

「太陽光と光電変換機能」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成 26 年度終了研究課題－

研究総括 早瀬 修二

1. 研究領域の概要

本研究領域では、次世代太陽電池の提案につながる研究を対象とします。化学、物理、電子工学等の幅広い分野の研究者の参画により異分野融合を促進し、未来の太陽電池の実用化につながる新たな基盤技術の構築を目指します。具体的には、色素増感系、有機薄膜系、量子ドット系高性能太陽電池の研究や、従来とは異なるアプローチによるシリコン系、化合物系太陽電池の研究を対象とします。同時に、まったく新しい原理に基づいた太陽電池の創出につながる界面制御技術、薄膜・結晶成長、新材料開拓、新プロセス、新デバイス構造などの要素研究も対象とします。次世代太陽電池の創出という視点を重視し、理論研究から実用化に向けたプロセス研究にわたる広域な研究を対象とします。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数：13 件(内、大挑戦型 3 件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は、「太陽光と光電変換機能」領域に設けた選考委員 13 名の協力を得て、研究総括が行う。
- 2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。
- 3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL：<http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、以下の点を重視した。
 - ・面接選考において、「提案する研究が、将来の太陽電池のどの部分に、どのように貢献できるか、具体的に説明できるかどうか」を重要な選考基準とした。

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー13 名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会(書類選考会議)へ 3 課題を推薦した。

選考	書類選考	面接選考	採択数		
			内 訳	3年型	10 件(2 件)
対象数	105 件	29 件		12 件	5年型

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

- 1) 平成 23 年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。
 - ・黒川康良研究者、但馬敬介研究者
 研究期間が 5 年で、今年度終了しないため。今年度は中間評価を実施する(中間評価結果：http://www.jst.go.jp/kisoken/presto/evaluation/mid-term/midterm_h26hyouka.html)
- 2) 加えて、以下を今年度の事後評価対象とする。
 - ・大北英生研究者、當摩哲也研究者、田部勢津久研究者 (平成21年度採択)
 研究期間が5年で、今年度終了するため。

5. 研究実施期間

平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月(3年型)

平成 21 年 10 月～平成 27 年 3 月(5年型)

6. 領域の活動状況

(1) 領域会議：11回

太陽電池の理解をより深め、さきがけ研究に資することを目的として、領域アドバイザーによる特別講義、外部講師による特別講演、ならびに太陽光発電施設の見学会を企画実施した。

- ・第1回領域会議：2010年1月21日～22日(@別府市)
小長井領域アドバイザー『太陽電池開発の現状と将来展望 -2020年、2030年、2050年を目指して-』
吉川領域アドバイザー『有機薄膜太陽電池の現状と将来展望』
- ・第2回領域会議：2010年5月17日～18日(@つくば市)
錦谷領域アドバイザー『有機太陽電池開の高効率化に向けた新展開』
近藤領域アドバイザー『薄膜シリコン太陽電池の基礎と将来展望』
【見学会】産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター
- ・第3回領域会議：2011年1月17日～19日(@北杜市)
平本領域アドバイザー『有機薄膜太陽電池の基礎』
榎屋領域アドバイザー『CIS系薄膜太陽電池の技術開発の歴史、商業化動向および今後の課題』
【見学会】北杜サイト NEDO 大規模電力供給用太陽光発電系統安定化等実証研究施設
- ・第4回領域会議：2011年6月8日～10日(@姫路市)
韓領域アドバイザー『色素増感太陽電池の高効率化研究について』
【見学会】三洋電機 加西グリーンエナジーパーク
- ・第5回領域会議：2012年1月16日～18日(@福岡市)
増田先生『太陽電池モジュールの信頼性』
岡田領域アドバイザー『量子ドット太陽電池の現状と将来展望』
【見学会】産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター 九州センター
- ・第6回領域会議：2012年6月18日～20日(@甲府市)
清水領域アドバイザー『次世代太陽光発電システムの課題と展望』
【見学会】米倉山太陽光発電所(東京電力株)
- ・第7回領域会議：2012年12月18日(@東京都千代田区)
- ・第8回領域会議：2013年6月10日～12日(@宮古島市)
琉球大学工学部 千住智信 教授『離島における再生可能エネルギーの有効活用について』
宮古島市 エコアイランド推進課 大金修一 課長『宮古島市エコアイランド政策について』
【見学会】宮古島メガソーラー実証研究設備&地下ダム資料館
- ・第9回領域会議：2013年12月10日～11日(@東京都府中市)
大阪大学 岡本博明 教授『薄膜シリコン系太陽電池研究開発を巡って』
桐蔭横浜大学 宮坂力 教授『躍進するペロブスカイト系有機ハイブリッド太陽電池の開発と課題』
奈良先端大 山田容子 教授『革新的塗布型材料による有機薄膜太陽電池の構築』
- ・第10回領域会議：2014年5月19日～21日(@宮崎市)
宮崎大学工学教育研究部 西岡賢祐 准教授『集光型太陽光発電』
【見学会】ソーラーフロンティア国富工場、宮崎大学集光型太陽光発電施設。
- ・第11回領域会議：2015年1月15日(@東京都文京区)

(2) 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:

- ・ サイトビジット
早瀬研究総括とともに事務参事、技術参事が、さきがけ研究者第3期生の先生が所属する全研究室を訪問し、さきがけ研究者の上司の先生へ「さきがけ研究」へのご理解をお願いするとともに、研究施設を見学した。
- ・ 研究者訪問
必要に応じて、さきがけ研究者を訪問し、研究総括、技術参事による面談や特許出願相談に対応した。

(3) 研究成果報告会(公開): 3回

- ・ 2012年12月17日(@東京都千代田区) 第1回領域公開シンポジウム ～融合から生まれる新技術～の題目で、第1期研究者の研究成果報告会を開催した。
- ・ 2013年12月9日(@東京都千代田区) 第2回領域公開シンポジウム ～融合から生まれる新材料～

の題目で、第2期研究者の研究成果報告会を開催した。

- ・2015年1月13日、14日(@東京都文京区) 第3回領域公開シンポジウム ~融合から生まれる新技術・新材料~ の題目で、第3期研究者(第1期研究者5年型含)の研究成果報告会を開催した。

