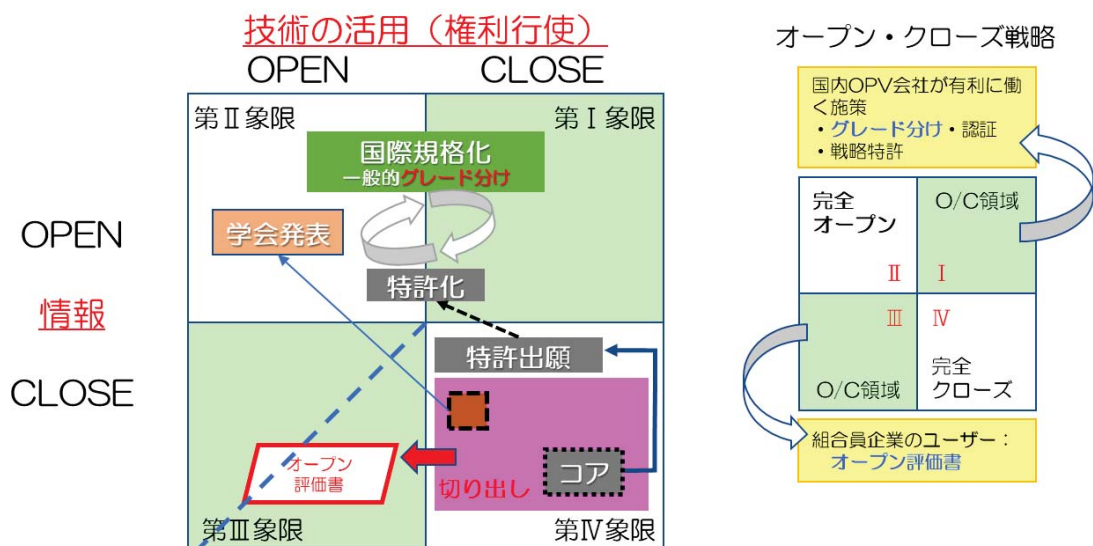


図 1-2 オープン・クローズ戦略の 4 象限対応

有機 EL と異なるのは、OPV はまだ市場が立ち上がっていない状況であり、本事業の成果に関して、オープン・クローズの対象に関しては 2 つに大別することにした。

有機 EL ではカテゴリ 1 からカテゴリ 4 まで区分されていたが、OPV ではカテゴリ 1 の組合員企業と、カテゴリ 2~4 のそれぞれの企業を組合員企業以外の 2 つの枠組みとしている。組合員企業にはノウハウや失敗したデータなど含むすべての情報が開示される。組合員企業以外には、Open 評価書などのエッセンスが、“共通のものさし”として組合員企業との打ち合わせ時に開示される。

対象企業は 2 つの群に大別したが、成果の実用化の戦略として、本プロジェクトにおける実用化の定義に則り、4 象限対応によるオープン・クローズ戦略を策定し、評価技術を開示する対象企業群毎に開示する基準書・実務書・手順書・システム設計指針を作成した。

本評価書を活用することで国内企業の事業戦略に沿った材料開発が加速できる。

成果物の分類を図 1-3 に示す。

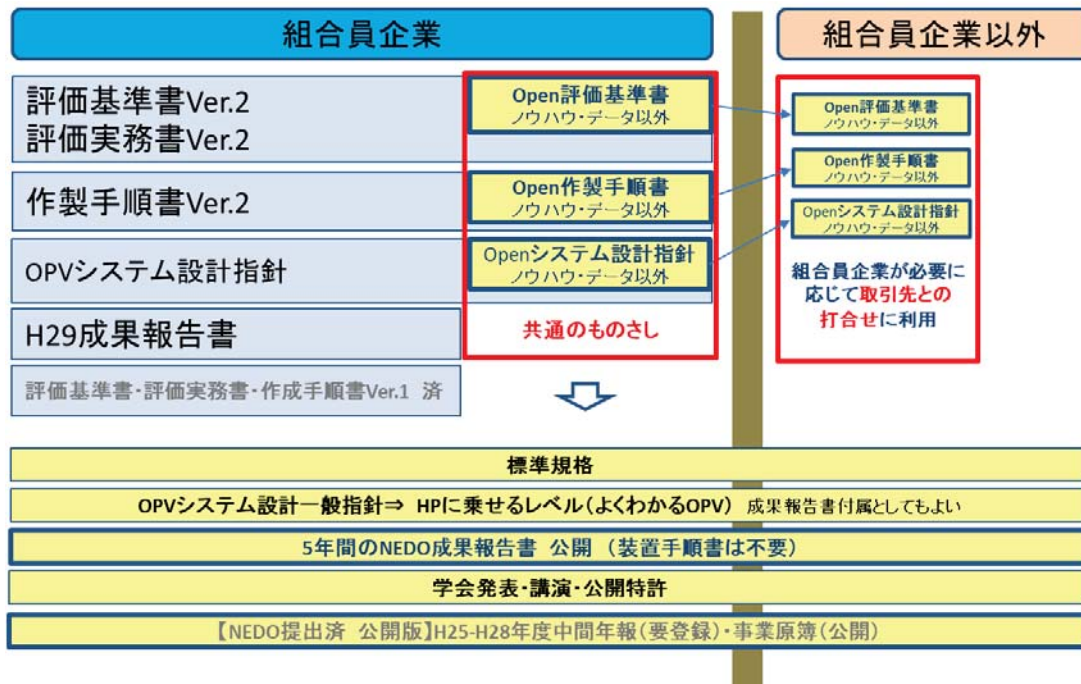


図 1-3 成果物の分類

2. 成果の実用化に向けた具体的取組

OPV はまだ市場が立ち上がっていないので、オープン／クローズの戦略のための仕込みの段階と言える。

本プロジェクトの成果目標は②-1、②-2、②-3の項目毎に設定されており、それぞれオープン・クローズの検討対象となっている。その図を図 2-1 に示す。

これらの内容は、評価基準書、評価実務書、作成手順書、OPV システム設計指針および Open 評価基準書、Open 作製手順書、Open システム設計指針に記載され、情報のオープン／クローズ、技術の活用のオープン／クローズの組み合わせ領域で活用される仕組みを構築した。

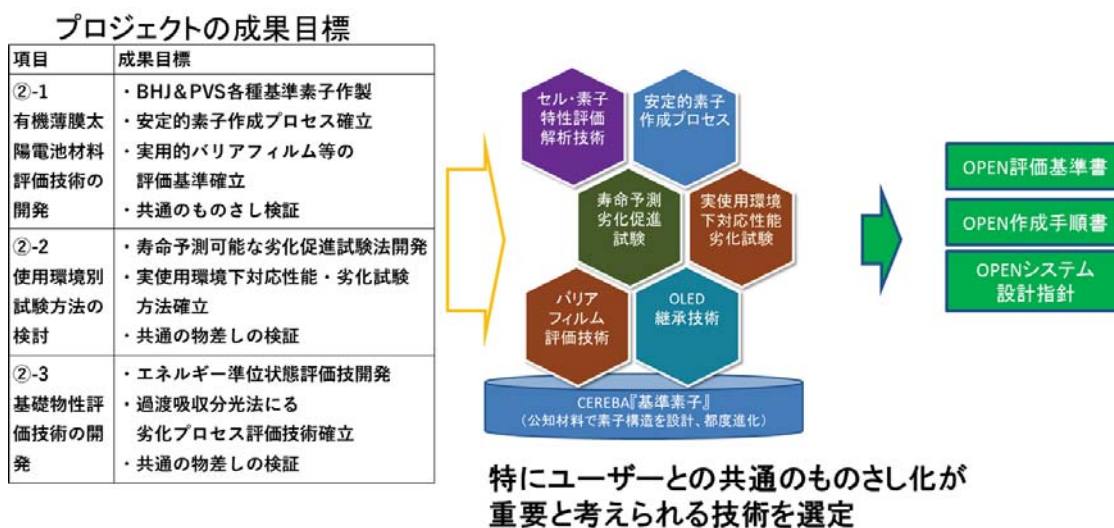


図 2-1 プロジェクトの成果目標と共通の物差し化技術

(1) 第Ⅳ象限の具体的取り組み

第Ⅳ象限領域（情報：CLOSE、技術の活用：CLOSE）の取り組みとして、すべての研究開発の詳細データ、ノウハウなどを元に、評価基準書、評価実務書、作成手順書、OPV システム設計指針、各年度の成果報告書)、を作成し、各組合員会社に配布した。この中には失敗例のデータ、各種解析内容も含まれており、今後の設計に有用なものとなっている。

とくに PVS は急速な性能向上途中のもので、まだ十分わかっていないところも多々あり、今回の京大を中心とした京都連携会議における解析結果はその手法も含め有用なものとなる。

第Ⅳ象限の中のコア技術のうち、特許化が有効と判断した成果については、有機 EL と同じく知財委員会での審議の後、出願国等含め戦略的な特許出願を推進した。さらに成果の中で、学術的な議論を通して成果の普及を図ることが適当と判断したものについては、学会発表や論文投稿を行った。対外発表のまとめは添付資料 5 研究発表・講演、文献、特許等の状況に示した。

(2) 第Ⅲ象限の具体的取り組み

第Ⅲ象限領域（情報：CLOSE、技術の活用：OPEN）では、OLEDと同じく拠点イニシアチブ制度を設定し、希望する組合員企業の材料の評価を行いそのデータをフィードバックした。情報はクローズで、技術の活用としてはその企業にオープンする形をとっている。

成果物である評価基準書、作成手順書、設計指針のうち、“共通のものさし”としてエッセンス部分をOpen評価基準書、Open作製手順書、Openシステム設計指針を組合員企業が必要に応じて取引先との打合せに使用することができる。これも情報はクローズで技術の活用はオープンである。

（3）第Ⅱ象限の具体的取り組み

第Ⅱ象限領域（情報：OPEN、技術の活用：OPEN）は公開特許、学会発表、プレス発表、国際規格化された内容などが挙げられる。

特許に関しては時期により対象となる象限の位置が異なる。出願直後は公開されていないため、第Ⅳ象限であるが、所定の期間後公開公報として公開される（第Ⅱ象限）。審査請求後審査の結果で特許登録されると、情報はオープンで技術の活用はクローズとなる（第一象限）。

国際規格化になったものは誰でもがリーズナブルな価格で利用することができる。（RAND条項）その意味では情報オープンで技術の活用もオープンということができる。

（4）第Ⅰ象限の具体的取り組み

第一象限領域（情報：オープン、技術の活用：クローズ）は、国内OPV企業に有利に働く様、国際規格の数値（グレード分け）や方式などを制定することや、特許戦略を国際規格化にからめて構築することが挙げられる。

なおOPVでは有機ELの技術、ノウハウのほかオープン／クローズの戦略も継承しているのでバリア評価技術のコア部分は非開示とし、戦略的に当技術の普及を図るために本技術に基づいた校正用標準フィルムをセットにしてデファクトスタンダードを目指している。フィルムの機械的特性に関するノウハウや技術も同様である。

3. 成果の実用化の見通し

以上成果の実用化に向けた具体的取り組みを実効的な成果（各社の事業化）に結び付けるために、図 3-1 に示すような成果の活用を見込んでいる。

材料メーカー、パネルメーカー、PV 利用メーカー、消費者を横軸に、評価方法、規格化標準化、応用支援、装置関連を縦軸にし、効果をマッピングした。

本事業の出発点である材料メーカーとパネルメーカーの“共通のものさし”は基準素子や基準書、手順書を基本とすることができ、なかでも大学連携で培った評価解析方法を合わせると、パネル開発効率の向上のみならず、材料開発効率向上も見込まれる。

個別技術では BHJ 素子における近赤外線発電によるアプリケーションの拡大およびその評価技術や PVS 素子における高温劣化解析評価技術など今後の実用化に欠かせない技術である。

バリア評価技術は有機 EL の技術、ノウハウに OPV 特有な内容を加え、デファクト化、デジュール化を通して、組合各社での材料の開発に活用される。

短期寿命予測評価技術は、有機 EL とは異なり複雑な挙動が確認されたが、評価基準書などを通じて組員各社に技術移転が行われる

室内光の規格化を端とする標準化は材料メーカーから PV 応用メーカーまで幅広い共通評価方式によるパネル普及促進および日本企業競争力強化をもたらす。

本事業で構築した装置は必要とする企業や公的機関が使用することになっている。

応用支援である OPV 設計指針は、システムメーカーを含む PV 応用メーカーや一般消費者が何を求めているかを材料にフィードバックする手がかりとすることができるとともにパネルメーカーの販売促進、PV 利用メーカーの利用製品開発効率の向上が見込まれる。

以上により、プロジェクト終了後に対しても成果である材料評価基盤技術が有効に活用され、材料メーカーの競争力維持・強化が可能となる。

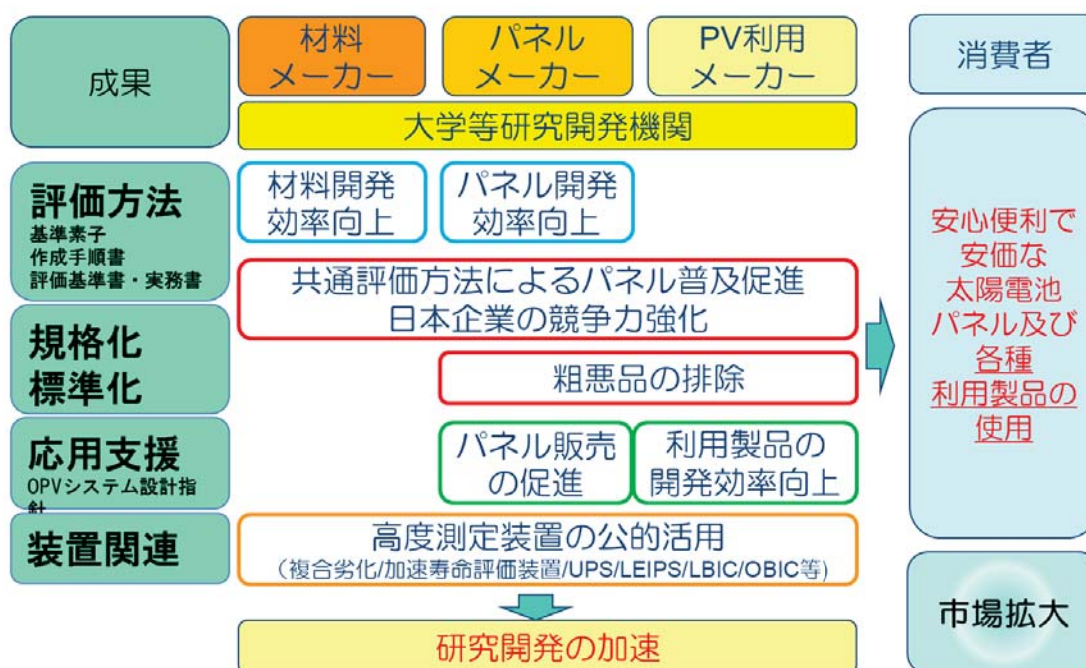


図 3-1 成果の活用 Map

「次世代材料評価基盤技術開発（旧：次世代グリーン・イノベーション評価基盤技術開発）」
基本計画

電子・材料・ナノテクノロジー部

1. 研究開発の目的・目標・内容

(1) 研究開発の目的

①政策的な重要性

我が国の材料メーカーは、その高い技術力により我が国の経済社会の発展を支えているが、技術の高度化によりそのビジネスの競争環境は激化している。そのため、材料メーカーと材料を使って製品を製造するユーザー間の垂直連携、材料メーカー間の水平連携の強化など材料メーカーの競争力の強化を図ることが喫緊の課題となっている。また、平成21年制定のナノテク・部材イノベーションプログラムにおいても、我が国の部材産業の強みを活かし、部材産業の付加価値の増大を図ること等が求められた。

