

有機薄膜太陽電池の開発と計測技術

京都大学 大学院工学研究科

伊藤 紳三郎

工学研究科で日々行われている先端研究は、さまざまな計測技術、分析技術を駆使して自然現象を解析し、動作機構を解明し、そしてそれらの知見をもとに新しい機能や性能を創出することで成り立っている。今回の技術研修では、講演者が長年携わってきた有機薄膜太陽電池の研究開発を取り上げ、研究現場で用いられる様々な計測機器や分析技術が果たす重要な役割について説明したい。

「エネルギー」と「環境」「資源」は、日本のみならず世界が直面する喫緊の課題となっている。これらの社会的な課題を解決する一つの有望な方策は、地球上に無尽蔵ともいえるほど降り注ぐ太陽光エネルギーを利用することである。光エネルギーを直接、電気エネルギーに変換する太陽電池はその筆頭と目されている。最近の有機薄膜系太陽電池の進歩は著しく、この数年間で急速に光電変換効率が向上しており、2013年の段階ですでに11%を超えるような光電変換効率がいくつもの研究グループから報告されている。変換効率を指標とするならば、酸化チタンを用いた色素増感太陽電池やアモルファスシリコン太陽電池のレベルに迫りつき、やがて追い超す勢いになっている。軽量、柔軟、大面積という有機薄膜固有の利点に加えて、印刷技術や roll-to-roll 法を利用した簡便な製造プロセスゆえの大量生産性、その結果として実現できる低いコストという大きな特長があることが、活発な研究開発の原動力となっている。

高分子半導体（共役高分子）をベースとした有機薄膜太陽電池では、電子ドナーと電子アクセプターの界面での光誘起電子移動・電荷分離が光電変換のキープロセスとなっている。共役高分子とフラーレン誘導体を混合したバルクヘテロ接合（BHJ）型太陽電池がもっともよく研究されている。Figure 1 に示したように、BHJ 型は共役高分子とフラーレン化合物が相分離した構造であり、ドナー・アクセプターの接合界面が著しく増加し、大きな光捕集能力と高い電荷分離効率を実現できる。その反面、相分離したヘテロ構造が不定であり、相分離のドメインサイズや界面構造の制御が難しいという欠点がある。

Figure 1 には、相分離構造とともに光電変換過程の模式図を示した。光の吸収にともない、分子の電子励起状態（励起子と呼ぶ。分子内の HOMO と LUMO 間で電子対が分離した状態）

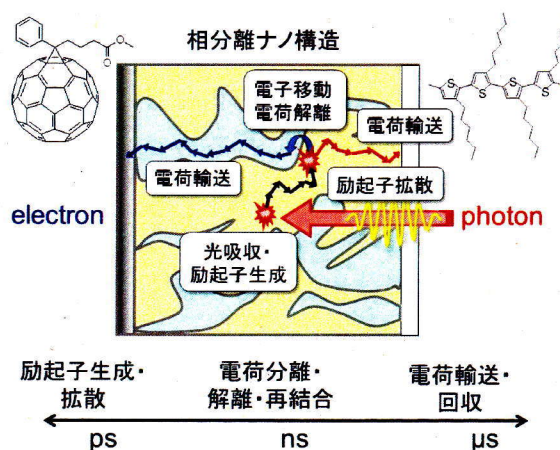
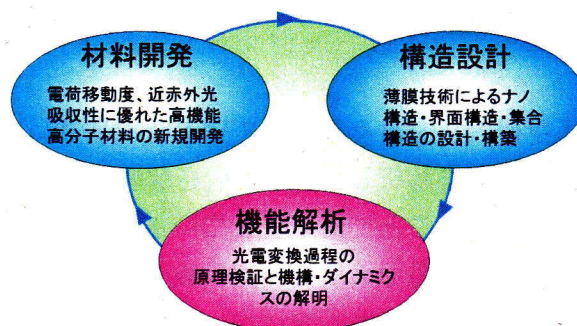


Figure 1 高分子薄膜太陽電池 (BHJ 型素子) における相分離ナノ構造と、その内部で起きる光電変換の素過程

が生成する。この励起子が薄膜内を拡散移動し、励起寿命中に界面に到達できたものだけがポテンシャル勾配を利用して電荷分離を起こすことができる。界面に到達できなかった励起子はそのまま失活し、光電変換には寄与できない。電荷解離により生成した正孔と電子は、各々正孔輸送材料、電子輸送材料の中を拡散移動（電荷輸送）して電極に到達し、初めて電流として取り出すことができるようになる。このように、光電変換は、①光吸収、②励起子生成、③励起子拡散、④電荷解離、⑤電荷（正孔と電子）輸送、の5段階