(4) 外部への研究成果発信

- ・日本学術振興会 産学協力研究委員会 第175委員会シンポジウムで、さきがけ研究成果を発信した。
第7回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム~環境モデル都市・北九州市と太陽電池~
さきがけ研究者 ポスター発表7件(2010年7月8日@北九州市)
第8回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム~岐阜県の取組み~
さきがけ研究者 ポスター発表12件(2011年6月30日、7月1日 @岐阜市)
第9回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム~震災からの復興、再生の実現~
さきがけ研究者 ポスター発表23件、口頭発表4件(2012年5月31日、6月1日 @京都市)
第10回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム~太陽光発電を主要電力源とするための研究開発~
さきがけ研究者 ポスター発表9件、口頭発表2件(2013年5月23日、24日 @金沢市)
第11回「次世代の太陽光発電システム」シンポジウム~太陽の国から未来を拓く太陽エネルギーを~
さきがけ研究者 ポスター発表14件、口頭発表1件(2014年7月3日、4日 @宮崎市)
- ・JST さきがけ4領域合同国際シンポジウム ~持続する社会を先導する光科学・エネルギー・機能材料~
さきがけ研究者 口頭発表3件、ポスター発表25件(2012年3月26日~27日 @慶応大学)
- ・再生可能エネルギー国際会議 RE2010(2010年6月28日 @横浜市)
さきがけセッションを設けた。(さきがけ研究者 口頭発表8件)
- ・再生可能エネルギー国際会議 RE2014(2014年7月28日 @東京都江東区)
さきがけセッションを設けた。(さきがけ研究者 口頭発表17件)
- ・第21回太陽光発電国際会議 PVSEC21(2011年11月28日~12月2日 @福岡市)
21st International Photovoltaic Science and Engineering Conference
さきがけ研究者 講演件数20件(口頭発表&ポスター発表)
- ・第6回太陽光発電世界会議 WCPEC-6 サテライトミーティング(2014年11月22日 @京都市)
さきがけ研究領域が主体となり、「Perovskite Solar Cells」のテーマで研究会を開催した。

(5) さきがけ研究者主導の『次世代太陽電池研究会』開催

さきがけ研究者間の連携を深めるとともに、従来の考えにとられない「次世代太陽電池」について多様な視点から議論を行い、本研究分野の飛躍的な発展を目指した。

- ・第1回次世代太陽電池研究会(2011年7月 @京都大学): 講演2件
- ・第2回次世代太陽電池研究会(2012年1月 @嬉野市): 講演3件
- ・第3回次世代太陽電池研究会(2013年8月 @京都大学): 講演4件
- ・第4回次世代太陽電池研究会(2014年1月 @金沢市): 講演6件

(6) 一般などに向けたアウトリーチ活動

「JST 太陽電池キャラバン」を開催:高校生以上を対象として、太陽電池の最先端研究の紹介、研究者との意見交換を行うもの

- ・第1回 JST 太陽電池キャラバン「太陽電池学で語る未来 in 神戸」(2014年2月)
- ・第2回 JST 太陽電池キャラバン「太陽電池学で語る未来 in 宮城」(2014年5月)
- ・第3回 JST 太陽電池キャラバン「太陽電池学で語る未来 in お台場」(2014年11月)
※第3回の太陽電池キャラバンは、国内最大の科学コミュニケーションイベントである「サイエンスアゴラ2014」の一環として行った。

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

- 平成21年10月(研究開始)~平成27年3月(研究期間終了;5年型研究課題)
- 平成23年10月(研究開始)~平成27年3月(研究期間終了;3年型研究課題)
- 平成26年11月 研究報告書提出(さきがけ研究者より)

平成 26 年 12 月 領域アドバイザーによる事後評価
平成 27 年 1 月 第 3 回研究成果報告会実施
平成 27 年 1 月 研究総括による事後評価
平成 27 年 2 月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1) 研究課題等の研究目的の達成状況
- (2) 研究実施体制及び研究費執行状況
- (3) 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)
- (4) 次世代太陽電池の開発へ貢献できる研究成果の明確化
- (5) 表彰、招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況
- (6) 大挑戦型についてはさらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展についても評価項目とした。

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さきがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味して評価を行った。

9. 評価結果

選考に際しては、研究構想が本領域の趣旨にあっていないこと、研究計画に高い独創性と新規性を有し、挑戦的であり、また単なる基礎研究ではなく、提案者自身が将来の太陽電池のどこにどのように役立つ目的基礎研究なのかを理解していることを重視して厳正な審査を行った。特に、新太陽電池に画期的なインパクトを与える新材料とともに新デバイス構造の研究開発に関する提案を慎重に審査した。選考の結果、平成 23 年度には、シリコン系太陽電池、有機薄膜、色素増感太陽電池、化合物太陽電池、および量子ドット太陽電池に関する要素研究、太陽電池物性評価方法、新材料合成などの広い分野の提案の中から、計 12 件(3 年型課題 10 件;うち大挑戦型 2 件、5 年型課題 2 件)が採択となった。いずれも新しい発想に基づく意欲的な研究課題であり、将来の太陽電池像を明確にできるテーマであると考えられる。

以下に、平成 26 年度にさきがけ研究を終了する、第 3 期 3 年型研究者 10 名、ならびに第 1 期 5 年型研究者 3 名が取り組んだ研究の狙い、結果及び評価を個別に記述する。

平成 26 年度終了課題の内、特筆すべき成果は、次の通り。

「高分子太陽電池の新発電原理の分子論的探求」大北 英生 研究者

本研究は大挑戦型研究課題として、有機太陽電池の内部で起こる一連の素過程の探究という基盤研究と新規現象の解明という発展研究を相補的に行うことによって、この二つの研究を補完的かつ相乗的に研究を進め、大きな成果を得た。具体的には、過渡吸収分光測定法を用いて「有機薄膜太陽電池」の作動機構の解析を行い、光電変換の初期過程で興味深い知見を得ることができた。また、「色素増感高分子太陽電池」、「多重励起子太陽電池」等についても新しい発電機構を明らかにすることができ、今後の新発電原理に基づく「新型太陽電池」開発に重要な知見を得ている。具体的には、ポリチオフェン:フラーレン誘導体(P3HT:PCBM)系太陽電池において、励起子拡散、電荷分離、電荷輸送効率が P3HT の結晶性に依存することを明らかにした。また、バンドギャップ高分子を用いた PCPDTBT:PCBM 系太陽電池を用いて、電荷分離効率が高分子の結晶性に依存していることを示した。さらに、新型太陽電池においては、初めて可視光を用いて多重励起子生成を観測することができた。世界一級の素晴らしい研究成果を上げており、有機太陽電池研究に多大な貢献をしている。