本事業では、次世代の省エネルギー、創エネルギー技術として期待が大きく、今後の需要拡大が予想されている有機エレクトロニクス材料を対象に、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる評価基盤技術を開発する。これにより、次世代材料に関する材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションの活発化、および材料メーカーによるユーザーに対するソリューション提案力の強化を図ることとする。

②我が国の状況と本事業の必要性

近年のビジネス競争激化の環境の下で、新規材料の開発期間をできるだけ短くするためには、材料メーカーとユーザーとの間で材料特性などの摺合せ期間を短縮することが必要となっているが、材料技術が高度化する中で、両者間のコミュニケーションは以前よりもむしろ難しくなっている。

現状において材料メーカーがユーザーに示している開発段階の材料の特性等のデータは、各社がそれぞれ独自の評価手法により取得しているため、ユーザーは客観的な評価が難しく、結局ユーザー自らがその材料の初期的な特性から改めて評価しているのが実態である。またユーザーが自ら実施した材料評価の結果は、材料メーカー側に全てが開示されないことがあるため、材料メーカーは材料開発に十分なフィードバックをかけるにくくなっている。結果的に、材料メーカーとユーザーの間では新規の材料開発に関するコミュニケーションが十分にとれず、結果的に摺合せに長時間を要している。

こうした状況を解決するためには、材料評価基盤技術として、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発することが必要となっている。材料評価手法に関して材料メーカーとユーザーが「共通のものさし」を持つことにより、ユーザーが実施

する評価と同じ観点で材料メーカー自身も評価ができるようになり、双方のコミュニケーションが円滑化することが期待できる。さらに、共通の評価手法によって材料メーカーが開発段階の材料特性等のデータを取得してユーザーに提供すれば、ユーザーはそのデータを受け入れやすくなる。こうしたことにより、新規材料の開発期間が短縮化され、デバイスとしても早期の実用化が期待できる。

③NEDOにおける過去の取り組みとその結果

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（以下、「NEDO」という。）は、半導体に関する化学材料の評価基盤技術開発として、「次世代半導体ナノ材料高度評価プロジェクト」（平成15年度～平成17年度）、「次世代高度部材開発評価基盤の開発」（平成18年度～平成20年度）、「半導体機能性材料の高度評価基盤開発」（平成21年度～平成23年度）を実施した。これらの事業では、材料メーカーとデバイスメーカーが共通して活用できる、半導体プロセス適合性に関する材料評価手法と評価・解析ツールである試験用素子（TEG；テストエレメントグループ）を開発した。事業の成果を用いて、材料メーカーは開発された評価手法とTEGを用いて自社材料の評価を行い、デバイスメーカーに対して信頼性の高い材料評価結果を付した新規材料の提案ができるようになった。これらは、半導体の材料開発に関して材料メーカーとデバイスメーカーとの間のコミュニケーションの活発化と材料メーカーからのソリューション提案力の強化につながったものとして高い評価を受けている。

④本事業のねらい

本事業では、次世代化学材料に関する評価基盤として、材料メーカーおよびユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発する。

材料開発に関して両者間のコミュニケーションが活発になれば、材料を使用するユーザー視点のノウハウを材料メーカーも蓄積できるようになり、材料メーカーからユーザーへのソリューション提案力も強化される。

本事業で開発する材料評価手法は、材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションを活発化する手段として、事業終了後も双方が継続して活用できるものを目指す。

本事業の対象としては、次世代の省エネルギー、創エネルギー技術として期待が大きく、今後の需要拡大が予想されている有機エレクトロニクス材料のうち、以下に示す有機EL材料及び有機薄膜太陽電池材料とする。

【有機EL材料】

有機ELは我が国において世界に先駆けて開発され、現在も研究開発の最先端にある分野であり、省エネルギー型ディスプレイや次世代の照明として大きな期待が寄せられている。有機EL市場は年々拡大しており、ガラス基板を用いるものとフレキシブル基板を用

いるものを併せて平成30年に数兆円市場まで成長すると見込まれている。

有機ELを構成する材料である、発光材料、電子・ホール注入・輸送層材料、基板フィルム、バリア材料、接着剤等は、我が国の材料メーカーが技術的には優位性を持っているが、近年競争が激化しており、この優位性を維持・発展させ、早期に実用化していくことが重要となっている。

【有機薄膜太陽電池材料】

再生可能エネルギーとして市場が急激に拡大している太陽電池の中で、有機薄膜太陽電池は、従来の太陽電池と比較して軽量化や低コスト化の面で優位性があるため実用化・普及が期待されている。

有機薄膜太陽電池に必要とされる有機半導体材料、基板フィルム、バリア材料、接着剤等といった材料は、技術的に我が国の材料メーカーが優位性を持っている。したがって、この分野での優位性を維持・発展させ、早期に実用化していくことが重要となっている。

(2) 研究開発の目標

①アウトプット目標

本事業では、有機EL材料と有機薄膜太陽電池材料それぞれを対象として、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を確立する。確立した材料評価手法は活用しやすいようにドキュメント化を行う。

それぞれの開発目標は以下のとおりである。

研究開発項目① 有機EL材料の評価基盤技術開発（平成22～28年度）

【中間目標】（平成25年度末）

ガラス基板およびフレキシブル基板を用いた基準素子、性能評価、寿命評価等有機ELの材料評価に必要な技術を開発し、材料評価手法確立の見通しを得る。

【最終目標】（平成28年度末）

有機EL材料に関し、材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーが共通して活用できる基準素子、性能評価、寿命評価等材料評価手法を確立する。

研究開発項目② 有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発（平成25～29年度）

【中間目標】（平成27年度末）

ガラス基板およびフレキシブル基板を用いた基準素子、性能評価、寿命評価等有機薄膜太陽電池の材料評価に必要な技術を開発し、材料評価手法確立の見通しを得る。

【最終目標】（平成29年度末）

有機薄膜太陽電池材料に関し、材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーが共通して活用できる基準素子、性能評価、寿命評価等材料評価手法を確立する。

②他事業との連携

NEDOは有機ELに関して、「次世代高効率・高品質照明の基盤技術開発」（平成21年度～平成25年度）、有機薄膜太陽電池に関して、「太陽光発電システム次世代高性能技術の開発」（平成22年度～平成26年度）を実施している。

また、「最先端研究開発支援プログラム／低炭素社会に資する有機系太陽電池の開発」（平成22年度～平成25年度）では研究支援をしている。

本事業では、対象とする有機EL材料及び有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術それぞれについて、上記の事業の成果を積極的に取り込んで活用するとともに、本事業で評価技術として得られた知見については情報交換等により関連する事業間で相互に連携する。

④アウトカム目標

確立した材料評価手法を材料メーカーとユーザーが共通して広く活用することにより、新規材料開発に関して両者間のコミュニケーションの活発化および材料メーカーからのソリューション提案が強化され、我が国の材料メーカーの競争力の向上に資する。また、材料メーカーとユーザー両者の研究開発が効率化されることで、優れたエネルギー性能を有する有機ELや有機薄膜太陽電池等の実用化を加速し、これら電子デバイスの大幅な普及につなげる。

（3）研究開発の内容

上記目標を達成するために、以下の項目について研究開発を実施する。本研究開発は、実用化まで長期間を要するハイリスクな基盤的技術に対して、産学官の複数事業者が互いのノウハウ等を持ちより協調して行う事業であり、委託事業として実施する。

研究開発項目① 有機EL材料の評価基盤技術開発（平成22～28年度）

材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーション強化、および、材料メーカーからの提案力強化を目的として、材料メーカーとユーザーの双方が活用できる有機EL材料の評価手法を確立する。

具体的な材料評価手法としては、有機EL照明及び有機ELディスプレイ用の新規材料の実用性評価を目的とした基準素子、性能評価手法、適切な加速条件による寿命評価手法、周辺材料の評価手法、駆動による輝度低下時の劣化部位の非破壊特定手法、客観的評価が可能な高感度な水蒸気バリア性評価手法等を開発する。これらの開発においては、材料メーカーやユーザーのニーズを適確に取り入れて、事業終了後も様々な有機EL素子の開発に広く活用されるものとする。

研究開発項目② 有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発（平成25～29年度）

材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーション強化、および、材料メーカーからの提案力強化を目的として、材料メーカーおよびユーザーの双方が活用できる有機薄膜太陽電池材料の評価手法を確立する。

具体的な材料評価手法としては、有機薄膜太陽電池用の新規材料の実用性評価を目的とした基準素子、性能評価手法、適切な環境・加速試験条件による耐久性評価手法、周辺材料の評価手法、実使用環境下による劣化部位の非破壊特定手法等を開発する。これらの開発においては、材料メーカーやユーザーのニーズを適確に取り入れて、事業終了後も様々な有機薄膜太陽電池の開発に広く活用されるものとする。

2. 研究開発の実施方式

(1) 研究開発の実施体制

本研究開発は、NEDOが単独ないし複数の企業・大学等の研究機関（原則、本邦の企業等で日本国内に研究開発拠点を有していること。なお、国外の企業等（大学、研究機関を含む。）の特別の研究開発能力、研究施設等の活用又は国際標準獲得の観点から国外企業等との連携が必要な部分を、国外企業等との連携により実施することができる。）から、公募によって研究開発実施者を選定し委託により実施する。

各研究開発グループの有する研究開発ポテンシャルの最大限の活用により効率的な研究開発の推進を図る観点から、NEDOが選定した研究開発責任者（プロジェクトリーダー）、次世代化学材料評価技術研究組合 理事／研究部長 富安寛氏の下で、各実施者がそれぞれのテーマについて研究開発を実施する。

(2) 研究開発の運営管理

研究開発全体の管理・執行に責任と決定権を有するNEDOは、経済産業省及び研究開発実施者と密接な関係を維持しつつ、事業の目的及び目標、並びに本研究開発の目的及び目標に照らして適切な運営管理を実施する。具体的には、必要に応じてプロジェクト推進委員会等における外部有識者の意見を運営管理に反映させる他、随時事業の進捗について報告を受けること等を行う。

3. 研究開発の実施期間

本事業の期間は、テーマ毎に以下のとおりとする。

研究開発項目①有機EL材料の評価基盤技術開発

本テーマの期間は、平成22年度から平成28年度までとする。

研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発

本テーマの期間は、平成25年度から平成29年度までとする。

4. 評価に関する事項

NEDOは、(1) 事業の位置付け・必要性、(2) 研究開発マネジメント、(3) 研究開発成果、(4) 実用化に向けての見通し及び取り組みの4つの評価項目について、研究開発テーマ(研究開発項目①、②)毎に外部有識者による中間評価及び事後評価を以下のとおり実施する。

研究開発項目①有機EL材料の評価基盤技術開発

中間評価を平成25年度、事後評価を平成28年度に実施する。

研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発

中間評価を平成27年度、事後評価を平成30年度に実施する。

なお、中間評価結果を踏まえ、必要に応じて事業の加速・縮小・中止等、見直しを迅速に行う。評価の時期については、当該技術開発に係る技術動向、政策動向や当該技術開発の進捗状況等に応じて、前倒しする等、適宜見直すものとする。

5. その他重要事項

(1) 研究開発成果の取扱い

①成果の普及

研究開発実施者は、研究成果を広範に普及するよう努めるものとする。NEDOは、研究開発実施者による研究成果の広範な普及を促進する。

②標準化等との連携

得られた研究開発成果については、標準化等との連携を図るため、標準化に向けた開発済みの評価手法の提案、データの提供等を積極的に実施する。

③知的財産権の帰属

研究開発成果に関わる知的財産権については、「独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 新エネルギー・産業技術業務方法書」第25条の規定等に基づき、原則として、すべて委託先に帰属させることとする。

(2) 基本計画の変更

NEDOは、研究開発内容の妥当性を確保するため、社会・経済的状況、内外の研究開発動向、政策動向、プログラム基本計画の変更、第三者の視点からの評価結果、研究開発費の確保状況、当該研究開発の進捗状況等を総合的に勘案し、達成目標、実施期間、研究開発体制等、基本計画の見直しを弾力的に行うものとする。

(3) 根拠法

本事業は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構法第15条第1項第一号イ及びニに基づき実施する。

6. 基本計画の改訂履歴

(1) 平成23年1月、制定

(2) 平成25年2月、研究開発項目①有機EL材料の評価基盤技術開発の中間目標及び最終目標を修正したことによる変更。

(3) 平成25年6月、事業名称の変更。研究開発項目②有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発を新たに追加したことによる変更。

(4) 平成26年3月、根拠法変更に伴う改訂。

(5) 平成27年11月、研究開発項目①有機EL材料の評価基盤技術開発の期間を延長したことによる変更。

事前評価書

作成日		平成 2 5 年 4 月 1 9 日
1. プロジェクト名	次世代材料評価基盤技術開発（旧：次世代グリーン・イノベーション評価基盤技術開発） 研究開発項目②：有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発（新規テーマの追加）	
2. 推進部署名	電子・材料・ナノテクノロジー部	
3. プロジェクト概要（予定）		
<p>(1) 概要</p> <p>1) 背景</p> <p>我が国の材料メーカーは、その高い技術力により我が国の経済社会の発展を支えているが、技術の高度化によりそのビジネスの競争環境は激化している。そのため、材料メーカーと材料を使って製品を製造するユーザー間の垂直連携、材料メーカー間の水平連携の強化など材料メーカーの競争力の強化を図ることが喫緊の課題となっている。</p> <p>2) 目的</p> <p>本事業は、次世代化学材料に関し材料メーカーとユーザーが共通して活用できる評価基盤技術を開発する。これにより、次世代化学材料に関する材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションの活発化、および材料メーカーによるユーザーに対するソリューション提案力の強化を図ることとする。</p> <p>本事業で開発する材料評価手法は、材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーションを活発化する手段として、事業終了後も双方が継続して活用できるものを目指す。</p> <p>本事業の対象は、今後の需要の拡大が予想されている有機エレクトロニクス材料のうち、有機EL材料及び以下に示す有機薄膜太陽電池材料とする。</p> <p>有機EL材料については、研究開発項目①として有機EL材料の評価基盤技術開発（平成22年度～平成27年度）を実施しており、平成25年度からは、研究開発項目②（以下、「本研究開発項目」という。）として有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発を追加する。</p> <p>【有機薄膜太陽電池材料】</p> <p>再生可能エネルギー市場の中で市場が急激に拡大している太陽電池の中で、有機薄膜太陽電池は、従来の太陽電池と比較して軽量化や低コスト化の面で優位性があるため実用化・普及が期待されている。</p>		