Scheme 1 有機薄膜太陽電池の開発研究

の素過程から成り立っており、高い性能を発揮するためには、すべての素過程において効率が100%に近いことが求められている。そのためには、Scheme 1 に示したように優れた性能をもつ材料開発、薄膜中での相分離構造の設計制御、そして分析手段による素過程の機能解析、の3者が有効に協働しなければならない。

今回紹介する計測機器について以下に述べるが、実際の研究では、材料同定に必須である核磁気共鳴（NMR）、構造解析には電子顕微鏡（TEM, SEM）や走査プローブ顕微鏡、高分子の分子量測定にはゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）等、化学分野での基盤的機器が使われていることは言うまでもない。

1) 光電子分光法

有機半導体の電子準位は最も重要な電子物性である。特にイオン化ポテンシャルを表す価電子帯（最高被占準位）は、電子ドナー性の指標として材料を選択する際の判断基準となる。光電子分光法では、材料に紫外線を照射したときに内部ポテンシャルに打ち勝って放出される光電子を検出する。光の波長(エネルギー)を変えることにより、電子放出のしきい値を求めることができる。

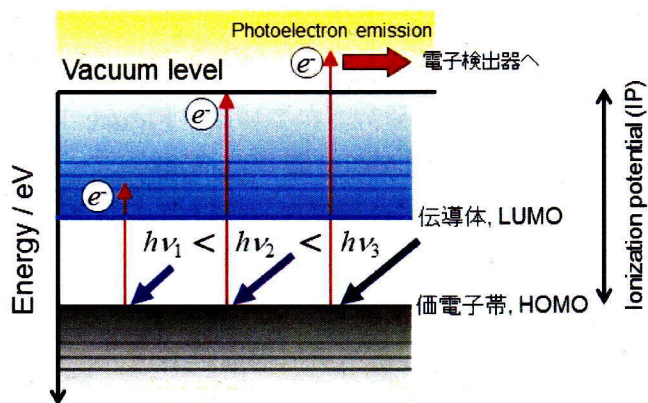


Figure 2 光電子分光法の原理。価電子帯の真空レベルからの深さを測定できる。

2) J-V 測定、分光感度測定

光電変換効率の基本特性を測定する。J-V 測定では（Figure 3 左）、疑似太陽光（太陽光のスペクトルに近い波長分布をもつキセノンランプの光）を試料に照射し、電流密度と電圧の関係を測定。また分光感度測定では（Figure 3 右）、照射する波長ごとに光電変換効率ともとめ、どの波長の光が電流発生に何%寄与するか（IPCE）を測定する。

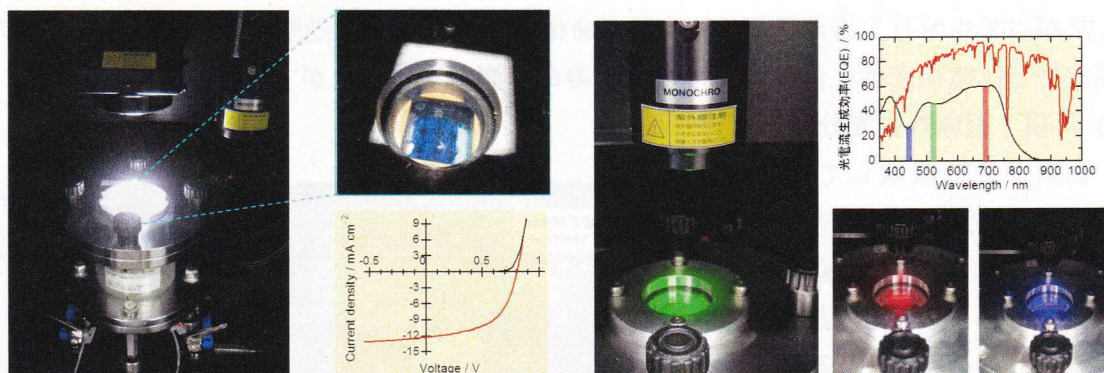


Figure 3 J-V 測定装置 (左)、分光感度測定装置 (右) と得られるデータの例

3) 過渡吸収分光法

Figure 4 に Pump-and-Probe 法を用いた過渡吸収分光装置の概略図を示した。フェムト秒レーザーからのパルス光を二つのラインに分割し、一方のパルス光は pump-beam として、OPA により励起光として適当な波長に変換をしてから試料に誘導する。光励起により、試料の内部にさまざまな短寿命活性種が生成する。もう一つのパルス光は、光学的な遅延回路 (Delay Line)