(1) 浅岡 定幸 研究者「光捕集アンテナ構造を組み込んだ光合成型光電変換デバイスの創製」

本研究課題では、色素分子が環状または管状に集積した色素構造体を基に、光捕集部と電荷分離・輸送部を構築し、互いに協働させることで、緑色光合成細菌の構造・機能を人工系で再現した光電変換デバイスの開発を目指している。生物系の光合成を模倣して、ブロック共重合体を用いた様々な膜の高次構造制御について検討がなされ、光吸収から電荷分離過程まで様々なメカニズム解明が進んでいる。バイオミメティック系で人工光合成を模倣して太陽電池を高効率化しようという試みは大変、興味深い。

本研究は、非常にチャレンジングなテーマである。シリンダー状の自己組織体の配向・配列制御はそれ自体が挑戦的な課題であり、一定の成果を挙げたことは評価に値する。また、高分子側鎖の制御により、カラムナータイプの構造制御が実現しており、初期の大きな目標が達成されたといえる。当初計画に沿って、

確実に研究を進めており、研究成果を論文 3 報にまとめたことは評価できる。そして、アンテナ構造を組み込んだ光合成光電デバイスを作製し、色素をポリマー化、ブロック共重合体の分子構造の最適化、デバイス作製まで進めたことも評価したい。光捕集アンテナ構造の作製技術レベルは高く、ITO 基板上への吸着実験で光応答を確認し、ポルフィリンを用いた光捕集アンテナがアンテナ機能を示すことを証明している。予備的実験であるが、色素増感太陽電池用 TiO_2 への光捕集アンテナ適用で、効率 0.8%、IPCE 0.4 (Soret 帯)を示している。大変難易度の高い課題であったが初期の目標どおりの成果が得られている。

一方、デバイスとしての性能は低いレベルに留まっており、低効率のメカニズム解明が必要である。アンテナ効果が示唆された点は興味深い、太陽電池に対するアプローチが不足しており、積極的に太陽電池化することが重要であり、その中で問題点が明確となる。まずは1%を超えることを目標に検討し、そうすれば太陽電池の最適化をもう少し進めて数%台の効率が出るとさらに物理に対する理解も進み、IPCEが比較的高いので、もう少し高い効率を期待したい。

光アンテナ効果を実証したのは大きな成果であり、その基礎過程を詳細に明らかにしてほしい。

また、生物模倣系において、デバイス性能の直結に繋がらない理由を明確にし、デバイスの性能を向上させる視点から改めて材料開発を進める必要もあるように思われる。光合成が息の長いテーマであり、腰を据えて今後も光電変換の研究を進めてほしい。デバイス化にはハードルもあるが、原理を実証できたのであるから、さきがけで得た太陽電池の知識と人脈を活かして、大きな成果につなげてほしい。この新たなマイクロ相分離構造作成法は新機能ナノ材料作成法として極めて魅力的であるが、光電変換デバイスを作成するにはある程度単純化したモデルが求められる。理想的な光電変換素子としてのモデル系を早急に実現してほしい。人工光合成の光電変換中心として、機能できるようなものが出来ると、広範な基礎研究のプラットフォームとして利用できることが期待されるので、是非そこまで進めていただきたい。

(2) 荒木 秀明 研究者「レアメタルフリー新型化合物系薄膜太陽電池の開発」(大挑戦型)

荒木研究者は、レアメタルを使用しない、新しい銅・スズ・硫黄の化合物 Cu_2SnS_3 (CTS) 材料を用いて、従来、化合物太陽電池として用いられる、いわゆる CIGS 材料 ($\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$) 材料のもつ課題を解決することを目指し、これまでの亜鉛やセレンを含む $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}, \text{Se})_4$ (CZTS) 材料の研究から派生した研究成果を活用して、挑戦的研究課題に取り組んだ。

本研究では、オリジナルな Cu_2SnS_3 系 (CTS 系) 材料について先駆的な検討を行った。レアメタルを使用せずかつ安価な銅・スズ・硫化の化合物 (CTS) 系材料の光電物性を調べ、新しい化合物薄膜太陽電池の光吸収層材料の可能性を検討した。CTS 材料の基礎物性の解明と欠陥制御、導電性制御にして地道に取り組み、成膜条件、組成、不純物制御の最適化を行うとともに、比較的高品質な CTS 薄膜が得られるようになった点を評価したい。具体的には、太陽電池光吸収層として CTS 薄膜を SLG/Mo 基板上に成膜する方法を開発し、硫化カドミウム (CdS) や酸化亜鉛 (ZnO) 等の n 型ワイドギャップ材料をバッファ層に用いた太陽電池を実際に作製した。光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性など、CTS 薄膜の物性と光起電力との関係を系統的に調べ上げるとともに、蒸着およびポストアニール処理により、CTS セルで変換効率 4.3% を得た。新しい化合物材料を用いたセル開発としてこの 3 年半のさきがけ研究期間での変換効率 2-4% の確認はかなり良い成果で大いに評価できる。特に電流密度 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ を達成したことは非常に有望である。初期の目標以上の成果が得られており、研究は着実に進展している。