有機薄膜太陽電池に必要とされる有機半導体材料、基板フィルム、バリア材料、接着剤といった材料は、技術的に我が国の材料メーカーが優位性を持っている。したがって、この分野での優位性を維持・発展させていくことが重要となっている。

3) 実施内容

材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーション強化、および、材料メーカーからの提案力強化を目的として、材料メーカーおよびユーザーの双方が活用できる有機薄膜太陽電池材料の評価手法を確立する。

(2) 規模

研究開発項目② 平成25年度予算（一般）3.5億円（委託）

(3) 期間

研究開発項目② 平成25年度～29年度（5年間）（予定）

4. 評価内容

(1) プロジェクトの位置付け・必要性について

1) NEDOプロジェクトとしての妥当性

本研究開発項目で目標とする材料メーカーおよびユーザーが共通して活用できる材料評価基盤技術は、事業終了後も様々な有機薄膜太陽電池材料の開発に広く活用される必要がある。また、開発の難易度が高く、材料メーカーだけでなく、ユーザーや公的研究機関の協力が必要と考えられる。以上のことから、民間企業のみではなし得ない、産学官を連携したプロジェクトとして位置付けることができ、NEDOによる実施は妥当である。

2) 目的の妥当性

近年のビジネス競争激化の環境の下で、新規材料の開発期間をできるだけ短くするためには、材料メーカーとユーザーとの間で材料特性などの摺合せ期間を短縮することが必要となっているが、材料技術が高度化する中で、両者間のコミュニケーションは以前よりもむしろ難しくなっている。

現状において材料メーカーがユーザーに示している開発段階の材料の特性等のデータは、各社がそれぞれ独自の評価手法により取得しているため、ユーザーは客観的な評価が難しく、結局ユーザー自らがその材料の初期的な特性から改めて評価しているのが実態である。またユーザーが自ら実施した材料評価の結果は、材料メーカー側に全てが開示されないことがあるため、材

料メーカーは材料開発に十分なフィードバックをかけにくくなっている。結果的に、材料メーカーとユーザーの間では新規の材料開発に関するコミュニケーションが十分にとれず、結果的に摺合せに長時間を要している。

こうした状況を解決するためには、材料評価基盤技術として、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発することが必要となっている。材料評価手法に関して材料メーカーとユーザーが「共通のものさし」を持つことにより、ユーザーが実施する評価と同じ観点で材料メーカー自身も評価ができるようになり、双方のコミュニケーションが円滑化することが期待できる。さらに、共通の評価手法によって材料メーカーが開発段階の材料特性等のデータを取得してユーザーに提供すれば、ユーザーはそのデータを受け入れやすくなる。こうしたことにより、新規材料の開発期間の短縮化が期待できる。

本研究開発項目では、有機薄膜太陽電池材料メーカーとユーザーとの間のコミュニケーション強化、および、材料メーカーからの提案力強化のために、材料メーカー及びユーザーが共通して活用できる材料評価手法を開発する。

材料開発に関して両者間のコミュニケーションが活発になれば、材料を使用するユーザー視点のノウハウを材料メーカーも蓄積できるようになり、材料メーカーからユーザーへのソリューション提案力も強化されることから、

有機薄膜太陽電池材料メーカーの競争力の向上に貢献するものであり、本研究開発項目の目的は妥当である。

(1) プロジェクトの位置付け・必要性についての総合的評価

本研究開発項目は国の政策等を踏まえた取り組みである。また、開発の難易度も高く、産学官の連携が必要である。さらに、有機薄膜太陽電池材料メーカーの競争力の向上に貢献するものであることから、NEDOプロジェクトとして妥当である。

(2) プロジェクトの運営マネジメントについて

1) 成果目標の妥当性

本研究開発項目では、有機薄膜太陽電池材料について、材料メーカーおよびユーザーが共通して活用できる材料評価手法を確立する。確立した材料評価手法は活用しやすいようにドキュメント化を行う。

確立した材料評価手法を材料メーカーとユーザーが共通して広く活用することで、新規材料開発に関して両者間のコミュニケーションの活発化、および材料メーカーによるユーザーに対するソリューション提案の強化を図ることが期待できるため、目標は妥当である。

2) 実施計画の想定と妥当性

前半の3年間で、ガラス基板およびフレキシブル基板を用いた基準素子、性能評価、寿命評価等有機薄膜太陽電池の材料評価に必要な技術を開発し、材料評価手法確立の見通しを得る。後半の2年間では、有機薄膜太陽電池材料に関し、材料メーカーおよび材料を使って製品化を行うユーザーが共通して活用できる基準素子、性能評価、寿命評価等材料評価手法を確立することを想定しており、計画として妥当である。

3) 評価実施の想定と妥当性

本研究開発項目は5年間で実施する予定である。(1) 事業の位置付け・必要性、(2) 研究開発マネジメント、(3) 研究開発成果、(4) 実用化に向けての見通し及び取り組みの4つの評価項目について、外部有識者による中間評価を平成27年度に、事後評価を平成30年度に実施する。

4) 実施体制の想定と妥当性

本研究開発項目は単独ないし複数の企業・大学等の研究機関からなる研究開発実施者を想定している。

また、委託先決定後、必要に応じて研究開発責任者（プロジェクトリーダー）を置き、効果的な研究開発を実施する。

5) 実用化・事業化戦略の想定と妥当性

本研究開発項目では、今後、需要の拡大が予想される有機エレクトロニクス材料の一つとして有機薄膜太陽電池材料を位置付け、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を確立する。

材料評価手法の開発においては、材料メーカーやユーザーのニーズを適確に取り入れて、事業終了後も様々な有機薄膜太陽電池の開発に広く活用されることを目指す。

確立した材料評価手法が材料メーカーおよびユーザーの双方に活用されることが本事業の「実用化」と言える。この実用化により、有機薄膜太陽電池の新規材料開発に関して両者間のコミュニケーションの活発化および材料メーカーからのソリューション提案が強化され、材料メーカーの競争力の向上が期待できるため、実用化戦略として妥当である。

6) 知財戦略の想定と妥当性

本研究開発項目で開発された材料評価手法等の成果が材料メーカーおよび

<p>ユーザー双方に活用されることを前提とした、知財管理体制の構築等を想定している。</p>
<p>7) 標準化戦略の想定と妥当性</p> <p>本研究開発項目で得られた材料評価手法およびそのデータを標準化活動に提供することより、材料メーカーの事業戦略に寄与する。</p>
<p>(2) プロジェクトの運営マネジメントについての総合的評価</p> <p>本研究開発項目の目的、実施計画、体制等は有機薄膜太陽電池の市場創出にむけた取り組みとして妥当と考えられる。</p>
<p>(3) 成果の実用化・事業化の見通しについて</p>
<p>1) プロジェクト終了後における成果の実用化・事業化可能性</p> <p>本研究開発項目では、有機薄膜太陽電池材料について、材料メーカーとユーザーが共通して活用できる材料評価手法を確立する。確立した材料評価手法を材料メーカーおよびユーザーの双方が活用することを実用化としている。</p> <p>したがって、材料評価手法の確立により、有機薄膜太陽電池の新規材料開発に関して両者間のコミュニケーションの活発化および材料メーカーからのソリューション提案が強化され、材料メーカーの競争力の向上が期待できる。</p>
<p>2) 成果の波及効果</p>
<p>① 当該分野の研究開発や人材育成の促進</p> <p>有機薄膜太陽電池のみならず有機エレクトロニクス材料全般に通じる材料評価基盤となることが期待できる。また、有機薄膜太陽電池材料およびその周辺材料を検討している主要な企業や大学等の技術者・研究者の参画により技術開発が行われるため、人材育成も期待できる。</p> <p>② 材料メーカーの競争力の向上に貢献</p> <p>本研究開発項目は有機薄膜太陽電池材料の開発期間の短縮化を目的とするものであり、材料メーカーのみならずユーザーといった有機薄膜太陽電池関連企業の競争力向上に貢献することが期待できる。</p>
<p>(3) 成果の実用化・事業化の見通しについての総合的評価</p> <p>有機薄膜太陽電池材料の評価手法を確立することで、有機薄膜太陽電池の新規材料開発に関して両者間のコミュニケーションの活発化および材料メーカー</p>

からのソリューション提案が強化されるので、有機薄膜太陽電池産業が立上れば、材料メーカーの競争力の向上が期待できる。材料メーカーのみならずユーザーといった有機薄膜太陽電池関連企業の競争力向上に貢献すること等も期待できる。

「次世代材料評価基盤技術開発／
有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」
中間評価報告書

平成27年11月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

平成27年11月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
理事長 古川 一夫 殿

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会 委員長 小林 直人

NEDO技術委員・技術委員会等規程第33条の規定に基づき、別添のとおり評価結果について報告します。

「次世代材料評価基盤技術開発／
有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」
中間評価報告書

平成27年11月

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

目次

はじめに	1
審議経過	2
分科会委員名簿	3
評価概要	4
研究評価委員会委員名簿	8
研究評価委員会コメント	9
第1章 評価	
1. 総合評価	1-1
2. 各論	
2. 1 事業の位置付け・必要性について	
2. 2 研究開発マネジメントについて	
2. 3 研究開発成果について	
2. 4 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて	
3. 評点結果	1-20
第2章 評価対象事業に係る資料	
 1. 事業原簿	2-1
 2. 分科会公開資料	2-2
参考資料1 分科会議事録	参考資料1-1
参考資料2 評価の実施方法	参考資料2-1
参考資料3 評価結果の反映について	参考資料3-1

はじめに

国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構においては、被評価プロジェクトごとに当該技術の外部専門家、有識者等によって構成される分科会を研究評価委員会によって設置し、同分科会にて被評価対象プロジェクトの研究評価を行い、評価報告書案を策定の上、研究評価委員会において確定している。

本書は、「次世代材料評価基盤技術開発／有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」の中間評価報告書であり、NEDO技術委員・技術委員会等規程第31条に基づき、研究評価委員会において設置された「次世代材料評価基盤技術開発／有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」（中間評価）分科会において評価報告書案を策定し、第45回研究評価委員会（平成27年11月20日）に諮り、確定されたものである。

平成27年11月
国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構
研究評価委員会

審議経過

● 分科会（平成27年9月18日）

公開セッション

1. 開会、資料の確認
2. 分科会の設置について
3. 分科会の公開について
4. 評価の実施方法について
5. プロジェクトの概要説明

非公開セッション

6. 現地調査
7. プロジェクトの詳細説明
8. 全体を通しての質疑

公開セッション

9. まとめ・講評
10. 今後の予定、その他
11. 閉会

● 現地調査会（平成27年9月18日）

次世代化学材料評価技術研究組合〈CEREBA〉（茨城県つくば市）

● 第45回研究評価委員会（平成27年11月20日）

「次世代材料評価基盤技術開発／有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」

中間評価分科会委員名簿

(平成27年9月現在)

	氏名	所属、役職
分科会長	おおもり ゆたか 大森 裕	大阪大学 名誉教授
分科会長 代理	たかむら まこと 高村 誠	ローム株式会社 基礎研究開発部 Lumiolec プロジェクト プロジェクトリーダー
委員	おおした じょうじ 大下 浄治	広島大学大学院工学研究院 物質化学工学部門 応 用化学専攻 教授
	の の むら しゅういち 野々村 修一	岐阜大学 工学研究科 環境エネルギーシステム専 攻 教授
	ひらもと まさひろ 平本 昌宏	自然科学研究機構 分子科学研究所 物質分子科学 研究領域 教授
	やまだ ひろこ 山田 容子	奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 教授

敬称略、五十音順

評価概要

1. 総合評価

国際競争力を高めるという観点からは、非常に意味のある事業である。個別の企業が取り組むには、先行投資が大きすぎるので、組合型にして複数の企業を巻き込んで取り組むことは重要であり、NEDO として行うことに意義がある。

有機薄膜太陽電池が、太陽電池市場に新規参入し普及するためには、新規用途の創出や低コスト化が必要であり、それに必要な要素技術は、高効率化、フレキシブル化、Roll to Roll (R2R)化等である。本事業は、それらの基盤技術となる基準素子開発や解析評価技術開発、およびフレキシブル化・R2R 化技術等の要素技術開発が網羅され、材料メーカーとユーザーが一丸となって効率良く取組める体制が構築されている。また、それらの開発は、計画に対して順調に進捗していると判断され、今後の成果についても十分に期待できる状況である。

一方、有機エレクトロニクス分野では、有機 EL ディスプレイや有機 EL 照明が先陣を切って産業化を目指しているが、液晶ディスプレイや LED 照明等の先行する競合デバイスの性能やコストの優位性に対抗できず苦戦している。よって後発となる有機薄膜太陽電池にも、産業化の条件として競合デバイスに対抗する絶対的な優位性が必要となる。有機薄膜太陽電池に対しても評価技術自らが付加価値を高められる可能性について検討すべきである。そのような評価技術を確立することができれば、有機薄膜太陽電池の普及実現に対し最大の成果と成り得ると考えられる。

基準素子の更新作業には様々な阻害要因が存在する。例えば、第 3 者機関が更新作業を行うことを想定すると、その作業に相当する予算が必要となり現実的とは言えない。実現性・継続性を考慮すれば、利益を享受する当事者（材料メーカーとユーザー）自身が行う体制が望ましく、その類のアライアンス設立等も一案としてあげられる。成果の活用を真に促進して、有機薄膜太陽電池の産業化に寄与するためにも、より実用的な体制が検討・構築されることに期待する。また本プロジェクトの成果が確実に実用化される様なオープン・クローズ戦略が実現できる体制をつくり、得られた成果が確実に実行に移される事を期待する。

2. 各論

2. 1 事業の位置付け・必要性について

本事業は、今後の需要が期待できる有機薄膜太陽電池の評価基盤技術の開発を目的としている。特に、従来の無機系の太陽電池と比較した際の特長、およびその特長を生かした市場・用途などがコストとの関係も含めて適切に検討されており、本事業の有用性が説得力をもって示されている。この分野は、とりわけ材料という意味で日本がリードしているところではあるが、現在、国外でも積極的に研究開発が進んでいる分野であり、今のタイミングで、その優位性を確立すべくこのような事業が起こされることは、非常に意義深い。

一方、事業終了後、企業群の協力、健全な競争を維持し、有機太陽電池市場をどのように立ち上げていくか、より具体的な計画を、事業の進展に応じて策定し、かつ、実行すること

が必要である。

国内産業の成長を支えていくエネルギー分野の中で重要な位置付けにある再生可能エネルギーを担う環境発電の分野において、環境保護性の高い有機薄膜太陽電池は、今後益々需要が拡大していくと予想される。従って、その材料評価基盤技術開発を目的とする本事業は、その社会的必要性と、投資金額からもたらされる産業界全体への波及効果に鑑みて、NEDO事業として実施することは妥当である。

一方、曖昧さが残る点は、組合企業だけでなく多くの日本企業が基盤技術を習得でき、基準セルにより自社技術（材料）を利用して成果を挙げる環境になっているかどうかが明確でない。検討されるべき点は、本プロジェクト終了後の装置移転先も含めた技術移転先が明確でない点である。中間評価後は、多くの日本企業と大学が本プロジェクトの成果を有効利用するためのルール、技術移転先とそれを維持する機構の構築が必要と考える。