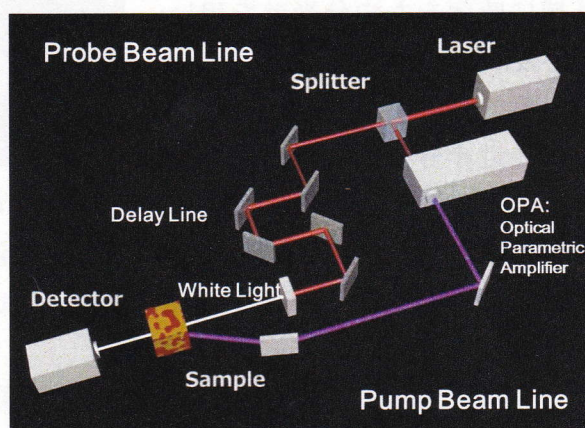


Figure 4 フェムト秒レーザーを光源とする Pump-and-Probe 法による過渡吸収分光装置

を通過させた後、広い波長帯をもつ白色光に変換してから、probe-beam として試料に入射させ、試料内に存在する過渡活性種の吸光度を測定する。pump-beam を照射しないときの probe-beam の強度(I_0)、pump-beam を照射した後のある遅延時間における probe-beam 強度($I(t)$)を検出することにより、これらの強度比の波長依存から吸収スペクトルを得る。過渡吸収分光法では、極短パルス光を用いて試料を瞬時に光励起し、生成した短寿命種の吸収スペクトルをサブピコ秒の時間分解能で精度よく観測することができる。

4) 過渡光起電力測定

電荷分離により生成した正孔と電子は電荷キャリアとして膜中を移動する。

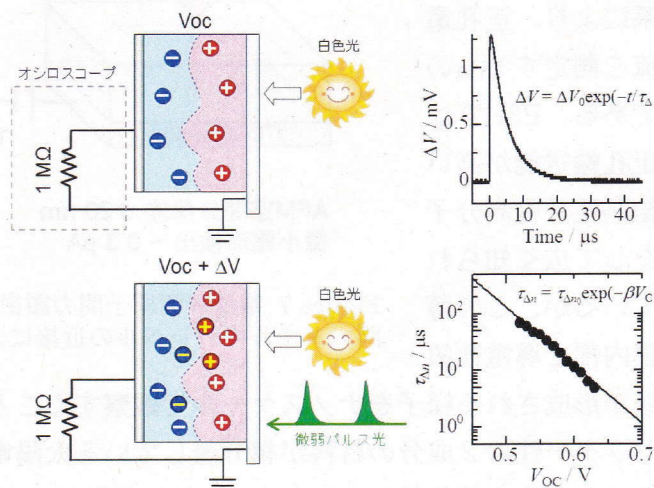


Figure 5 過渡光起電力測定の原理

士の再結合により消失する前に、電極に回収されて初めて光電流になることができる。したがってキャリア寿命を測定し、長寿命化を図ることが高効率化に重要である。この測定法では電荷密度に依存するキャリア寿命を測定することができる。

5) 可視・近赤外蛍光分光光度計

物質が光を吸収して生成する励起子は蛍光を発するため、蛍光を観測することで励起子の挙動を追跡できる。ただ、太陽電池に用いられる材料は、太陽光の近赤外域の光を吸収するように開発されているため、蛍光測定も近赤外域に感度をもつ分光計を用いる必要がある。Figure 6 はこのような目的のために開発された可視光と近赤外光の両方に適用可能な分光計である。また、パルス