一方、CTS はもともとナローギャップ材料を目指しており、CTS 材料のみでは高効率は得られない。現時点で考えても「10年後のPV市場」は最低でもモジュール効率20%の製品化が必要となろう。変換効率がまだ数%と低く、実用化までには道のりが長い。変換効率を上げるには、基礎的検討のみならず、セル構造や各種プロセス技術の精査が必要になる。低変換効率の原因を明らかにし、基礎データを積み上げ、高効率太陽電池の可能性を見極めて欲しい。これらの条件を基に、実デバイスとしてどこまで高効率化が達成できるか、今後の展開に期待したい。また、CTSがCZTSと比較してどういう可能性があるかを実験的に検証することが必要である。ケイ素、スズ (Si, Sn) 混晶系も含めた材料の可能性を探索し、最適バンドギャップ、そこでの高効率化と進めていただきたい。CTS 薄膜セル特性の内、開放電圧が極端に低い原因については究明が必要である。当初のレアメタルフリー、毒性化合物フリーの高効率化を進め、CIGS 系を代替できる可能性を示してほしい。単接合セルを目指す $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 系固溶体については所望のバンドギャップの確認はできているがセル化については起電力を得ていない。この $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 系固溶体のセル化については固溶体の基礎物性評価に十分留意して単層化を進める必要がある。今後、材料設計により、ある程度の電子物性予測が可能であり、希少金属を含まない系を広範な材料の中から選ぶとともに、資源制約のない安価な太陽電池創生に向けた一歩となることを期待している。そして、高効率太陽電池用 p 型光吸収層候補材料のポテンシャル評価に有用な「材料選択のガイドライン」作成も視野にいられた検討もお願いした

い。

(3) 板垣 奈穂 研究者「新規酸窒化物を用いたピエゾ電界誘起量子井戸型太陽電池の創成」

板垣研究者は、量子井戸型太陽電池で課題となる生成キャリアの引き抜きに関して、新規な亜鉛インジウム酸窒化物(ZnInON)材料のピエゾ電界効果を利用して高いキャリア取出し効率の実現を目指している。

本研究課題では、これまでに、高効率な量子井戸型太陽電池の実現を目標に、独自材料「新規混晶半導体 ZnInON」と独自の製造法「不純物添加結晶化法」を用いた研究で興味深い知見を得ている。不純物添加結晶化法を開発することにより、世界で初めて単結晶 ZnInON 膜の作製に成功し、また、ZnInON を i 層とした量子井戸太陽電池の作製を行い、基礎研究の観点からは、新しい材料系の製膜技術から、デバイス構造の提案とその試作までを行っており、順調な進捗が見られる。新しい材料系だけに研究進捗に時間を要しているが、地道に進展していると判断できる。ZnInON の高い易動度と新しい手法による格子不整合エピタキシャル成長の実現は学術的に見ても応用的に見ても高く評価されて各賞の受賞案件につながっている。特に、プラズマの高精度制御により高品質の ZnInON 薄膜の開発に成功している点は高く評価できる。また、ピエゾ効果による井戸層でのキャリア再結合抑制の確認に成功できたことも評価できる。

一方で、ZnInON 材料の高品質成膜技術に関しては順調に研究進展しているが、太陽電池の設計・試作については課題抽出ができたレベルであり、多少不満が残る結果である。作製した量子井戸太陽電池でピエゾ電界効果は確認されたものの、太陽電池の効率は低く、特に電流増加が大きな課題として残った。セル特性はキャリア寿命、移動度だけでなくセル構造にも依存する。高効率化の観点から量子井戸セル設計の見直しを進めて欲しい。また、本テーマを通じて、さらに必要性が明確になった狭バンドギャップ ZnInON 膜の高品質化を強く押し進め、単接合、あるいは上部セルとしての高効率化を目指してほしい。今後は、これまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出し、得られた研究成果を実際の量子井戸太陽電池の高効率化に繋げてもらいたい。

(4) 片山 哲郎 研究者「波長可変な顕微過渡吸収分光を用いた光電変換系における電荷捕捉サイトおよび光退色過程の解明」

片山研究者は、ポリマー系の有機光電導体および光電変換系の電子移動反応に対する豊富な知見を有しており、また、ナノ秒時間分解過渡吸収スペクトル測定装置や紫外近赤外領域 20 フェムト秒時間分解過渡吸収測定装置の開発を行っており、装置開発にも精通している。

本研究において、不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することに成功している。顕微過渡吸収測定手法により光電変換系の電荷捕捉および光退色過程を時空間観測し、これらの反応因子を明らかにしている点がオリジナルである。高性能の時空間分解分光を駆使して有機系太陽電池の機能解明に挑んだもので、高く評価できる。限られた研究期間の中で着実に成果を挙げている。具体的には、P3HT:PCBM 系太陽電池において、励起子拡散過程、電荷再結合過程の空間的な相違を明らかにすることができた。また、ペロブスカイト太陽電池では、一部の粒界で異なる電子状態が存在する等を明らかにし、面内不均一性に関する興味深い知見を得ている。論文発表や、招待講演も多く、日本化学会発表でも受賞し、評価されている。顕微鏡過渡吸収分光法による 2D 解析を可能とするユニークな方法論の提案であるが、装置構築は出来ており、解析も進んでいることから、研究は着実に進展しているものといえる。新しい計測手法を一から立ち上げ、有効性を実証した手腕は賞賛に値する。幅広い応用例は、本手法の汎用性を示しており、今後実用性があることを十分示している。Review 論文等を書いて宣伝するなど、多くの系に適用して有効性を実証して、今後もこの分野で牽引する科学者として成長することを希望する。

一方で、新規装置の開発設計に長時間を要したため、実際の有機太陽電池の高効率化に向けた作業指針の提案にまで至っていない。今後、測定実験を増やすことで、その研究成果を実際の有機太陽電池の高効率化に繋げてもらいたい。この開発した計測装置を用いて、デバイス研究者との連携による課題解決・効率向上への寄与を期待する。そして、本計測法を発展させ、さらに高分解能の励起子ダイナミクスの計測を実現し、有機系太陽電池の高性能化への貢献を目指して欲しい。面内の情報は耐久性に直結するため、耐久性改善に関しても新たな方策を提案してもらいたい。

(5) 沓掛 健太郎 研究者「機能性結晶粒界による超高品質シリコン結晶の実現」

本研究課題では、不活性粒界を活用するキャストインゴットの成長を目指しており、複合種結晶や機能性粒界という新しい概念を導入し、独創性が高い。これまでのキャスト法の経験を通して、チョクラルスキー