2. 2 研究開発マネジメントについて

事業目的を達成するための妥当な基本目標が提示されており、それを達成するための中間目標・最終目標が対象とする材料および技術項目ごとに具体的な数値目標も含めて明確に設定されている。

一方、27年度目標の「手法・技術・方法・指針の確立」と謳われている開発項目において、数値化・具体化された目標表現が少なく、その妥当性と達成度が把握し難いため、具体的なターゲットやマイルストーン、補足説明等を補足すべきである。

本事業は、非常に考え抜かれた計画となっている。ガラス基板でまず基礎をかため、その次に、フレキシブル基板でより実用に近い封止セルを作製して、応用上本質的に重要なデバイス寿命等の評価、実用化に不可欠な要素技術開発を、研究者を総動員して推進する体制になっている。

研究開発の実施体制は、委託、協議・指示、共同実施・技術連携、アドバイス支援について良く検討され、PDCAを効率良く回すことが出来る体制が構築されており、技術開発力・事業化能力・責任体制ともに十分に機能していると判断する。

一方、組合に入っていない企業に関しては国際競争に乗り遅れる懸念が感じられる。本事業で購入した装置自体は、国内に対してオープン性の高いものであるもので、事業終了後は広く開放されることが望ましい。

必要に応じて、参画する企業や共同研究を実施する大学や研究機関を追加あるいは削減するなどして、臨機応変に変革が可能な体制であることを希望する。

研究開発の進捗管理は、技術推進委員会等で外部有識者からの意見を真摯に受け入れて、対策実施まで積極的に展開されており、柔軟かつ適切に推進・管理されていると判断する。

知的財産に関する戦略の詳細は、今後の検討課題であるが、手順書の作製を含む大枠はよく考察されており、妥当である。

一方、知的財産に関して、オープンクローズ戦略をとることによって、有機太陽電池の、我が国の国際競争力が確保されるかについて、説得力のある説明ができていなかったと思う。今後、より明確なビジョン構築が必要と考える。

2. 3 研究開発成果について

基準素子として開発されている「バルクヘテロ接合素子」「ペロブスカイト素子」とともに、複数の素子構造にチャレンジし最適化が図られており、それら素子の劣化解析評価の成果として、劣化機構が解明されつつある。また、素子開発の基盤技術となる「寿命評価、解析技術、各種評価技術等」についても高水準と呼べる域に達している。これらの実績から、目標に対し十分な達成度が得られていると評価できる。またバルクヘテロ素子、ペロブスカイト素子、双方において、世界最高水準の効率が得られ、長期耐久性にも一定の目処がつつある。成果は中間目標をほぼ達成しており、遅れている部分には、加速措置が適切にとられている。

一方、世界的な研究機関との成果の比較が少ないため、現状の立ち位置が明確に伝わっていない。開発をさらに効果的に進め、知的財産や標準化の差異化をもって更なる優位性を確保するためにも、他機関の成果を精査し開発計画に反映させるべきである。

バリア膜などの周辺材料の評価、メカニズムも含めた素子劣化の検討が行われ、大学などとの連携も活用し、様々な測定技術を駆使しての解析が積極的に行われている。新しい評価技術への取り組みもなされており、このようなデータ・技術の蓄積は、信頼性のある標準素子作製、性能評価・寿命評価などの材料評価手法の確立という本事業の最終的な目標に到達するための重要な情報を与えている。今後、さらなる長寿命化や R2R での素子作製なども視野に入れて研究が計画されており、最終目標以上の展開が大いに期待できる。

一方、ペロブスカイトは、本質的に、無機半導体の性質を有し、有機半導体を用いたバルクヘテロ素子とは、将来的に、異なるアプローチとなることも予想されるため、将来の予測を含めた準備が必要である。バルクヘテロ素子は、実証研究が進んでおり、実際に上市し、社会に認知されることが、今後の展開には不可欠と考える。有機太陽電池は、将来の国家のエネルギー安全保証にも影響しうることを、考慮にいれておくべきと考える。

成果の普及に関しては、プロジェクトの性質上、現在までに論文等の対外発表は少ないと言わざるを得ない。むしろ、立ち上げた評価技術が広く利用されるようなシステムの構築が、成果の普及に大きく寄与すると考えられるが、まだ具体的な計画には至っていないようである。

もっとも重要なことは、効率的な素子評価技術の確立であり、その技術が広く利用されるプラットフォーム作りである。基礎研究の部分は大学の寄与が大きいため、今後対外発表は増えていくと思われるが、ブラックボックス化を理由に、論文執筆・学会発表を必要以上に制限しないことが望まれる。

知財に関しては、6件の出願を達成しており、今後も増えると予測される。国際標準化を意識し、知財や学会発表等を積極的に行い、技術発展による市場拡大による「皆での利益獲得」を目指している点も評価できる。

一方、本プロジェクトで取得する知的財産は評価手法に関するものが中心となると思われる。プロジェクトの実施過程における研究開発では素子に関する周辺技術などを含めて行なわれているが、周辺技術に関する知的財産も含む事もありうると思う。国際標準化に向け

て日本に優位な立場が保たれる規格化がなされることを期待する。

2. 4 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて

当該有機薄膜太陽電池の既存太陽電池との住み分けが良く考察され、市場ニーズのイメージが明確になりつつある。実用化に向けて、ユーザー企業からなるアドバイザー委員会を設けて、実試験も考えられており、高く評価できる。

市場投入計画はかなり緻密に考え抜かれている。しかし、どのような形で実用化されるかは、数十年前は固定電話として考えられていたテレビ電話が携帯の形で実現された例、スマートフォンが多く家電を陳腐化した例等から考えても、技術の進化、展開によって、思いがけない形になることが多い。実用化には、以上のことも想定し、イノベーションを狙うことも考えておくべきである。

本事業で開発された材料評価技術は、有機エレクトロニクス全般に適用できると予想され、有機薄膜太陽電池以外の分野への波及効果も考えられる。複数の国内トップクラスの材料メーカーが協力することによる技術的な交流・人材育成の効果は、言うまでもない。

一方、デバイスの実用化に向けて、素子寿命測定は重要な要素の一つと考える。測定時間の短縮に当たり加速寿命試験が可能となるような、環境負荷などの劣化評価試験の方法や評価基準を明確にする必要があるように感じる。特にペロブスカイト素子に於いては、プロジェクトの残された期間に於いて、実用化レベルに達する基盤の確立を望む。

また、海外の研究機関と定期的にシンポジウムを開催するなど、国内のみならず海外と連携することは国際標準化に向けて有利な点と考える。有機太陽電池の分野でトップレベルの評価基準を確立して、世界をリードする評価基盤技術となる事を期待する。

研究評価委員会

委員名簿（敬称略、五十音順）

職 位	氏 名	所 属、役 職
委員長	小林 直人	早稲田大学 研究戦略センター 副所長／教授
委員	浅野 浩志	一般財団法人電力中央研究所 社会経済研究所 副研究 参事
	安宅 龍明	国立研究開発法人産業技術総合研究所 イノベーション 推進本部 上席イノベーションコーディネータ
	稲葉 陽二	日本大学 法学部／大学院 法学研究科 教授
	亀山 秀雄	東京農工大学 名誉教授／シニア教授
	佐久間一郎	東京大学大学院 工学系研究科 附属医療福祉工学開発 評価研究センター センター長／教授
	佐藤 了平	大阪大学 産学連携本部 名誉教授／特任教授
	菅野 純夫	東京大学大学院新領域創成科学研究科 メディカル情報 生命専攻 教授
	丸山 正明	技術ジャーナリスト
	宮島 篤	東京大学 分子細胞生物学研究所 教授
	吉川 典彦	名古屋大学 大学院工学研究科 マイクロ・ナノシステム 工学専攻 教授

研究評価委員会コメント

第45回研究評価委員会（平成27年11月20日開催）に諮り、以下のコメントを評価報告書へ附記することで確定した。

- 有機太陽電池の、具体的な実用化のイメージをさらに明確にしていきたい。また、我が国の国際競争力強化のため適切な指標を持った国際標準化が必要である。

第1章 評価

この章では、分科会の総意である評価結果を枠内に掲載している。なお、枠の下の箇条書きは、評価委員の主な指摘事項を、参考として掲載したものである。

1. 総合評価

国際競争力を高めるという観点からは、非常に意味のある事業である。個別の企業が取り組むには、先行投資が大きすぎるので、組合型にして複数の企業を巻き込んで取り組むことは重要であり、NEDO として行うことに意義がある。

有機薄膜太陽電池が、太陽電池市場に新規参入し普及するためには、新規用途の創出や低コスト化が必要であり、それに必要な要素技術は、高効率化、フレキシブル化、Roll to Roll (R2R)化等である。本事業は、それらの基盤技術となる基準素子開発や解析評価技術開発、およびフレキシブル化・R2R 化技術等の要素技術開発が網羅され、材料メーカーとユーザーが一丸となって効率良く取組める体制が構築されている。また、それらの開発は、計画に対して順調に進捗していると判断され、今後の成果についても十分に期待できる状況である。

一方、有機エレクトロニクス分野では、有機 EL ディスプレイや有機 EL 照明が先陣を切って産業化を目指しているが、液晶ディスプレイや LED 照明等の先行する競合デバイスの性能やコストの優位性に対抗できず苦戦している。よって後発となる有機薄膜太陽電池にも、産業化の条件として競合デバイスに対抗する絶対的な優位性が必要となる。有機薄膜太陽電池に対しても評価技術自らが付加価値を高められる可能性について検討すべきである。その様な評価技術を確立することができれば、有機薄膜太陽電池の普及実現に対し最大の成果と成り得ると考えられる。

基準素子の更新作業には様々な阻害要因が存在する。例えば、第 3 者機関が更新作業を行うことを想定すると、その作業に相当する予算が必要となり現実的とは言えない。実現性・継続性を考慮すれば、利益を享受する当事者（材料メーカーとユーザー）自身が行う体制が望ましく、その類のアライアンス設立等も一案としてあげられる。成果の活用を真に促進して、有機薄膜太陽電池の産業化に寄与するためにも、より実用的な体制が検討・構築されることに期待する。また本プロジェクトの成果が確実に実用化される様なオープン・クローズ戦略が実現できる様な体制をつくり、得られた成果が確実に実行に移される事を期待する。

〈肯定的意見〉

- ・ ペロブスカイト型とバルクヘテロ型太陽電池を 2 本の柱として研究開発を行っている点は、それぞれの長所を生かすことにより選択肢を選ぶことができ、またそれらの特徴を比較しながら研究開発を行うことにより実用化への可能性を大きくできると考える。
- ・ 我が国のエレクトロニクス産業は、基幹産業でありながら近年極めて困難な状況に直面しており、その基盤となる国内材料メーカーの競争力を強化する必要がある。特に有機エレクトロニクス産業は、無機エレクトロニクスに比べ、基盤技術やインフラの発達が不十分なため産業化に時間がかかる傾向にあり、その発展を支える材料メーカーの競争力強化は、産業界全体の課題であると言える。本事業が推進する「材料の評価基盤技術開発」という分野は、民間企業（特に材料メーカー）単独での取組みが難しいため、産業界の連携を得るために NEDO の関与が必要であり、前述の社会的必要性という観点からも NEDO 事業として実施することは妥当である。有機薄膜太陽電池が、太陽電池市場

に新規参入し普及するためには、新規用途の創出や低コスト化が必要であり、それに必要な要素技術は、高効率化、フレキシブル化、R2R化等である。本事業は、それらの基盤技術となる基準素子開発や解析評価技術開発、およびフレキシブル化・R2R化技術等の要素技術開発が網羅され、材料メーカーとユーザーが一丸となって効率良く取組める体制が構築されている。また、それらの開発は、計画に対して順調に進捗していると判断され、今後の成果についても十分に期待できる状況である。

- 社会的な要求に基づき計画された事業で、適切な実施体制の下に順調に研究開発が進んでいる。前倒しで最終目標を既にクリアした項目もふくめて、すべての項目で中間目標が達成済みあるいは達成見込みであることは高く評価できる。方向性がはっきりして具体的な研究計画のもとで着実に研究が遂行され、今後の研究推進に不可欠なデータ・技術が蓄積されている。実用化を目指した用途開発などの検討も進んでおり、最終目標の到達と目的の達成も十分期待できる。また、本事業で得られている知見・技術は、広く有機エレクトロニクスの分野に応用することができ、大きな波及効果も期待できる。
- 本プロジェクトは、バルクヘテロ接合太陽電池とペロブスカイト太陽電池に焦点をあてた有機薄膜太陽電池材料の評価技術、長寿命化技術開発、素子の寿命予測技術、基礎物性の評価手法の開発を行っている。次世代の太陽光発電システムに要求される内容は、フィードインタリフに頼らない低価格・高効率太陽電池の開発が不可欠である。日本の主立った材料メーカーが組合を作り、低価格化が期待できる有機薄膜太陽電池の開発時間を短縮するための基盤技術と組織の構築を実現しつつある点は高く評価できる。また、進捗状況も順調であり、一部の開発項目は最終目標を達成している。
- 本事業の中心となっている企業グループ(CEREBBA)は、有機太陽電池の実用化、上市の強い意志を持ち、明確なビジョン、リーダーシップを持って計画をすすめている。協力している企業群は、有機太陽電池の周辺技術を網羅し、最先端評価技術等を有する大学が協力しており、オールジャパンといえる態勢となっている。2030年段階では、投じた研究開発費に対して、100倍に近い約750億円/年の市場創出、さらに、約330万トン/年のCO₂削減が期待でき、費用対効果は非常に効率が良い。本事業は、非常に考え抜かれた計画となっている。ガラス基板でまず基礎をかため、その次に、フレキシブル基板でより実用に近い封止セルを作製して、応用上本質的に重要なデバイス寿命等の評価、実用化に不可欠な要素技術開発を、研究者を総動員して推進する態勢になっている。開発目標は非常に明確で、数値的、客観的に評価できる。バルクヘテロ素子、ペロブスカイト素子、双方において、世界最高水準の効率が得られ、長期耐久性にも一定の目処がつつある。成果は中間目標をほぼ達成しており、必要な部分に強化措置がとられている。バルクヘテロ素子は、本質的に、軽く、フレキシブルで、R2R生産に適し、長期安定性も証明されつつある。カラフルでデザイン性に富み意匠性に優れることは、製品として非常に魅力的で、適切なマーケティングが行なわれれば、ブレイクする可能性を秘めている。既存技術のシリコン太陽電池と棲み分け可能な、性能、コスト面の優位性があることも、建設会社との協力によって壁面・窓等に設置したゼロエネルギービル等で、説得力ある形で実証されつつある。実用化・事業化を、戦略的に実行しているこ

とに強い印象を受けた。エネルギー安全保障の観点から、有機太陽電池を太陽電池の一翼として準備しておくことは、長期的に意味が大きい。生命と同じ炭素(C)から構成される有機半導体は、科学・技術のすそ野が非常に広く、21世紀の新半導体として、20世紀の無機半導体に匹敵する発展を遂げると予想できる。この分野で世界的リーダーシップをとることは、技術的・経済的・社会的波及効果が大きく、我が国の国際競争力に大きく貢献する。