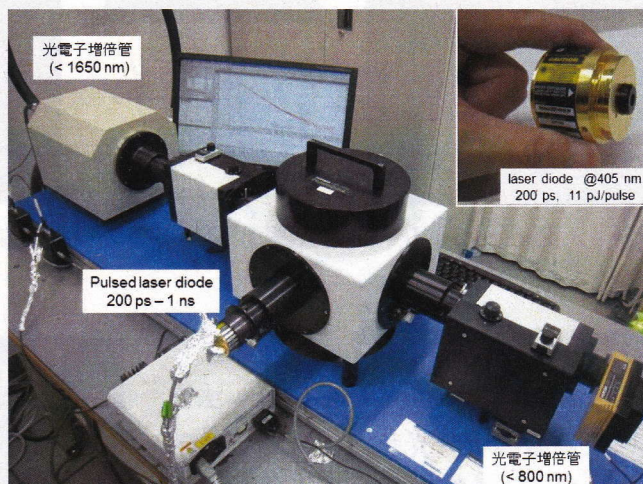


Figure 6 可視・近赤外蛍光分光光度計と時間分解蛍光光源を装着することで、時間分解蛍光寿命測定が可能になるよう設計されている。BHJ素子での励起子拡散－界面電子移動効率の測定に威力を発揮している。

6) 電流計測原子間力顕微鏡 (C-AFM)

一般の原子間力顕微鏡 (AFM) は、材料表面の凹凸形態を高分解能で観察する大変有力な装置であるが、C-AFM は材料の電子的な性質の違いをイメージングする。未だ開発段階の装置であり、観測可能な対象は主に Figure 7

に示した ITO 電極－Au プローブ系により、正孔電流を測定するものである。P3HT は正孔輸送能が高い結晶性共役高分子として広く知られているが、この薄膜内部で導電性領域が形成される様子をナノスケールで観察することができる。電子ドナー性と電子アクセプター性の 2 成分の材料が相分離している太陽電池では、相分離構造の大小を制御することが決定的な効果をもたらす。特に新しいタイプの全高分子薄膜太陽電池で、構造評価への応用が期待されている。