法(CZ 法)を凌駕するシリコン結晶の高品質化は、競合国との差別化を図ることのできる分野であり、多結晶シリコンの限界に挑戦しようとしている。

本研究の最大の成果は、機能性粒界を含む種結晶を利用してシリコンインゴットの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズの大型結晶で成功したことである。加えて、研究開発の時間軸よりはるかに速い速度で産業界が変化していることを理解できたことも成果である。地味なテーマであるが産業の基盤を支える重要な課題に真正面から取り組んだ点は非常に意義がある。精密な材料評価に基づいた解析も重要であり、機能性粒界で多結晶成長を阻害するというアイデアを実証した点は高く評価される。多結晶化抑制のメカニズムについても詳細に解明し、顕微発光イメージングによる結晶粒界特性の定量評価法も確立した。

沓掛研究者は、研究の進捗よりも太陽電池市場の方向性が急変する中で、現在のシリコン太陽電池を取り巻く環境を十分理解した上での研究開発を実施している。機能性粒界を利用して、多結晶化の抑制法を提案したが、具体的には、ルツボ壁から発生する多結晶化の原因となる粒界の多数が、シグマ(Σ)3と分類される粒界であることを見出し、複合させた種結晶によってシグマ(Σ)5粒界をルツボ壁に沿って形成する新規方法を提案し、多結晶化を抑制することに成功した。機能性結晶粒界の発想は、ユニークであり、今後のシリコンインゴット成長に与える影響も大きい。これまでの自然発生粒界の観察に基づき、多結晶化の原因の解明と機能性粒界を利用した擬似単結晶 Si の多結晶化の抑制を提案し、40cm 角の産業展開が見えるサイズで実証できたことはインパクトが大きく、着実に研究成果を上げている。実用化の見込みに関しては未知数であるが、大型試料での結晶化制御に関してのノウハウを蓄積したという点で、この分野に大きく貢献した。

一方、技術課題として、太陽電池としての検証が十分でなかったことが挙げられる。材料だけでは測れないデバイス化の上での問題点等が十分検討されていない。転位密度の低減等、単結晶シリコンの質の向上に繋がるような機能価値が付加されるとより魅力的な結晶成長技術になろう。多結晶化、転位、不純物の制御の点で改良・改善を有するが、機能性粒界を用いる方法で効果的に改善できることを示しており、材料としての完成度を高めて、モノライクシリコン結晶の可能性を極めてほしい。その上で太陽電池としての高効率化に挑戦してほしい。太陽電池市場は現在不安定な状況ではあるが確実に成長しており、低コストで高品質の Si インゴットの開発・実用化は不可避である。太陽光発電技術ロードマップ(ITRPV)では、少し将来の方向性が変化しつつあり、本技術の有効性の判断が難しいところであるが、単結晶シリコンヘシフトが進む中で、実用化を想定した低コストなどの課題を含めて、今後、地道に研究を継続して欲しい。

(6) 久保 若奈 研究者「ギャッププラズモンによる光学的に厚く物理的に薄い高効率太陽電池の創製」

本研究課題は、ギャップ構造体の光学的・物理的特徴を利用し、光学的に厚く物理的に薄い 新規太陽電池を、ギャップ間のみで光電変換素子を充填した際のギャッププラズモン特性の活用とギャップ電極の構築によって、電荷の拡散距離が短い薄膜セルでありながら、光吸収効率の高い新規太陽電池を目指している。

久保研究者は、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴による光吸収量増大による有機薄膜セル 特性向上を目標に、光電変換層、正孔輸送層、電極へのナノ構造埋込セル試作評価などを推進し、各種のプラズモン構造体(局在型、伝搬型)を用いて有機薄膜太陽電池を作製し、変換効率と構造の関係を検討した。また、ナノ構造体の作製技術として、ナノインプリント技術を確立するなど、プラズモン太陽電池の地道な作製・解析で成果を上げている。また、電極に微細構造を施すことにより、高効率化に繋がる可能性のある伝搬プラズモンの発生に成功し、プラズモニック太陽電池について、微細加工技術を用い、金属ナノ構造体を作製し、サイズや作成方法、デバイスへの組み込み法などに工夫を凝らして太陽電池特性を評価している。本研究では、金属ナノピラー配列構造、微小な金属ナノ粒子、制御された金属ナノドット配列構造などの複雑な構造を有機太陽電池内に埋め込む技術を開発した。多くのナノ構造を実際に有機太陽電池内に埋込み、独創的発想の、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴に着目し、形やサイズを制御したプラズモニック構造体を用いることにより、プラズモニック太陽電池において、ある程度の発電機構に関する知見を得た。

しかしながら、現状では、金ナノピラー、金ナノ粒子、金ナノドットを用いた何れの有機薄膜太陽電池においても、わずかな発電増強は得られたものの、プラズモンの効果はほとんど見られず、最終目標の高効率化には至っていない。新しい試みなので、じっくり課題を一つ一つ解決し、着実に進んで欲しい。ナノインプリントなど新しい手法を見出しており、それにより実験のスループットを高められる可能性があり、さらに実験データを蓄積して手がかりを得てほしい。当初のテーマであるプラズモンセルの発電機構の解明、同セルの設計指針の提案を進めることが重要であり、これを進めてほしい。これまで得られた知見をもとに詳細に検討を進め、ナノメートルギャップの存在がもたらす効果についての検証を再考するなど、高効率化に

向けた新規アイデアを創出してほしい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、新規なプラズモン構造体を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化の達成を期待したい。プラズモン効果は太陽電池に有効であるかは、確認されていないので、さらに研究を進めて、この点も検証してほしい。

(7) 櫻井 岳暁 研究者「放射光を利用した有機薄膜太陽電池のエネルギー損失解析」

有機薄膜太陽電池(OPV)の高効率化のためには、エキシトン解裂が起こるドナー／アクセプター界面での電荷移動機構の解明が必要であり、電荷移動反応の配位座標空間でのポテンシャル曲面に関する情報が得られれば、OPV の高効率化について重要な研究指針となる。本研究では、ドナー／アクセプター界面における電荷分離過程に対して、放射光を利用することにより、p/n 界面情報のみを取り出し評価・解析できるユニークな手法を採用している。