- ・ 計画的に評価に必要な装置群が導入され、効率良く利用できるように工夫されていること、組合企業とアドバイザー企業の間での情報交換も非常に効率的であることなど、素晴らしいプロジェクトである。複数の特性評価を一つの装置で行えるような最新式の装置の開発も行われており、また前半期の目標である基準素子の作製は順調に行われている。

〈改善すべき点〉

- ・ 素子作製などの周辺技術は他の先行するデバイスで採用されている技術を参考にしながら積極的に取り入れる。例えば封止技術などではより厳しい条件を必要とする他の先行する技術を参考にし、効率良く開発することが可能となる部分も出てくると思われる。
- ・ 有機エレクトロニクス分野では、有機 EL ディスプレイや有機 EL 照明が先陣を切って産業化を目指しているが、液晶ディスプレイや LED 照明等の先行する競合デバイスの性能やコストの優位性に対抗できず苦戦している。よって後発となる有機薄膜太陽電池にも、産業化の条件として競合デバイスに対抗する絶対的な優位性が必要となる。本事業の様な「評価基盤技術開発」においてデバイスの優位性を導き出す一例として、有機 EL 照明の様な発光デバイスでは、その光の質を評価して付加価値を高める「感性評価技術開発」が挙げられる。同様な観点で、有機薄膜太陽電池に対しても評価技術自らが付加価値を高められる可能性について検討すべきである。その様な評価技術を確立することができれば、有機薄膜太陽電池の普及実現に対し最大の成果と成り得ると考えられる。
- ・ 中間評価段階で、改善すべき点は見当たらない。今後も順調に成果が上がると期待できる。
- ・ バルクヘテロ接合太陽電池とペロブスカイト太陽電池の基準素子の開発において、屋外使用では酸素と水蒸気の封止材の開発を含めた封止技術の更なる研究が重要となる。また、紫外線等の耐光性の向上、毎日の昇温・降温を含めた外部温度条件にも対応する必要がある。さらに効果的な封止材技術等の改善が期待される。
- ・ (1)事業終了後、企業群の協力、健全な競争を維持し、有機太陽電池市場をどのように立ち上げていくか、より具体的な計画を、事業の進展に応じて策定し、かつ、実行することが必要である。(2)有機太陽電池において、我が国の国際競争力が確保されるかについて、より明確なビジョン構築が必要である。(3)ペロブスカイト素子において、他国にまねのできない技術をどのように開発し、優位性を得るか、緻密に考える必要がある。(4)実用化は、人知の予測を越えて思いがけない形になることも多く、その意味でのイノ

バージョンも考えておくべきである。

- 有機太陽電池の低コストの算出根拠があまり明確ではなかったように思われる。オープンクローズ戦略は、言葉の響きは良いが、コンセプトとしてわかりにくいところがあるので、理解を得るためにはもう少し説明に工夫が必要ではないか。またノウハウのブラックボックス化に関しては、ブラックボックス化すべきことと、オープンにできることが明確ではなかったため、切り分ける必要があると感じた。とくに、基礎研究に近いところは、大学での研究に依るところが大きいので、大学で行われた研究の結果はきちんと論文・学会で発表できるように配慮していただきたい。

〈今後に対する提言〉

- 本プロジェクトの成果が確実に実用化される様なオープンクローズ戦略が実現できる様な体制をつくり、得られた成果が実行に移される事を期待する。
- 本事業では、材料メーカーとユーザーの双方向で活用できる「共通のものさし」の構築に主眼が置かれている。ものさしとなる基準素子には、技術の進歩に対応するための更新作業が必要であり、本事業の後半には更新を視野に入れた体制の検討・構築が計画されている。以下はその活動への提言であるが、基準素子の更新作業には様々な阻害要因が存在する。例えば、第3者機関が更新作業を行うことを想定すると、その作業に相当する予算が必要となり現実的とは言えない。実現性・継続性を考慮すれば、利益を享受する当事者（材料メーカーとユーザー）自身が行う体制が望ましく、その類のアライアンス設立等も一案としてあげられる。成果の活用を真に促進して、有機薄膜太陽電池の産業化に寄与するためにも、より実用的な体制が検討・構築されることに期待する。
- 今後も順調に研究が進み、「有機素子＝安定性が悪い」という常識を覆すような成果が得られることを期待している。
- 今後、有機薄膜太陽電池の作製コストを抑えるための作成方法、作製装置の検討が必要と考えられる。初期投資となる装置コストの低減が一つのキーポイントなり、真空系を使用しない装置の総合的な検討が必要と考える。研究進捗状況が順調と考えられるので、「製造装置の低価格化」、「屋外での性能評価」、「モジュールを目指した大面積化」に関する検討を前倒して今後検討されることを提言する。
- (1)何故、液晶や有機 EL で、国際競争力を確保できなかったのか、分析を詳細に行ない、経済環境が悪かった等のいいわけではなく、失敗の本質を真摯に分析し、失敗を繰り返さないことが必須と考える。過去の事例を真剣に分析し、それに学ぶことが重要と考える。(2)ペロブスカイトは、本質的に、無機半導体の性質を有し、有機半導体バルクヘテロ素子とは、異なる展開となる予測も含む準備が必要である。(3)バルクヘテロ素子は、実証研究が進んでおり、実際に上市し、社会に認知されることが、今後の展開には不可欠である。(4)有機太陽電池は、将来の国家のエネルギー安全保証にも影響しうることを、考慮にいれるべきである。(5)本事業後にどのように進めるのか、NEDO、企業連合において、真摯に検討してほしい。また、中心となる企業が、長期的な視野に基づいて実用化を着実に進めることも、強く希望する。

- 今後実用化に即した基準素子を開発していく上で、個別に発散しないように工夫が必要であると感じた。プロジェクト終了後に、引き続きこれらの評価システムが、広く開放され、必要な企業・大学等に効率良く利用されるようなプラットフォーム作りを十分に検討していただきたい。

2. 各論

2. 1 事業の位置付け・必要性について

本事業は、今後の需要が期待できる有機薄膜太陽電池の評価基盤技術の開発を目的としている。特に、従来の無機系の太陽電池と比較した際の特長、およびその特長を生かした市場・用途などがコストとの関係も含めて適切に検討されており、本事業の有用性が説得力をもって示されている。この分野は、とりわけ材料という意味で日本がリードしているところではあるが、現在、国外でも積極的に研究開発が進んでいる分野であり、今のタイミングで、その優位性を確立すべくこのような事業が起こされることは、非常に意義深い。

一方、事業終了後、企業群の協力、健全な競争を維持し、有機太陽電池市場をどのように立ち上げていくか、より具体的な計画を、事業の進展に応じて策定し、かつ、実行することが必要である。

国内産業の成長を支えていくエネルギー分野の中で重要な位置付けにある再生可能エネルギーを担う環境発電の分野において、環境保護性の高い有機薄膜太陽電池は、今後益々需要が拡大していくと予想される。従って、その材料評価基盤技術開発を目的とする本事業は、その社会的必要性と、投資金額からもたらされる産業界全体への波及効果に鑑みて、NEDO事業として実施することは妥当である。

一方、曖昧さが残る点は、組合企業だけでなく多くの日本企業が基盤技術を習得でき、基準セルにより自社技術（材料）を利用して成果を挙げる環境になっているかどうかが明確でない。検討されるべき点は、本プロジェクト終了後の装置移転先も含めた技術移転先が明確でない点である。中間評価後は、多くの日本企業と大学が本プロジェクトの成果を有効利用できるためのルール、技術移転先とそれを維持する機構の構築が必要と考える。

〈肯定的意見〉

- 日本のエネルギー戦略の一つとして、再生可能エネルギーは重要な位置を占めている。その中でも太陽電池は身近なエネルギー源であり、本プロジェクトはNEDOが先導する事業としてタイムリーなプロジェクトであると考えられる。有機太陽電池で発電できるエネルギー量は例え小さなものであっても、身近なエネルギー源として使いやすいものを開発することにより有用性は大きくなると考える。
- 国内産業の成長を支えていくエネルギー分野の中で重要な位置付けにある再生可能エネルギーを担う環境発電の分野において、環境保護性の高い有機薄膜太陽電池は、今後益々需要が拡大していくと予想される。従って、その材料評価基盤技術開発を目的とする本事業は、その社会的必要性と、投資金額からもたらされる産業界全体への波及効果に鑑みて、NEDO事業として実施することは妥当である。
- 本事業は、今後の需要が期待できる有機薄膜太陽電池の評価基盤技術の開発を目的としている。特に、従来の無機系の太陽電池と比較した際の特長、およびその特長を生かした市場・用途などがコストとの関係も含めて適切に検討されており、本事業の有用性が説得力をもって示されている。この分野は、とりわけ材料という意味で日本がリードしているところではあるが、現在、国外でも積極的に研究開発が進んでいる分野であり、

今のタイミングで、その優位性を確立すべくこのような事業が起こされることは、非常に意義深い。また、複数の材料メーカーが協力して、技術基盤としての「共通の物差し」を作るという本事業を推進する必要がある、各企業で成果をシェアすることが重要で、**NEDO** 事業として推進されることが妥当であると理解できる。これまでのところ、中間目標に照らし合わせて、十分な成果が上がっていると判断でき、開発費に対する効果も期待に見合うものと考えられる。

- バルクヘテロ接合有機太陽電池から開始されたプロジェクトであるが、ペロブスカイト太陽電池を初年度の終盤に組み入れることにより時宜を得たプロジェクトとなっている。特殊用途を狙うバルクヘテロ接合有機太陽電池、電力用太陽光発電への低価格素子として利用の可能性を探るペロブスカイト太陽電池が位置付けられており、**NEDO** プロジェクトとして日本の太陽光発電事業を援護する観点から高い価値があると認められる。現状は、太陽光発電に関する日本企業の国際競争力の低下、市場の多くを占める結晶シリコン太陽電池の低価格化の限界が見えてきた状況であると推察される。フィードインタリフによる政策的な援助も限界があり、薄膜化によるフィードインタリフに頼らない低価格太陽電池の開発と事業化が必須である。高効率を維持して「30年以上の長寿命を達成する」か、「圧倒的な低価格を実現する」かが7円/kWの目標を達成するための重要なポイントとなる。また、バルクヘテロ接合有機太陽電池では、電力用システム以外の太陽電池の特殊用途市場を狙うために、事業化するための付加価値が必要不可欠となる。本プロジェクトは、特殊用途を狙うバルクヘテロ接合有機太陽電池と電力用太陽光発電への応用の可能性を探るペロブスカイト太陽電池に焦点をあて、日本企業の自社技術を効率よく太陽電池素子開発に利用するための基盤となる「基準セルの開発」を行っている点が評価できる。各企業が最初から太陽電池の研究開発を行う必要が無く、人件費の節約、開発スピードの向上が可能となる点は、公共性が高く、**NEDO** の関与が必要とされる事業であると高く評価できる。また、年間3億円程度の開発費は上記の日本の技術競争力を維持し、低価格薄膜太陽電池技術の実現のために妥当と考える。
- 有機半導体を用いた有機 **EL** デバイスは、25年の長きに渡って日本企業が中心となって技術開発が行なわれてきたが、実際の製品化、市場投入の段階で、国際競争に打ち勝つことのできない状況になっている。次の有機半導体の応用である、有機太陽電池は、国家の将来のエネルギーの一翼を担う可能性がある技術であり、エネルギー安全保障からも重要である。また、日本の技術がリードしている部分も多く、オールジャパンで各企業の「共通のものさし」を早急に確立し、中心を担う企業とバリア技術などの周辺を担う企業群が結集できる環境を整え、国際競争に打ち勝つべきである。炭素（C）を用いた材料である有機半導体は、生命の根幹を成す材料群であるために、それを支える化学、物理、生物分野の人材蓄積、裾野が非常に広大で、今後長期間にわたりすたれることなく、利用され続けていくと、基礎学問的にも断言できる。そのため、この分野をリードし続けることによって、長期間にわたって、国際競争力を維持できる可能性がある。有機太陽電池のような新しいタイプの太陽電池は、長期安定性、コストの面で未知な部分が多く、単独企業で開発と市場開拓ができる段階になく、マーケティングを緻密に行な

い、ニーズを発掘していかなければならない段階である。そのため民間活動だけでは不十分で、NEDO の関与によって、企業群が実用化に邁進できる環境を整えることが必要である。また、2030 年段階では、投じた研究開発費に対して、100 倍に近い約 750 億円／年の市場創出、さらに、約 330 万トン／年の CO₂ 削減が期待でき、費用対効果は非常に効率が良い。以上のことから、この「有機薄膜太陽電池材料の評価基盤技術開発」事業の目的は妥当であり、NEDO の行うべき事業と考える。

- ・ 国際競争力を高めるという観点からは、非常に意味のある事業である。個別の企業が取り組むには、先行投資が大きすぎるので、組合型にして複数の企業を巻き込んで取り組むことは重要であり、NEDO として行うことに意義があると感じた。対研究開発費用効果も十分である。

〈改善すべき点〉

- ・ 有機太陽電池は現状ではシリコン系の太陽電池などに比べ効率が低いなどの劣る点もあるが、使い勝手の良さなどその特徴を売り物にできるような工夫を行い、利点を生かせるようにする事により弱点をカバーできると思われる。
- ・ 本事業の成果として、材料メーカーとそのユーザーとの間に「共通のものさし」が創生され、材料評価摺合せ期間の短縮による材料開発の短期化が図れることは、今後の産業化に対し大変有意義である。しかし、組合員企業や市場には様々な立ち位置（例えば、材料専業、デバイス専業、材料・デバイス兼業）のメーカーが存在するため、「共通のものさし」が市場全般に活用され、有機薄膜太陽電池産業界の発展に寄与するためには、デファクトスタンダード化させることが得策と考えられる。この点について、具体的な協議がなされ推進されることに期待する。
- ・ 曖昧さが残る点は、組合企業だけでなく多くの日本企業が基盤技術を習得でき、基準セルにより自社技術（材料）を利用して成果を上げる環境になっているか？検討されるべき点は、本プロジェクト終了後の装置移転先も含めた技術移転先が明確でない点である。中間評価後は、多くの日本企業と大学が本プロジェクトの成果を有効利用できるためのルール、技術移転先とそれを維持する機構の構築が必要と考える。
- ・ 本事業計画は、非常に緻密に練り上げられており、事業は計画通り、または、計画を上回る速度で実行されている。ただ、事業終了後、企業群の協力、健全な競争を維持し、デスバレーを乗り越え、現在未知数の、有機太陽電池市場をどのように立ち上げていくか、より具体的な計画を、事業の進展に応じて策定し、かつ、実行することが必要である。

2. 2 研究開発マネジメントについて

事業目的を達成するための妥当な基本目標が提示されており、それを達成するための中間目標・最終目標が対象とする材料および技術項目ごとに具体的な数値目標も含めて明確に設定されている。