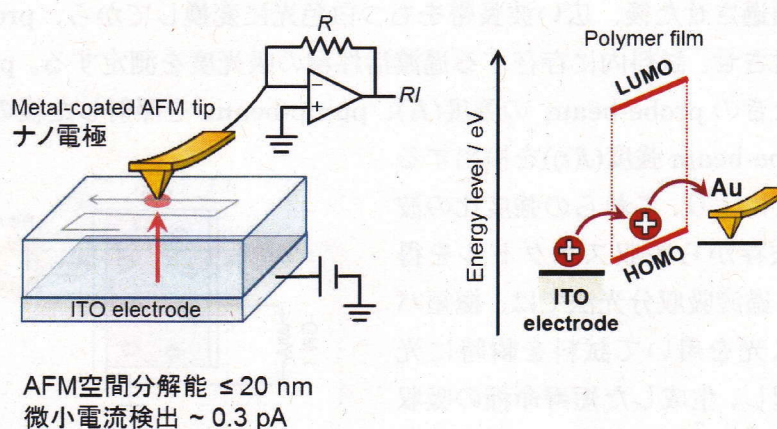


Figure 7 電流計測原子間力顕微鏡(C-AFM)の測定原理図と、電極－材料間のエネルギーレベルの近接によりプローブを流れる電荷

感想 『有機薄膜太陽電池の開発と計測技術』:伊藤紳三郎教授

- ・蛍光分光光度計について、名前は知っていましたが、どのように使うのか知りませんでしたので、知ることができよかったです。
- ・最先端の工学研究を基本的な原理や必要性、現在の取組など非常にわかりやすく説明して頂き、大変興味深かった。また実際に実験されている教員・大学院生の方々が試行錯誤を繰り返しながら研究を進めておられるのがよくわかった。今後進捗を聴く機会あればぜひ参加したい。
- ・太陽電池はシリコン以外には知らなかったため勉強になりました。現在シリコンよりも効率は悪いが発展性がある有機薄膜に着目し、試行錯誤し徐々に効率が上がっていく様はまさに最先端な研究が行なわれていると感じました。動画での太陽電池ができる工程は普段見ることができないものなので非常にためになりました。
- ・太陽電池の導入コストの話が興味深かった。
- ・有機薄膜太陽電池の実用化に向け、有機物ならではの解決すべき点が解説され、非常に興味深い内容でした。
- ・近年、効率がかなり上昇しているということで、広く一般に普及するととても手軽な太陽電池として期待できるという事がとても興味深かった。また、今後の研究にも注目したいと感じた。
- ・太陽電池についてはこれまで何回か耳にしたことはあったが、原理についてはよく分かっていなかった。しかし、今回の講義を聞いてドナー（電子を放出しやすい）とアクセプター（電子を受容しやすい）の材料を組み合わせ、両者間で電子のやり取りをすることで電気を発生させているのだということが分かり、太陽電池とはこういう風に作るのだなと思った。またスパインコーティングや蒸着法と呼ばれるもので太陽電池の薄膜を作成する方法についても紹介され、ちょっとしたアイデアでこんな風に巧みに薄膜を作れるのだなと思った。
- ・太陽電池の原理等といった基本的な部分がもう少し知りたかったが、最新の太陽電池について知ることができて良かった。
- ・冒頭、桂キャンパスに太陽電池を設置した場合、経費回収に10年以上かかるとの試算があり、興味深かった。
- ・馴染みのない分野であるが、講義をうけ身近な問題であることが実感した。講義内で材料となる物質の改良やそれに伴う、問題点、改善点などについて詳しく触れて頂き大変勉強になった。
- ・内容は難解であったが、将来のエネルギーや環境問題に関わる最先端の技術研究の一端を垣間見られて貴重な内容であった。

・恥ずかしながら有機薄膜太陽電池の存在を知らなかったのが、今回の講義は大変ためになった。分子レベルの話は得意ではないため、難しさを感じたが薄膜である利点を生かした使い方で寿命も変わってくるとのことでコスト面においてもシリコン系より安価であるとのことから、早く一般流通可能になればと感じた。

・有機薄膜太陽電池はどのようなものなのか、そしてその仕組みを理解するためにどのような計測を行っているのかをわかりやすくご説明いただき大変勉強になった。

・今、世間では何かと話題になっている太陽光発電について興味深く聞かせてもらった。組成する有機化学式は企業のトップシークレットで、外部には決して洩らさないという話は面白かった。

・1秒の何万分、何十万の一とかの短い時間の現象を測定するのは、自分たちの仕事ではあまり縁のないことでもうひとつピンと来なかったのが正直な感想です。

・「エネルギー」や「環境」・「資源」について問題視される今日、この講義は非常に興味深いものだった。今後社会に生かされるであろう太陽電池の研究が分かり良かった。電池のセルの構造や実際の作り方が、動画や静止画にまとめられおり、分かりやすかった。電池のセルを薄くしつつ電流を多く取り出す工夫、それらの再現性を得る方法が、難しそうだった。今後将来、それらの工夫、方法を確立させ、有機薄膜太陽電池が一日でも早く社会に貢献することを期待している。

・太陽電池には個人的に大変興味を持っている分野であり、知識がなくても理解しやすいように講義を行って頂き、大変勉強になりました。

・太陽電池の技術開発では、高い光電変換効率を追求する活発な研究開発が行われており、その技術や工夫を知ることができた。

・過去には自分の実験道具を自分で作られているというお話を伺い、技術職員として見習うべき点だと感じた。

・次世代のエネルギーとして一番大きく期待される太陽電池に関して、開発の段階でご苦労されていることや、欠点などを知ることができて良かった。条件検討をしっかりと行えば商品化ができるなど今後御展望が期待できた。また、開発を行うために、有機化学、工作、分析など様々な分野の技術が必要であることを実感した。

・太陽電池による発電の仕組みを知ることができて、非常にためになりました。

・太陽光エネルギーの利用については東日本大震災以降ますます重要性が増していると思われます。その中で主流となっているシリコン型太陽電池だけではなく研究を進めることが有効な手段と思われるので大変興味深く拝聴出来ました。また電気コスト削減は京都大学全体の課題でもあるのでますます研究が進むことに興味を持つことが出来ました。

・普段触れることのない技術について知ることができたので大変有意義な講義であった。

・最先端の有機での太陽電池について詳しい話が聞けて良かったです。工学でもやってみないとわからない事が多い事を知って参考になりました。

・お話そのものはかなり高度な部分が多かったのですが、電池の原理や材料発見のプロセ

スが大変興味深かったです。

- ・講義の中で技術職員の方の役割についてどのようなことを担っていらっしゃるのか聞ければ良かったかなと思います。

- ・先生の講義は、非常に専門的な話でありながら、くだけた口調や高いテンション、擬音による表現を使って理解や興味を持ちやすいように説明され、大変ありがたかった。どの分野でも同じことであるとは想像しますが、開発にかかる問題や、それらを克服していけば大きなブレイクスルーを見込める技術に対する意気込みを感じることができた。