本研究において、ともすればトライアンドエラーになりがちな OPV の設計指針につながるマイクロな界面評価法に取り組み、OPV セルに内在する電極界面、バルクヘテロ層分離構造、ドナーアクセプター界面でのエネルギー損失について着目し、放射光解析法を適用して、数多くの有益な成果をあげることができた。具体的には、放射光解析法を OPV の界面物性研究に適用し、電気二重層の形成により電子注入障壁を下げる事が可能になること、また、緩衝層/Ag ヘテロ構造の仕事関数の小さな系を選択すると良いことを見出した等、有機薄膜太陽電池の設計指針を提示することができた。多数の放射光解析を OPV セルに適用し、エネルギー損失原因がどこにあるのか、また、太陽電池設計指針を提案して、デバイス設計をどのようにすれば良いかという結論まで踏み込めた点は高く評価される。放射光を利用した研究は、誰でもできるわけではなく、さきがけ研究の枠組みの中で重要な成果が得られている。研究成果を論文に発表しており、受賞、招待講演も多く、評価されており、研究は堅実に進められている。

一方、太陽電池特性における検討において、モデル系とした太陽電池の変換効率が低いセルを解析して、「高効率化」とリンクできる有用な結果が得られるのか、もっと高い変換効率を有する太陽電池に対して評価すべきではないかとの指摘もある。高効率有機太陽電池の材料選択に有用な全体を一般化できる「汎用性のあるガイドライン」の作成についても検討してほしい。地道だが基礎的な研究の継続が必要であり、解析研究者自らが、太陽電池セル作成のスキルを保有するか、セル作製エキスパートと組むことで新規な高効率セルを設計、実現することに是非、挑戦してほしい。電気二重層の評価などはさまざまな材料系に対して行い、データベース化されると良いと思う。セル作成研究者は期待していた解析評価情報を入力することで、高効率化につながる成果をあげることができる。今後、基礎物理の追求のみならず、有機系太陽電池の高性能化に貢献できるレベルに達することを期待する。

(8) 藤沢 潤一 研究者「酸化チタンとジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた新型有機系太陽電池の開発」

本研究課題では、酸化チタン(TiO_2)とジシアノメチレン化合物(TCNX)からなる界面錯体を用いた新原理に基づく有機系太陽電池、具体的には、表面に化学結合した TCNX 分子から TiO_2 伝導帯への電荷遷移により TiO_2 に直接電子注入ができる新型太陽電池の開発を目指している。

本研究において、界面電荷移動(CT)遷移による高効率光電流変換を、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を用いて世界で初めて実証したことは高く評価できる。

実際の太陽電池では可視域で約 75%の入射光-電流変換効率(IPCE)を実現した。研究内容のポイントがユニークであり、界面電荷移動遷移による光電変換および電荷再結合に関する基礎的理解を深めることができた点は高く評価できる。有機太陽電池高効率化に資する基礎理論が構築でき、有機-無機界面での高効率な電荷分離を実現した点も評価される。 TiO_2 と有機化合物の場合、IPCE87%、効率4%の高効率太陽電池が作製できることを示している。再配向エネルギーが小さい場合に IPCE が高くなることを、マーカス理論に基づき説明している。CT 錯形成分子を比較し界面における光電変換と再配向エネルギー、逆電子移動反応の活性化エネルギーとの相関を明らかにし、本系の特徴を解明した。論文多く、特許も出願し、招待講演も多く評価されている。有機-無機界面における CT 光吸収という新現象をベースに高効率な電荷移動系を実現しており、研究は着実に遂行されている。

一方、界面での電荷分離効率の評価は十分に行われているものの、具体的に太陽電池としての性能評価が不十分であるように思われる。今後、太陽電池セル特性の改善に向けた取り組みを行い、性能向上のためのデバイス構築を進めて頂きたい。そして、新しい有機系太陽電池についての革新的な高効率化の進め方の提案が欲しい。この系の太陽電池の根本的な課題である Voc ロスを克服することにより、より高効率な素子の実現につなげていただきたい。さきがけ領域内の共同研究が進み、このようなネットワークを通じてさらなる発展を期待する。

(9) 宮寺 哲彦 研究者「ヘテロエピタキシーを基盤とした高効率単結晶有機太陽電池」(大挑戦型)

有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、有機半導体の相構造制御が重要となり、特に高結晶性の有機薄膜ではエキシトン拡散長の問題をクリアできるため、大変興味深い。宮寺研究者はデバイス作製技術、解析技術に高い能力を有している。規則性構造を有する電極にエピタキシー成長させた有機単結晶を用いたALL単結晶太陽電池の提案は、これまでのバルクヘテロジャンクションと異なる攻め口の提案としてブレークスルーの可能性はある。

本研究では、有機ヘテロエピタキシー法を基盤とした先駆的な有機薄膜太陽電池作製プロセスの開拓を目指して、有機ヘテロエピタキシー法を用いた活性層の相構造制御により、高効率化のアイデア検証に成功した。具体的には、BP2T(ビフェニルピオチオフェン)、ZnPc(亜鉛フタロシアニン)のヘテロエピ結晶成長における、基板の影響を明らかにし、素子構造作製に成功し、優れた研究成果を挙げた。BP2T テンプレート層を用いて ZnPc:C60 型太陽電池を作製することにより、変換効率 4.15%を達成できた。これは、テンプレート層なしの太陽電池に比較して2倍以上変換効率が上昇している。レーザー蒸着法による有機薄膜形成手法の開発から、蒸着法によるヘテロエピ素子設計評価まで着実に研究を進展させ、学術的には興味深い成果が得られた。

一方、興味深い基礎的知見は得られているものの、結果的には高効率化は達成できていない。従来の有機太陽電池の性能を超える性能が得られていないので、今後は、これまで得られた知見を検討し、新しいアイデアを創出して、低効率に留まっているメカニズムの解明が進むことを期待している。有機単結晶薄膜積層デバイスの構築は長期的な研究活動が必須であり、引き続き様々な検討を進めて頂きたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、有機ヘテロエピタキシー法を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機半導体材料の単結晶エピタキシー技術は将来のエレクトロニクス分野で今後益々重要になると考えられ、今後の展開が期待される。