一方、27年度目標の「手法・技術・方法・指針の確立」と謳われている開発項目において、数値化・具体化された目標表現が少なく、その妥当性と達成度が把握し難いため、具体的なターゲットやマイルストーン、補足説明等を補足すべきである。

本事業は、非常に考え抜かれた計画となっている。ガラス基板でまず基礎をかため、その次に、フレキシブル基板でより実用に近い封止セルを作製して、応用上本質的に重要なデバイス寿命等の評価、実用化に不可欠な要素技術開発を、研究者を総動員して推進する体制になっている。

研究開発の実施体制は、委託、協議・指示、共同実施・技術連携、アドバイス支援について良く検討され、PDCAを効率良く回すことが出来る体制が構築されており、技術開発力・事業化能力・責任体制ともに十分に機能していると判断する。

一方、組合に入っていない企業に関しては国際競争に乗り遅れる懸念が感じられる。本事業で購入した装置自体は、国内に対してオープン性の高いものであるもので、事業終了後は広く開放されることが望ましい。

必要に応じて、参画する企業や共同研究を実施する大学や研究機関を追加あるいは削減するなどして、臨機応変に変革が可能な体制であることを希望する。

研究開発の進捗管理は、技術推進委員会等で外部有識者からの意見を真摯に受け入れて、対策実施まで積極的に展開されており、柔軟かつ適切に推進・管理されていると判断する。

知的財産に関する戦略の詳細は、今後の検討課題であるが、手順書の作製を含む大枠はよく考察されており、妥当である。

一方、知的財産に関して、オープンクローズ戦略をとることによって、有機太陽電池の、我が国の国際競争力が確保されるかについて、説得力のある説明ができていなかったと思う。今後、より明確なビジョン構築が必要と考える。

〈肯定的意見〉

- ・有機デバイスに対する日本の研究開発のレベルは高く、世界をリードするトップレベルの水準を設定して研究開発を行うことが可能と考える。CEREBAが中心となる、参画する企業を取りまとめて研究開発を行うことは単独の企業では不可能な開発も連携を保つ事により実現できる体制が整えられている。共通の物差しとなる材料評価基盤が構築されることにより材料メーカーとそのユーザーが共通の物差しでデバイスを開発することが可能となり、開発の効率は飛躍的に向上するものと考え。また、有機デバイスの特徴であるフレキ基板素子の評価基盤が確立される事により、新しいユーザーの開拓が可能になるものと考え。
- ・ガラスおよびフレキシブル基板上の各基準素子の中間目標は、他機関と比較して総合的に優位な水準にあり妥当である。有機ELで先行するNEDOプロジェクト成果が有効活用

されており、シナジーによる開発のスピードアップが期待できる。また、後発のペロブスカイト素子開発は、短期間でありながら着実に成果を上げており評価できる。研究開発計画は、適切な要素技術と項目が網羅されており、項目同士の関係や、開発順序、および開発期間の設定も適切に設定されており妥当である。研究開発の実施体制は、委託、協議・指示、共同実施・技術連携、アドバイス支援について良く検討され、PDCA を効率良く回すことが出来る体制が構築されており、技術開発力・事業化能力・責任体制ともに十分に機能していると判断する。研究開発の進捗管理は、技術推進委員会等で外部有識者からの意見を真摯に受け入れて、対策実施まで積極的に展開されており、柔軟かつ適切に推進・管理されていると判断する。知的財産に関する戦略は、その種別により帰属先が、CEREB A と材料メーカーに対し明確に区分されており、知的財産の保護と出願意欲の向上を図る上で適切である。

- ・事業目的を達成するための妥当な基本目標が提示されており、それを達成するための中間目標・最終目標が対象とする材料および技術項目ごとに具体的な数値目標も含めて明確に設定されている。基準素子の作製とその技術の構築のための素子の安定性の検討を含む研究開発の推進戦略、および時系列に沿った個々の計画も実現可能な範囲で具体的であり、適切と判断できる。企業と国研を含めたメンバー構成は適切かつ強力で、よく機能している。実際に、状況の変化に応じて、ペロブスカイト型太陽電池に注力し、計画を前倒し・強化するなど、柔軟かつ機動性を持って研究開発を推進しており、リーダー・サブリーダーのリーダーシップのもとで適切な対応ができています。また、実用化を見据えてユーザー企業をアドバイザー委員会として組織したことは、高く評価できる。知的財産に関する戦略の詳細は、今後の検討課題であるが、手順書の作製を含む大枠はよく考察されており、妥当である。
- ・研究開発計画に関しては、バルクヘテロ接合太陽電池とペロブスカイト太陽電池のそれぞれにおいて、水蒸気や酸素を遮断できる「ガラス基板型」と有機材料を用いた「フレキシブル基板型の基準素子」の開発を行っている。特にフレキシブル基板型の基準素子では、酸素および水蒸気バリア膜の開発が必要不可欠となる。その観点からバリア性能評価技術開発も研究計画に組み入れられており、重要な研究内容であると評価する。また、有機系材料の問題点として指摘されている劣化現象に関しても加速寿命評価手法の開発が行われている。この様に有機系薄膜太陽電池において早急に解明されるべき課題が含まれており、必要な要素技術を網羅した適切な研究計画と考えられる。CEREB A の組合企業である 6 社と 1 国立研究開発法人、および共同実施先の 4 大学と 1 国立研究法人は、技術力及び事業化能力を有する実施者と判断できる。実施は正・副プロジェクトリーダーからの指揮命令系統及び責任体制が構築されており、かつ機能していると判断した。知財に関してはオープンクローズ戦略を明確にしている点が評価できる。
- ・本事業の中心となっている企業は、有機太陽電池の実用化、上市の強い意志を持ち、有機太陽電池を市場にひろめるための、考え抜かれた明確なヴィジョンを持って計画をすすめている。協力している企業群は、有機太陽電池の周辺技術を網羅し、有機太陽電池の最先端作製、評価技術等を有する大学が協力しており、オールジャパンといえる態勢となって

いる。本事業は、非常に考え抜かれた計画となっている。ガラス基板でまず基礎をかため、その次に、フレキシブル基板でより実用に近い封止セルを作製して、応用上本質的に重要なデバイス寿命等の評価、実用化に不可欠な要素技術開発を、研究者を総動員して推進する態勢になっている。開発目標は非常に明確で、数値的、客観的に評価できる。CEREBA（有機太陽電池 Gr、組合 6 社）が効果的なリーダーシップをとり、これまでも、成果を出してきており、計画の強化が必要な部分を抽出し、めりはりをつけて推進している。バルクヘテロ型はこれまでの研究が長く、着実な計画となっているが、ペロブスカイト型は、この 2-3 年に急速に発展した新技術であるため、より基礎物性の解明に重点が置かれており、適切な判断と考える。ユーザーとの委員会で、実使用評価を実行し、具体的な新市場の創出を目指している。以上のことから、研究開発は適切にマネジメントされていると考える。

- ・研究開発計画・実施体制はいずれも妥当であると感じた。進捗管理・知的財産に関する戦略も具体性があり、妥当である。

〈改善すべき点〉

- ・太陽電池の研究開発では、シリコン系などの無機半導体による太陽電池が先行しているのので、他の太陽電池の技術動向に常に目を向けた研究開発を行い、社会で受け入れられる技術となる事を常に配慮する必要性を感じる。
- ・27 年度目標の「手法・技術・方法・指針の確立」と謳われている開発項目において、数値化・具体化された目標表現が少なく、その妥当性と達成度が把握し難いため、具体的なターゲットやマイルストーン、補足説明等を補足すべきである。
- ・研究開発の実施体制として、「成果の実用化・事業化の戦略に基づき幅広い分野からの実用化・事業化のユーザーが関与する体制を構築」しているかどうかの詳細は、現段階では明確になっていない状態である。さらに多くの日本企業や大学が本プロジェクトの成果を利用可能とする必要がある。これらの内容は、改善されるべき内容と考える。
- ・知的財産に関して、オープンクローズ戦略をとることの説明がなされたが、そのことによって、有機太陽電池の、我が国の国際競争力が確保されるかについて、説得力のある説明ができていなかったと思う。今後、より明確なビジョン構築が必要と考える。
- ・現在開発中なので仕方がないのかもしれないが、将来的な市場動向などは、あまり、具体性はないように感じられた。すなわち、こんなこともできる、あんなこともできる、とする一方、本当に現実的に目指していること、実現予測にあまり具体性がなく、曖昧であるように感じられた。
- ・組合に入っていない企業に関しては国際競争に乗り遅れる懸念が感じられる。税金で購入した装置であり、装置自体はオープン性の高いものであるなので、事業終了後は広く開放されることが望ましい。

〈今後に対する提言〉

- ・必要に応じて、参画する企業や共同研究を実施する大学や研究機関を追加あるいは削減す

るなどして、臨機応変に変革が可能な体制であることを希望する。

- 本事業の成果となる「材料評価基盤技術」が活用されて、材料メーカーの競争力が強化され、早期に市場拡大を促進し得るためには、組合企業以外の国内ユーザーに対しても、本事業成果が導入されることが有効である。しかし、組合企業以外のユーザーには、情報不足という導入障壁が存在する。不足する情報は特に「クローズ×クローズ領域のプロセスノウハウ」に有り、これを何らかの形で開示することができれば、国内においてデファクトスタンダード化に匹敵する効果が得られることになると推察する。その様な実用化策が、事業の後半において検討・構築されることに期待する。
- 知的財産に関する戦略に関する検討は、中間評価の段階としては十分であるが、今後、より明確に議論されることが求められる。また、評価技術の開発の効率化という観点から、計測器メーカーなどの参加も具体的に検討されたい。
- バルクヘテロ構造基準セルの最終目標となる変換効率が 10%、ペロブスカイト構造基準セルが 10~15%と記載されている。コストと変換効率とのバランスで事業化の判断がされると考えられるが、実際の無機系太陽電池のモジュール変換効率は 11%から 13%になってきている。ペロブスカイト構造基準セルは比較的新しい材料であることを考慮して、目標変換効率は 10~15%と設定されているので適切と考える。バルクヘテロ構造セルは特殊用途による付加価値を加味して 10%の比較的低い最終目標となっていると推測できる。今後は、事業化が可能な特殊用途の付加価値とその際に必要な変換効率を明確にする必要があり、今後の検討が必要と考える。また、モジュールサイズの研究も開始される必要があることを提言する。
- 本事業は、有機太陽電池の市場開拓に、必要不可欠である。しかし、有機 EL の例もあり、それだけでは、国際競争力を確保するには十分ではない。国際競争は、経済的側面が強く予測しにくい面があるが、何故、液晶や有機 EL で、国際競争力を確保できなかったのか、分析を詳細に行ない、経済環境が悪かった等のいいわけではなく、失敗の本質を真摯に分析し、失敗を繰り返さないことが必須と考える。過去の事例を真剣に分析し、それに学ぶことが重要と考える
- プロジェクトとしては、より綿密な市場調査と、太陽電池そのものの性能向上を踏まえながら、ターゲットを絞って基準素子の開発を行うことが必要ではないか。

2. 3 研究開発成果について

基準素子として開発されている「バルクヘテロ接合素子」「ペロブスカイト素子」とともに、複数の素子構造にチャレンジし最適化が図られており、それら素子の劣化解析評価の成果として、劣化機構が解明されつつある。また、素子開発の基盤技術となる「寿命評価、解析技術、各種評価技術等」についても高水準と呼べる域に達している。これらの実績から、目標に対し十分な達成度が得られていると評価できる。またバルクヘテロ素子、ペロブスカイト素子、双方において、世界最高水準の効率が得られ、長期耐久性にも一定の目処がつつある。成果は中間目標をほぼ達成しており、遅れている部分には、加速措置が適切にとられている。

一方、世界的な研究機関との成果の比較が少ないため、現状の立ち位置が明確に伝わってこない。開発をさらに効果的に進め、知的財産や標準化の差異化をもって更なる優位性を確保するためにも、他機関の成果を精査し開発計画に反映させるべきである。

バリア膜などの周辺材料の評価、メカニズムも含めた素子劣化の検討が行われ、大学などとの連携も活用し、様々な測定技術を駆使しての解析が積極的に行われている。新しい評価技術への取り組みもなされており、このようなデータ・技術の蓄積は、信頼性のある標準素子作製、性能評価・寿命評価などの材料評価手法の確立という本事業の最終的な目標に到達するための重要な情報を与えている。今後、さらなる長寿命化や R2R での素子作製なども視野に入れて研究が計画されており、最終目標以上の展開が大いに期待できる。

一方、ペロブスカイトは、本質的に、無機半導体の性質を有し、有機半導体を用いたバルクヘテロ素子とは、将来的に、異なるアプローチとなることも予想されるため、将来の予測を含めた準備が必要である。バルクヘテロ素子は、実証研究が進んでおり、実際に上市し、社会に認知されることが、今後の展開には不可欠と考える。有機太陽電池は、将来の国家のエネルギー安全保証にも影響しうることを、考慮にいれておくべきと考える。

成果の普及に関しては、プロジェクトの性質上、現在までに論文等の対外発表は少ないと言わざるを得ない。むしろ、立ち上げた評価技術が広く利用されるようなシステムの構築が、成果の普及に大きく寄与すると考えられるが、まだ具体的な計画には至っていないようである。

もっとも重要なことは、効率的な素子評価技術の確立であり、その技術が広く利用されるプラットフォーム作りである。基礎研究の部分は大学の寄与が大きいため、今後対外発表は増えていくと思われるが、ブラックボックス化を理由に、論文執筆・学会発表を必要以上に制限しないことが望まれる。

知財に関しては、6件の出願を達成しており、今後も増えると予測される。国際標準化を意識し、知財や学会発表等を積極的に行い、技術発展による市場拡大による「皆での利益獲得」を目指している点も評価できる。

一方、本プロジェクトで取得する知的財産は評価手法に関するものが中心となると思われる。プロジェクトの実施過程における研究開発では素子に関する周辺技術などを含めて行なわれているが、周辺技術に関する知的財産も含む事もありうると考える。国際標準化に向けて日本に優位な立場が保たれる規格化がなされることを期待する。