- ・電源のない場所での観測を行う上で、大変有益な情報を得る事が出来た。

- ・太陽電池開発の概要について学ぶことができました。庶民にはかなり高価なものですが今後購入する場合には非常に参考になると思います。

- ・有機薄膜太陽電池の原理や現状、今後の課題を分かりやすくご説明いただき大変有意義だった。また、シリコン太陽電池との比較や桂キャンパスでの太陽光発電の試算など、興味深い内容が多く印象深い講義でした。開発の中で種々の分析装置が利用され、成果を挙げているお話を聞き今後の技術職員の活躍の場がさらに広がるのではないかと期待を持つことができた。

- ・将来的なエネルギー問題の解消の為に、太陽電池の開発は非常に重要であり、より使い易く低コストな効率の良い、安定で壊れ難い有機薄膜太陽電池の開発には、尋常ならざる研究環境の重要性を理解しました。より良い研究成果を得る為には、材料開発と構造設計、それに機能解析の3者が有効に協働の必要性を実感しました。その為には、より精密測定が可能な計測機器が必要であること、更にはそれら計測機器があっても使えなければ意味がないので、それらの測定技術理解し、しっかりとそれらを取扱える技術職員の存在が不可欠であり、どんな試料でも対応出来る技術力を有するプロの技術職員にならなければならない事を肝に銘じました。また、今ある最先端技術は、すぐに過去の技術となるので、新技術を取組む姿勢の大切さを思い知らされました。

- ・有機薄膜太陽電池に用いられる物質そのものについては、専門分野に近いこともあり、知っていることもありましたが、成膜法や計測技術については知らないことが多く、興味深かったです。

- ・「動けばいい」から機能解析の分野が遅れているという話でしたが、大学における自然科学の研究は真理を追究することにあると思うので、実学重視の風潮に流されず、これからも機能解析を続けてほしいと思います。また、自分もそういう研究を補助していきたいと思っています。

- ・スピコートの際に沸点が低い溶媒を使うと、早く気化するのでドメインが細くなるのは、分かりやすかったです。後になって同程度の沸点をもつ溶媒の場合、種類に依存しないのかと思いました。

- ・太陽電池というとシリコン系のものしか知らなかったのので有機系の太陽電池に驚きました。変換効率は現在のところシリコン系には劣るもののその他の多くの点で勝っている部

分があると感じました。特に柔軟性や低コスト性はシリコン系の太陽電池を導入できなかった層に対して非常に効果的に思いました。

・普段の業務で、ソーラーパネルを使用して観測をしているので、今後の運用に関して何かしらヒントになることはないかという着眼点で講義を受講したが、今回の講義の中では、現在自分達も感じている、ソーラーパネルの性能劣化の情報ぐらいであった。もっとソーラーパネルの運用に関して色々と知ることができれば良かったと思った。

・私が担当している高分子化学専攻の先生による講義だったので、内容に興味を持っていた。非常にわかりやすかったので、より深く理解するきっかけになりました。

・少し専門とは離れておりますが同じ工学の他の研究を、非常に分かりやすくご説明頂きました。半導体は教科書で習うような基礎的な部分しか知識はありませんでした、試料の作成・実験の進め方等に工夫等に注意する事や目の付け所によってこれまでの問題点をうまく突破できる場合もある事を事例に挙げて説明を頂いた事は、これからの作業の時にも大切な事だと感じました。

・薄膜太陽電池の作成法や、物性測定法、理論についてとてもわかりやすく講義していただいて、とても興味深く感じました。

・近年、原発の問題に始まったエネルギー問題で急激にメガソーラー施設や一般家庭の太陽光発電が目立つようになった。このような背景もありこの度の有機薄膜太陽電池の話は非常に興味深いものであった。通常のシリコンベースの太陽電池については、実際に触り使用したこともあるが、有機薄膜の太陽電池は全く知らないもので、500nm-700nm という狭い光波長領域ではあるが、変換効率 80%という数値を出していることには非常に驚いた。今後の研究の成果が非常に待ち遠しいと感じた。



講義:伊藤教授



質疑応答