(10) 綿打 敏司 研究者「赤外線集中加熱による太陽電池用単結晶シリコンの作製」

現在のシリコン太陽電池の効率を向上させるには、高品質化が必要であり、その製造技術として、FZ(浮遊帯溶融、フローティングゾーン)法が重要であるが、高価格が制限要素となっている。綿打研究者は、独自に考案した傾斜集光鏡型赤外線集中加熱による新規手法をシリコン結晶の FZ 成長に適用することにより、シリコン結晶の高品質化を目指している。

本研究課題では、バルクシリコン単結晶の製造技術としてオリジナルな赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法を用いて大口径化を検討した。赤外加熱による単結晶 n 型シリコンの結晶成長装置を目標に、回転楕円鏡の傾斜、同水平移動による集光点位置などの工夫を重ね、回転楕円鏡を適切な位置に水平移動することによって、スパイラル育成形状を円筒状に再現性良く制御でき、直径 40 mm を越える大きさまで大口径化できた。このように大口径化が困難とみなされていた IR-FZ 法でも育成条件の工夫によって大口径化を実現できたことには大きな意義があり、n 型単結晶シリコンにおける偏析の問題を解決しようと新しいアプローチに挑戦した点は評価できる。

一方、シリコン結晶成長実験に長時間を要し、結晶品質の評価までたどり着けなかった。40mm の口径で単結晶成長に成功した点は評価できるが、その結晶性や不純物の分布についての評価が不足しており、結晶欠陥、不純物、ライフタイム、デバイスにしたときのパラメータなどが必要である。また、将来的には、均一な円柱部分の長さの確保、完成された CZ(チョクラルスキー)法や FZ 法との製造コスト、性能面での優位性が重要となるであろう。得られた結晶の評価を物性だけでなくデバイスに広げることが望まれる。今回の研究で当初の目論み通りの結果が得られなかった点を精査し、インゴット結晶成長は、時間とお金のかかる研究なので、一層の見通しを立てて、大口径化の可能性を追求して欲しい。今後は輻射伝熱、対流伝熱などの専門家の協力によるシミュレーションを取り入れた装置設計、効果予想にしたいということであり、成果が期待される。困難な研究課題への挑戦であり、継続して研究を推進させて、是非、その量産化を目指すことにも取り組んで頂きたい。

(11) 大北 英生 研究者「高分子太陽電池の新発電原理の分子論的探求」(5年型・大挑戦型)

有機薄膜太陽電池が光を吸収してから電流を発生するまでの光電変換プロセスは、①励起子発生、②励起子拡散、③電荷分離、④電荷解離と再結合、⑤電荷輸送、⑥電荷回収の各過程で構成され、この一連の素過程の機構解明によって、分子論的な材料設計や素子設計が可能となり、より効果的、戦略的に高効率化の検討を進めることができる。この方針に沿って、大北研究者は、過渡吸収分光測定法を用いて、有機薄膜太陽電池の作動機構の解析を行い、光電変換の初期過程で興味深い知見を得ることができた。

また、色素増感高分子太陽電池、多重励起子太陽電池等についても新しい発電機構を明らかにすることができ、今後の新発電原理に基づく「新型太陽電池」開発に重要な知見を得ている。具体的には、ポリチオフェン：フラーレン誘導体 P3HT:PCBM 系太陽電池において、励起子拡散、電荷分離、電荷輸送効率が P3HT の結晶性に依存することを明らかにした。また、バンドギャップ高分子を用いた PCPDTBT:PCBM 系太陽電池を用いて、電荷分離効率が高分子の結晶性に依存していることを示した。さらに、新型太陽電池においては、初めて可視光を用いて多重励起子生成を観測することができた。世界一級の素晴らしい研究成果を上げ、有機太陽電池研究に多大な貢献をしている。このように高分子太陽電池の基礎的な物理過程を包括的に解明することに成功し、上記の研究成果を確実に論文として発表し、JACS、AFM 等、インパクト・ファクターの高い論文に採択され、基礎研究としての価値の高い研究成果を上げている。過渡吸収分光法に基づく独自の手法を確立した大北研究者は、多くの材料についての解析を行い、引用件数の多さ、表紙掲載、招待論文依頼を受けるなど、世界的に認められた研究者になりつつある。

過渡吸収分光法に基づく独自の解析法は新規な系に関しても適用可能な手法であり、電荷分離機構の解明に大いに役立つことが期待できる。今後、基礎的な解析から新たな分子設計を提案し、新しい分子の創出につなげてほしい。また、有機薄膜太陽電池の残された課題解決、またペロブスカイトも含めた新型太陽電池のさらなる原理解明を期待したい。基礎過程の解明を着実にを行い、モデル提案、高効率化の指針まで提案できることは、大北研究者の努力と、深く広い知識に裏打ちされている。基礎に基づいた一般性の高いコンセプトをいずれの分野でも出し、広い分野で評価される研究者となることが大いに期待できる。ペロブスカイト系、3元系など、さらに研究範囲を広げており、有機太陽電池の基礎研究、その他の系の機構研究の世界的権威として、大成していくことを期待している。本研究課題は、5 年型大挑戦型として増額申請が承認され、高感度近赤外分光感度測定装置が導入された、その結果、界面 CT 状態のエネルギー準位をかなり正確に評価することができ、界面 CT 状態からの再結合速度が古典的なマーカス理論ではなくギャップ則にしたがうことを明らかできた。有用なデータが得られており現在も継続して電荷生成のロス機構の探究を進めている。

(12) 當摩 哲也 研究者「交互分子積層により結晶性を制御した高性能太陽電池の研究開発」(5年型)

本研究課題では、交互積層という新たな概念を導入し、有機薄膜太陽電池の高性能化に最適な製膜方法において、高品質化を目指し、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の結晶性と素子特性の向上に成功している。さらに、ヨウ化銅(CuI)の斜め蒸着によりナノロッド化することで素子特性を従来の共蒸着より大幅に向上させることに成功しており、この手法の原理を解明して、他の系(ドナー/アクセプタ系)に適用できることを実証し、学問分野を開拓するような成果につないでいくことが期待される。そこで、3年経過の中間評価の時点で、当初計画の交互分子積層の設計指針の検証を含め、新たな視点を取り込みつつ、研究を進めることで合意した。