〈肯定的意見〉

- ・バルクヘテロ素子に於いてはロールツーロールに対応できる評価基準に達しており、ペロブスカイト素子へ応用することは比較的短時間に可能と期待される。先行する有機デバイスの評価手法で適用できることは積極的に取り入れることにより目標達成が可能となると考える。
- ・基準素子として開発されている「バルクヘテロ接合素子」「ペロブスカイト素子」とともに、複数の素子構造にチャレンジされ最適化が図られており、それら素子の劣化解析評価の成果として、劣化機構が解明されつつある。また、素子開発の基盤技術となる「寿命評価、解析技術、各種評価技術等」についても高水準と呼べる域に達している。これらの実績から、目標に対し十分な達成度が得られていると評価できる。また、成果のドキュメント化・標準化が推進されており、成果の活用性向上にも十分に期待できる。実用化・事業化戦略においては、アドバイザー委員会を活用したユーザー視点の意見・情報収集や、オープンローズ戦略を用いた知財・標準化マネジメントが実践されており評価できる。
- ・本事業でこれまでに得られた成果から、項目ごとの中間目標を達成済みあるいは達成見込みである。ペロブスカイト型太陽電池でかなり安定な基準素子作製が行われているほか、バルクヘテロ接合型薄膜太陽電池の基準素子作製に関しては、すでに目標以上の成果が上がっている。また、フレキシブル基板での基準素子作製も試みられ、既に今後の研究の見通しが得られている。これらの成果は、現在の国際的な研究開発の中でトップレベルにあると考えられ、高く評価できる。その中で、バリア膜などの周辺材料の評価、メカニズムも含めた素子劣化の検討が行われ、大学などとの連携も活用し、様々な測定技術を駆使しての解析が積極的に行われている。新しい評価技術への取り組みもなされており、このようなデータ・技術の蓄積は、信頼性のある標準素子作製、性能評価・寿命評価などの材料評価手法の確立という本事業の最終的な目標に到達するための重要な情報を与えている。今後、さらなる長寿命化や R2R での素子作製なども視野に入れて研究が計画されており、最終目標以上の展開が大いに期待できる。論文発表はまだないが、特許出願、学会発表も適切に行われている。国際標準化も視野に入れて検討されており、今後期待できる。
- ・ガラス基板基準セルおよびフレキシブル基板基準セルの研究内容は全て中間目標を達成している。また、バルクヘテロ構造のガラス基板基準セルでは 10%を達成し、フレキシブル基板のバルクヘテロ構造の基準素子でも 7.1%を得ている。これらの値は最終目標の効率に達しているので目標達成の進捗に遅れがなく、研究開発の進捗管理も妥当であると判断した。本プロジェクトは前倒して成果が得られている。また、全体の最終目標も達成できる見込みがある。太陽電池製造関連および評価関連においては、基盤となる装置と先進的で新しい成果が期待できる装置が揃えられている。特に HOMO、LUMO、仕事関数、XPS が同一環境下で測定可能な先進的な装置を導入し、研究開発に有効利用できるまでになっている。世界に先駆けた成果が期待できる環境となっているので、予算を有効に使用していると判断した。さらに、ペロブスカイト構造セルに関して、酸素と水蒸気の遮断により劣化を抑えることができる貴重な成果を得ている。材料自体の劣化ではない可能性

を示唆する結果を得ていることは高く評価でき、開発を継続する価値があることを明確にした点が高く評価できる。知財に関しては、6件の出願を達成しており、今後も増えると予測される。国際標準化を意識し、知財や学会発表等を積極的に行い、技術発展による市場拡大による「皆での利益獲得」を目指している点も評価できる。

- バルクヘテロ素子、ペロブスカイト素子、双方において、世界最高水準の効率が得られ、長期耐久性にも一定の目処がつきつつある。成果は中間目標をほぼ達成しており、遅れている部分には、加速措置が適切にとられている。特に、バルクヘテロ素子においては、R2Rによる作製、実証試験が着実に行なわれており、現在の、シリコン系無機太陽電池と棲み分けが可能なことを示す結果も得られつつあり、競合技術と比較して優位性がかなりある。建設会社との協力により、壁面、窓等に設置し、ゼロエネルギービルが可能なことを実証していることは、社会へのアピールも大きく、非常に評価できる。このように、成果を普及する取り組みを実用化・事業化の戦略に沿って、着実に実行していることに強い印象を受けた。
- 装置の導入、基準素子の作製など、順調にすすんでおり中間目標はほぼ達成されている。国際標準の導入も具体的に検討されており、評価できる。知的財産権の出願等も増える傾向にある。

〈改善すべき点〉

- 大学等の共同実施先の研究成果は基礎的な研究に軸足が置かれていると思われるが、本プロジェクトでどのように生かすかを十分に考える必要がある。数か所に分かれた研究機関で行われた共同実施先での成果を有機的に結合して本プロジェクトで活用することを期待する。
- 世界的な研究機関の成果との比較が少ないため、現状の立ち位置が明確に伝わってこない。開発をさらに効果的に進め、知的財産や標準化の差異化をもって更なる優位性を確保するためにも、他機関の成果を精査し開発計画に反映させるべきである。
- 初期劣化に関しては、十分な解析と防止策が行われていないと言える。接合界面等におけるトラップ準位に関連している可能性が示唆されている段階である。30%程度におよぶ初期劣化が解決されなければペロブスカイトの太陽電池素子化の価値が大きく低下することになる。この意味でも初期劣化に注力する必要があると考える。
- ペロブスカイト素子は、世界的に研究者の集中が起こっており、進歩が激しく、今後、オリジナルで、他国にまねのできない技術をどのように開発し、優位性を得るか、緻密に考える必要がある。本質的メカニズム解明による、ブレイクスルーが必要と考える。毒性のある金属(Pb)は、除去することが普及に不可欠と考える。
- 成果の普及に関しては、プロジェクトの性質上、現在までに論文等の対外発表は少ないと言わざるを得ない。むしろ、立ち上げた評価技術が広く利用されるようなシステムの構築が、成果の普及に大きく寄与すると考えられるが、まだ具体的な計画には至っていないようである。

〈今後に対する提言〉

- 本プロジェクトで取得する知的財産は評価手法に関するものが中心となると思われるが、プロジェクトの実施過程における研究開発では素子に関する周辺技術などを含めて行なわれている。周辺技術に関する知的財産も含む事もありうると考える。国際標準化に向けて日本に優位な立場が保たれる規格化がなされることを期待する。劣化機構の解明は重要な要素の一つであるが、要因の解明など踏み込んだ基礎的な検討は共同実施先も含めて行うことにより、この分野の研究開発の発展に大きく貢献するものと考ええる。
- 最終目標の達成を確実にするために、例えば、ペロブスカイト素子の信頼性を環境試験の結果のみならず、良品解析や内部要因（プロセス・材料）解析、およびそれらの検証実験まで踏み込む、原理面からのアプローチを重視し、さらなる高安定性・高信頼性の確立を目指されることに期待する。
- 特にペロブスカイト型太陽電池は、まだ発展途上にあり、新しい材料の開発がこの事業期間中も続くものと予想される。これらを取り入れた基準素子の作製も引き続き努力して欲しい。まだ技術的に発展途上の素子形態であるので、現段階で素子ごとの性能のばらつきが大きいのは仕方がないが、今後の課題として改善に取り組むことが必要である。種々の測定が行われているが、これらをどのようにリンクさせて展開していくか、検討が望まれる。また、知財戦略との関係もあるが、できるだけ学会発表・論文発表の形で成果をオープンにして、社会還元されることを期待したい。
- 現在は p 型層として Spiro 等が使用されているが、初期劣化等の原因を誘発している可能性がある。高品質なペロブスカイト光生成層に加えて、安定で高効率化が見込める新しい p 型層の開発にも注力する必要があると考える。
- ペロブスカイトは、本質的に、無機半導体の性質を有し、有機半導体を用いたバルクヘテロ素子とは、将来的に、異なるアプローチとなることも予想されるため、将来の予測を含めた準備が必要である。バルクヘテロ素子は、実証研究が進んでおり、実際に上市し、社会に認知されることが、今後の展開には不可欠と考える。有機太陽電池は、将来の国家のエネルギー安全保証にも影響しうることを、考慮にいれておくべきと考える。
- もっとも重要なことは、効率的な素子評価技術の確立であり、その技術が広く利用されるプラットフォーム作りである。基礎研究の部分は大学の寄与が大きいので、今後对外発表は増えていくと思われるが、ブラックボックス化を理由に、論文執筆・学会発表を必要以上に制限しないことが望まれる。

2. 4 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて

当該有機薄膜太陽電池の既存太陽電池との住み分けが良く考察され、市場ニーズのイメージが明確になりつつある。実用化に向けて、ユーザー企業からなるアドバイザー委員会を設けて、実試験も考えられており、高く評価できる。

市場投入計画はかなり緻密に考え抜かれている。しかし、どのような形で実用化されるかは、数十年前は固定電話として考えられていたテレビ電話が携帯の形で実現された例、スマートフォンが多くの家電を陳腐化した例等から考えても、技術の進化、展開によって、思いがけない形になることが多い。実用化には、以上のことも想定し、イノベーションを狙うことも考えておくべきである。

本事業で開発された材料評価技術は、有機エレクトロニクス全般に適用できると予想され、有機薄膜太陽電池以外の分野への波及効果も考えられる。複数の国内トップクラスの材料メーカーが協力することによる技術的交流・人材育成の効果は、言うまでもない。

一方、デバイスの実用化に向けて、素子寿命測定は重要な要素の一つと考える。測定時間の短縮に当たり加速寿命試験が可能となるような、環境負荷などの劣化評価試験の方法や評価基準を明確にする必要があるように感じる。特にペロブスカイト素子に於いては、プロジェクトの残された期間に於いて、実用化レベルに達する基盤の確立を望む。

また、海外の研究機関と定期的にシンポジウムを開催するなど、国内のみならず海外と連携することは国際標準化に向けて有利な点と考える。有機太陽電池の分野でトップレベルの評価基準を確立して、世界をリードする評価基盤技術となる事を期待する。

〈肯定的意見〉

- ・ペロブスカイト素子は高効率化が期待できるが今後実用化にあたって課題となる点も残されており、今後どのように展開するか不確定な要素を含んでいると思われる。バルクヘテロ素子に於いて先行して実用化に向けた検討がされており、目標をほぼ達成できている点は評価される。本プロジェクトの目標である材料評価基盤技術の確立に於いて、バルクヘテロ素子で先行して基準を作成し、ペロブスカイト素子へ適用することにより期間内に目標を達成することは期待できると思われる。有機太陽電池の開発は有機 EL や有機トランジスタなどの他の有機デバイスと共通する基盤技術があり、それらの研究開発で関連する技術を取り入れるとともに他のデバイスへの波及効果も期待できると考える。
- ・真に活用性の高い成果を目指して、エンドユーザーを含むアドバイザー委員会を設置し「ユーザーの声」を取り入れようとする姿勢は、実用化に対して非常に効果的であり評価できる。材料メーカー、ユーザー双方の活用性向上を考慮して、基準素子ノウハウの標準化（ドキュメント化等）が実践されており、成果の実用化に期待できる。本事業は、材料評価の基盤技術開発でありながら有機薄膜太陽電池基準素子の開発から材料および素子の評価・解析技術開発まで広範囲に及んでおり、人材の育成による技術的・経済的・社会的な副次的効果が非常に大きい。
- ・当該有機薄膜太陽電池の既存太陽電池との住み分けが良く考察され、市場ニーズのイメージが明確になりつつある。実用化に向けて、ユーザー企業からなるアドバイザー委員会

を設けて、実試験も考えられており、高く評価できる。また、本事業で開発された材料評価技術は、有機エレクトロニクス全般に適用できると予想され、有機薄膜太陽電池以外の分野への波及効果も考えられる。複数の国内トップクラスの材料メーカーが協力することによる技術的な交流・人材育成の効果は、言うまでもない。

- 本プロジェクトにおける成果の実用化は、「基準素子を活用した材料評価基盤技術が、材料メーカーおよびユーザーで実際に活用されること」である。各企業が開発した新材料を太陽電池化する際に基準素子の作製技術が企業に提供されることは、各企業が持つ新材料が太陽電池として応用可能かどうかを見極めることができ、事業化を判断する基準を与えることができる。この意味において本プロジェクトは成功していると考えられる。また、実用化のマイルストーンは描けていると判断した。バルクヘテロ接合太陽電池は、特殊用途と価格の両面から実用化が示される必要がある。ペロブスカイト太陽電池は低価格、高効率の可能性があるので、既存の結晶シリコン太陽電池や化合物太陽電池との価格競争となると考えられる。真空装置等を使用せず、装置コスト等の初期コストを抑えることができれば、十分に無機太陽電池より優位に立つことができる可能性がある。また、同時にその場合の波及効果は大きく、日本の太陽光発電事業の優位性を確保する手段ともなりえる。
- 30年前に有機太陽電池は、趣味の研究であったことを考えると、現在、実証試験が行なわれ、自然エネルギーの一翼を担う可能性まで、研究がすすんだことについて、非常な感銘を受けた。エネルギー安全保障の観点から、有機太陽電池を太陽電池の一翼として準備しておくことは、長期的に意味が大きい。2030年に想定する市場規模、約750億円/年から、かなりの経済効果が期待できる。実用化に関する戦略は、CEREBAC中心企業のリーダーシップもあり、かなり緻密に計画されており、説得力がある。現在のシリコンと棲み分け可能な、性能、コスト面の優位性がある。有機太陽電池は、本質的に、軽く、フレキシブルで、R2R生産に適し、長期安定性も証明されつつある。長期耐久性に関しては、有機ELの成功に大きく勇気づけられている。カラフルでデザイン性に富み意匠性に優れることは、製品として非常に魅力的で、適切なマーケティングが行なわれれば、ブレイクする可能性を秘めている。軽い炭素(C)から構成される、有機半導体は、科学的、技術的すそ野が非常に広く、21世紀の新半導体として、20世紀の無機半導体に匹敵する発展を遂げると予想できる。この分野で世界的リーダーシップをとることは、技術的・経済的・社会的波及効果が大きく、我が国の国際競争力に大きく貢献する。
- このようなプラットフォームが実際に国内の企業に有効活用されれば、市場ニーズ、ユーザーニーズとは合致するであろう。今回、本プロジェクトに参画している企業に限定することがなければ、さらに大きな波及効果が期待できる。

〈改善すべき点〉

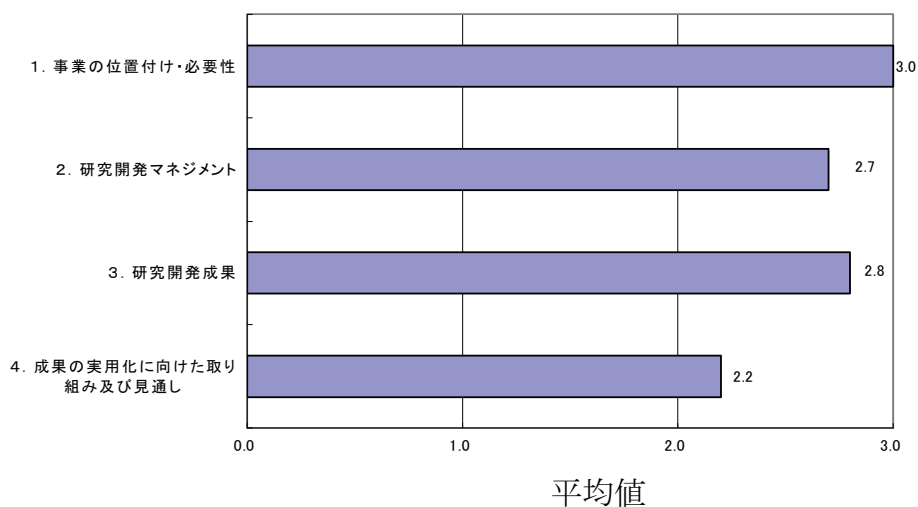
- デバイスの実用化に向けて、素子寿命測定は重要な要素の一つと考える。測定時間の短縮に当たり加速寿命試験が可能となるような環境負荷などの劣化評価試験の方法や評価基準を明確にする必要があるように感じる。特にペロブスカイト素子に於いては、プロジェクトの残された期間に於いて、実用化レベルに達する基盤の確立を望む。

- ・特許等出願件数が未だ十分とは言えない。特許戦略を見直してさらに推進すべきである。
- ・大まかなマイルストーンは描かれているが、さらにその詳細を検討するべきと考える。
- ・市場投入計画はかなり緻密に考え抜かれている。しかし、どのような形で実用化されるかは、数十年前は固定電話として考えられていたテレビ電話が携帯の形で実現された例、スマートフォンが多くの家電を陳腐化した例、から考えても、技術の進化、展開によって、思いがけない形になることが多い。実用化には、以上のことも想定し、イノベーションを狙うことも考えておくべきである。
- ・成果の実用化に向けた戦略は、現在検討中、という回答が多く、まだ明確ではなかった。従って具体的取り組みもこれからではないか。

〈今後に対する提言〉

- ・海外の研究機関と定期的にシンポジウムを開催するなど、国内のみならず海外と連携することは国際標準化に向けて有利な点と考える。有機太陽電池の分野でトップレベルの評価基準を確立して、世界をリードする評価基盤技術となる事を期待する。
- ・本事業の上位プロジェクトが実現すれば、より高次のシナジーが期待できるため、NEDOの支援・推進の方針が強化され、本事業の成果が礎となり産業化実現に進展することを強く期待する。材料メーカー単独の基準素子活用には様々な課題が山積する。例えば、素子性能ばらつきという不具合には、複数の不安定要素が絡み合っている場合が多く、それらを把握した上で対応するためには素子製造の知見が必要となる。よって、これらの課題を本事業実施中に、十分に抽出し対応・検討するとともに、事業終了後も継続的に、ユーザー・材料メーカー双方が支援し合える協力体制が構築されることに期待する。
- ・さらに、用途の開発を積極的に行うために、アドバイザー委員会のメンバーの充実などを期待したい。
- ・実用化には「大面積化」、「モジュールサイズでの高効率化」「屋外での寿命測定」が必要となる。本プロジェクトでは小面積での基準素子の開発に留まっているが、企業での実用化には上記の3点に加えて低価格化が非常に重要となる。プリンティングテクノロジー等の技術も検討に加えて、本当の低価格化を実現できる方法を用いて本プロジェクトの有機系薄膜太陽電池の基盤技術の開発を行う事を提言する。
- ・有機太陽電池の実用化は、経済的な不確定性、企業経営等のファクターがあり、完全な予測は難しい面もあるが、有機半導体の21世紀における重要性、国際競争力、エネルギー安全保障の面から、オールジャパンで death valley を乗り越え、是非、実現してほしい。本事業後にどのように進めるのか、NEDO、企業連合において、真摯に検討してほしい。また、中心となる企業が、長期的な視野に基づいて実用化を着実に進めることも、強く希望する。
- ・プロジェクト終了までに、具体的な活用方法を決定し、日本全体の企業の国際競争力の強化につなげていただきたい。

3. 評点結果



評価項目	平均値	素点 (注)					
1. 事業の位置付け・必要性について	3.0	A	A	A	A	A	A
2. 研究開発マネジメントについて	2.7	B	B	A	A	A	A
3. 研究開発成果について	2.8	B	A	A	A	A	A
4. 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて	2.2	C	C	A	A	A	B

(注) 素点：各委員の評価。平均値は A=3、B=2、C=1、D=0 とし事務局が数値に換算し算出。

〈判定基準〉

- | | |
|--------------------|----------------------------|
| 1. 事業の位置付け・必要性について | 3. 研究開発成果について |
| ・非常に重要 →A | ・非常によい →A |
| ・重要 →B | ・よい →B |
| ・概ね妥当 →C | ・概ね妥当 →C |
| ・妥当性がない、又は失われた →D | ・妥当とはいえない →D |
| 2. 研究開発マネジメントについて | 4. 成果の実用化に向けた取り組み及び見通しについて |
| ・非常によい →A | ・明確 →A |
| ・よい →B | ・妥当 →B |
| ・概ね適切 →C | ・概ね妥当 →C |
| ・適切とはいえない →D | ・見通しが不明 →D |

研究発表・講演、文献、特許等の状況

【特許】

番号	出願者	出願番号	国内 外国 PCT	出願日	状態	名称	発明者
1	CEREBA	特願 2016-572023	PCT	2015/1/30	公開	ハロゲン化スズ（Ⅱ）系ペロブスカイト薄膜およびその製造方法、ならびにそれを用いた電子デバイスおよび光電変換装置	浦野年由他
2	CEREBA	特願 2015-077168	国内	2015/4/3	公開	有機光電変換素子	池滝何以
3	CEREBA	特願 2015-122099	国内	2015/6/17	公開	光電変換膜及び光電変換膜の製造方法	イワン テウレケ ウイチ 他
4	CEREBA	特願 2015-177454	国内	2015/9/9	公開	光電変換素子	浦野年由他
5	CEREBA	特願 2016-100840	国内	2016/5/19	公開	半導体装置の評価方法、半導体装置の評価装置及び半導体装置の製造方法	池滝何以

他に出願中（公開前）5件

【論文】

番号	発表者	所属	タイトル	発表誌名、 ページ番号	査読	発表年月
1	玉井 康成 他	京都大学	Light-Induced Degradation Mechanism in Poly(3-hexylthiophene)/ Fullerene Blend Solar Cells	Advanced Energy Materials 6.11 (2016)	有	2016/3/23
2	Hyung Do Kim 他	京都大学	Open-Circuit Voltage Loss in CH ₃ NH ₃ SnI ₃ Perovskite Solar Cells	J. Mater. Chem. C, 2017,5, 1121-1127	有	2016/11/30

3	藤原 隆 他	九州先端 研	Fabrication of high coverage MASnI ₃ perovskite films for stable, planar heterojunction solar cells	J. Mater. Chem. C, 2017,5, 1121-1127	有	2017/1/6
4	Hyung Do Kim 他	京都大学	Origin of Open-Circuit Voltage Loss in Polymer Solar Cells and Perovskite Solar Cells	Appl. Mater. Interfaces 9, 23, 19988 -19997	有	2017/5/29
5	Hyung Do Kim 他	京都大学	Potential Improvement in Fill Factor of Lead-Halide Perovskite Solar Cells	Solar RRL, 1[6], 1700027	有	2017/5/8
6	半田 岳人 他	京都大学	Photocarrier Recombination and Injection Dynamics in Long-Term Stable Lead-Free CH ₃ NH ₃ SnI ₃ Perovskite Thin Films and Solar Cells	J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (30), 16158–1616 5	有	2017/7/5
7	イワン テ ウレケウイ チ 他	CEREBA	Photovoltaic Rudorffites Lead-Free Silver Bismuth Halides Alternative to Hybrid Lead Halide Perovskites	ChemSus- Chem 2017 10 1-7	有	2017/7/6

【外部発表】

(a)学会発表・講演

番号	発表者	所属	タイトル	会議名	発表年月
1	山岸 英雄	CEREBA	Approach to the Development of Evaluation Technologies for Flexible OPV at CEREBA	WCPEC-6	2014/11/22
2	玉井 康成 他	京都大学	有機薄膜太陽電池における 光劣化挙動の分光学的考察	第 62 回応用物理 学会 春季学術講 演会	2015/03/12
3	吉田 弘幸	千葉大学	Low energy inverse photoemission spectroscopy: A new tool to examine the unoccupied states of organic semiconductors	KPS Spring Meeting	2015/04/23

4	吉田 弘幸	千葉大学	Origin of the orientation dependence of ionization energy and electron affinity in organic crystalline films	E-MRS Spring Meeting	2015/05/12
5	浦野 年由	CEREBA	Evaluation of flexible organic and hybrid perovskite photovoltaic device stability	HOPV15	2015/05/12
6	山岸 英雄	CEREBA	ペロブスカイト太陽電池の信頼性評価技術の開発	2015 年 第 76 回 応用物理学会	2015/09/14
7	吉田 弘幸	千葉大学	Development of low energy inverse photoemission spectroscopy	Symposium to Honor the Career of Prof. Ueno	2015/10/13
8	吉田 弘幸	千葉大学	Origin of the orientation dependence of ionization energy and electron affinity in molecular thin films: Impact of molecular quadrupole	ESPMI-VIII	2015/10/16
9	佐野 健志 他	山形大学	低分子材料を用いた有機薄膜太陽電池	応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会	2016/03/18
10	藤原 隆 他	九州先端研	浸漬法を用いた $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ペロブスカイト太陽電池における溶媒の検討	第 63 回応用物理学会春季学術講演会	2016/03/19
11	佐野 健志 他	山形大学	低分子系有機薄膜太陽電池界面における励起子失活抑制と高効率化	第 63 回応用物理学会春季学術講演会	2016/03/20
12	亀井 未亜 他	早稲田大学	臭化鉛ペロブスカイト結晶のラマンスペクトル	第 63 回応用物理学会春季学術講演会	2016/03/21
13	下村 悟 他	CEREBA	ESR 分光法を用いた有機太陽電池の劣化解析	日本化学会第 96 春季年会	2016/03/24
14	丸山 薫平 他	早稲田大学	エシエル回折格子ラマン分光計を用いた精密ラマンスペクトル測定	平成 28 年度 日本分光学会年次講演会	2016/05/24
15	山岸 英雄	CEREBA	CEREBA におけるペロブスカイト太陽電池の評価技術開発	GIC 平成 28 年度 第 47 回研修セミナー	2016/07/14

16	丸山 薫平 他	早稲田大 学	Temperature Measurements of the P3HT:ICBA Layer in an Organic Solar Cell Using a High-Resolution Raman Microscope with an Echelle Diffraction Grating	KJF-ICOME P 2016	2016/09/05
17	藤原 隆	九州先端 研	Effect of the combination of solvents on the photovoltaic properties in CH ₃ NH ₃ PbI ₃ perovskite solar cells using solvent-bathing technique	KJF-ICOME P 2016	2016/09/05
18	佐野 健志 他	山形大学	All-Vapor-Deposited Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells Prepared at Room-Temperature	ICFPE 2016	2016/09/07
19	佐野 健志 他	山形大学	全蒸着型ペロブスカイト太陽電池の作製及び評価	2016 年 第 77 回 応用物理学会秋 季学術講演会	2016/09/13
20	中田 幸佑 他	早稲田大 学	ラマン分光法を用いた有機薄膜太陽電池の P3HT:ICBA 層の温度測定	2016 年 第 77 回 応用物理学会秋 季学術講演会	2016/09/15
21	丸山 薫平 他	早稲田大 学	ラマン分光法を用いた臭化鉛ペロブスカイト結晶の相転移の研究	2016 年 第 77 回 応用物理学会秋 季学術講演会	2016/09/16
22	Said Kazaoui 他	産総研	Stability of Perovskite Solar Cells Under Continuous Illumination	2016 年 第 77 回 応用物理学会秋 季学術講演会	2016/09/16
23	大北 英生 他	京都大学	高分子太陽電池の光劣化機構	2016 年 第 77 回 応用物理学会秋 季学術講演会	2016/09/16
24	渡邊 孝弘 他	筑波大学	素子駆動中のペロブスカイト太陽電池における電荷蓄積状態の ESR 研究	第 55 回電子スピ ンサイエンス学 会年会	2016/11/12
25	下村 悟 他	CEREBA	Degradation analysis of organic photovoltaics by ESR spectroscopy	The 11th SPSJ International Polymer Conference	2016/12/16

26	伊藤 英輔	CEREBA	Remarkable Stability and Reproducibility Enhancement in $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ Solar Cells: Role of SnF_2 Additive and Advanced Cell Encapsulation	AP-HOPV17	2017/02/03
27	イワン テウレケウイチ	CEREBA	New Highly-Efficient and Stable non-Pb quasi-Perovskite Solar Cells based on Iodobismuthates with Rudorffite Structure	AP-HOPV17	2017/02/03
28	Zhongmin Zhou	NIMS	High Stability and Low-Temperature Processed Perovskite Solar Cells	AP-HOPV17	2017/02/03
29	渡邊 孝弘 他	筑波大学	鉛ペロブスカイト太陽電池における素子動作中の電荷蓄積状態の光誘起 ESR 研究	第 64 回応用物理学会 春季学術講演会	2017/03/14
30	藤原 隆	九州先端研	浸漬法を利用した脱鉛 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ ペロブスカイト膜の作製	第 64 回応用物理学会 春季学術講演会	2017/03/16
31	山成 敏広	CEREBA	有機太陽電池の開発と耐久性評価	日本化学会 第 97 春季年会	2017/03/18
32	浦野 年由 他	CEREBA	Evaluation of flexible organic and hybrid perovskite photovoltaic device stability	HOPV17	2017/05/22
33	イワン テウレケウイチ 他	CEREBA	Quasi-Perovskite Solar Cells based on Iodobismuthates with Rudorffite Structure	HOPV17	2017/05/24
34	丸山 薫平 他	早稲田大学	エシエル回折格子を用いた高分解能ラマン顕微鏡による有機薄膜太陽電池の P3HT:ICBA 層の温度測定	平成 29 年度 日本分光学会 年次講演会	2017/05/25
35	イワン テウレケウイチ 他	CEREBA	Photovoltaic Rudorffites: Structure and Optoelectronic Properties	ICMAT2017	2017/06/21

36	浦野 年由 他	CEREBA	Evaluation of Stability of Flexible Organic and Hybrid Perovskite Photovoltaic Devices including Pb-free Photovoltaic Perovskites at CEREBA	ICMAT2017	2017/06/22
37	Alexey Tarasova 他	Lomonosov Moscow State University,	New formation strategy of hybrid perovskites via room temperature reactive polyiodide melts (RPM)	PSCO-2017	2017/09/19
38	荒牧 晋司	CEREBA	PV FOR INDOOR USE AND ITS STANDARDIZATION	PVSEC-27	2017/11/15
39	イワン テ ウレケウイ チ 他	CEREBA	Strategic advantages of reactive polyiodide melts for scalable perovskite photovoltaics	AP-HOPV18	2018/01/30

(b)新聞・雑誌等への掲載

番号	所属	タイトル	掲載誌名	発表年月
1	CEREBA	曲げられる有機 EL 照明、世界初の量産技術 化学品メーカーなど出資の研究組織	日経新聞	2014/7/8
2	産総研、 CEREBA	産総研 次世代化学材料評価技術研究組合 有機EL素子の電荷挙動 リアルタイム測定	化学工業日 報	2017/9/6

(c)その他（シンポジウム等開催）

番号	名称	開催場所	開催日
1	第1回フラウンホッファー&CEREBA・JWS	つくば	2014/9/22
2	WCPEC-6 サテライト共催	京都	2014/11/23 -27
3	国際標準化講演会 研究開発と標準化について	霞が関	2015/2/22
4	SECOM 小松崎様講演会	秋葉原	2015/9/4
5	第2回フラウンホッファー&CEREBA・JWS	ドイツ・ ドレスデン	2015/10/9
6	成果報告会	東京	2018/2/7
7	ナノテクノロジー総合展	東京ビックサイ ト	2018/2/14 -16