當摩研究者は、低分子系の積層型有機薄膜太陽電池において、低速電子線回折(RHEED)や赤外反射吸収分光法(IR-RAS)を用いて、結晶成長を直接観察できる手法を開発し、有機分子の配向状態を明らかにすることができた。また、その知見を基に高効率化に繋がる有機半導体の多層積層技術を確立できた。具体的には、CuI ナノロッドシート上に低分子系有機半導体 ZnPc を積層することにより、高い光吸収能を持つ ZnPc 膜を作製することができた。このような有機膜の相構造制御技術は、太陽電池の高効率化に向けて重要な知見となり、高く評価できる。また、産業技術総合研究所から金沢大学への昇任、異動という大きな変化があったにもかかわらず、着実に成果を出したことは、特筆に値する。得られた研究成果を積極的に論文発表し、論文 5 件が掲載され、特許 2 件が出願されており、評価できる。

一方、得られた太陽電池の変換効率は 5% 以下であり、最終目標の高効率化には至っていない。対象の有機薄膜太陽電池に対して変換効率は上昇しているものの、CuI ナノロッド/ZnPc 系で 4.08%、ITO/DIP テンプレートを用いた DBP/C60 系で 5.0% であり、高効率化を達成することができなかった。太陽電池作製過程の地道な解析で成果を上げており、今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出してもらいたい。さきがけプロジェクト「ペロブスカイト太陽電池」においても高効率化、耐久性改善の観点から蒸着法による今後の展開が期待されており、是非、新たな素子構造を提案していただきたい。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことであるので、今回の研究成果をさらに発展させて効率の高い新しいタイプの有機太陽電池を創成することを期待する。今回、薄膜作製において、新しい概念を確立している。将来挑戦する広い分野において、このような新しいコンセプトを自らのアイデアに基づいて、どんどん提出でき、その結果として、新しい分野を形成できる、その分野の学問を牽引できる研究者として大成してほしい。

(13) 田部 勢津久 研究者「量子切断・波長変換による太陽光発電高効率化」(5年型)

広帯域の太陽光のうち、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の短波長光子を量子切断で、2つの $1\mu\text{m}$ 長波長光子に分裂させれば、高い効率で電子・正孔対を発生させることができ、結晶 Si 太陽電池の光電変換効率の増大が期待される。ここで使用される量子切断用蛍光体は、1つの高エネルギー光子を吸収して、より低エネルギーの2つの光子を放出する蛍光体で、太陽電池応用として、ドナー(セリウム; Ce^{3+})とアクセプター(イッテルビウム; Yb^{3+})を共添加した YAG(イットリウムアルミニウムガーネット)を基本系とする結晶ホスト材料やガラスホスト材料などの最適な量子切断を示す材料組成を検討する必要がある。田部研究者は、これまでに、紫外可視成分を吸収し、高量子効率で $1\mu\text{m}$ 発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を進め、 Pr^{3+} - Yb^{3+} 共添加オキシフロライド透明結晶化ガラスの可視-近赤外波長変換特性の評価研究において、エネルギー移動のメカニズム解析に注力している。

本研究では、長波長光には透明で、紫外・青色成分のみを選択的に吸収、量子効率 200%で波長 $1\mu\text{m}$ の鋭いスペクトル発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を行った。Yb の $1\mu\text{m}$ 発光を利用するという共通基盤は堅持しつつ、3つの異なる視点から、透光性セラミックス、ガラス、導電性薄膜材料をホストとして、波長変換の発現を見出している。しかし未だ量子効率100%を超える材料系の発見に至っておらず、各3つのテーマにおいて研究期間内に高効率化の実現には至らなかった。量子切断・波長変換という極めて重要で困難な研究課題に挑戦したことは高く評価できる。その証拠として、本研究の概念は注目を集めており、多くの国際会議に招待されている。結果を着実に論文化し、70件以上の引用がある論文もあり、国際的な注目を浴びている。波長変換材料という観点で学術的あるいは応用的観点から優れた成果が得られている。世界で初めて Ce-Yb 共添加系で、青色 $\rightarrow 1\mu\text{m}$ 波長変換する現象を、更に、光を蓄え、励起光遮断後も10時間以上の長時間に渡って残光を示すことを発見した。

Yb の $1\mu\text{m}$ 発光を利用した波長変換材料の開発において、ホスト材料として透光性セラミックス、ガラス、導電性薄膜材料の可能性を系統的に調べ上げたが、波長変換の量子効率100%を超える材料系の開発までには至らず、今後の課題として残った。Yb³⁺イオンを介する波長変換機構において、どのような消光機構が働き量子効率が100%を超える量子切断プロセスを妨げているのかメカニズム解明とその制御法の研究を期待したい。材料探索の方法は正しく、エネルギー移動を効率化する何かが足りないと思われる。そこにたどり着くことを期待する。現時点では、量子効率が100%を超えることはなかったが波長変換効率向上の可能性は残っている。波長変換材料としては優れた材料を見出している。今回の検討結果をもとに、波長変換、量子切断ともに実用化できるための条件、そのような系の可能性探索法など、この分野をさらに進めるための指針を明確にしてほしい。量子切断による光子数倍増は Yb イオン系では未達成であったが、ならば量子切断による光子数倍増を実現するための条件は何かを研究成果をもとに明確にするために、この現象の基礎研究を続け、量子効率の向上に努めて欲しい。100%以上の波長変換ができていないが、変換を阻害する本質的な機構を明らかにすれば、ブレークスルーにつながるはずで、今回、原理を確立したことは、100%以上が得られてなくても、評価して良い。粘り強く、原理に立ち戻って原因を明らかにすれば100%を越えることも考えられ、是非、実現してこの分野を牽引してほしい。完全でなくても、原理的に新しいコンセプトを提案し、この分野やさらに発展させた分野を牽引する研究者として大成してほしい。今後は、より大胆な発想による挑戦を実行し、この分野の真の開拓者を目指して頂きたい。

10. 評価者

研究総括 早瀬 修二 九州工業大学 大学院生命体工学研究科・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成27年3月末現在)

阿澄 玲子	産業技術総合研究所 電子光技術研究部門・グループ長
安達 千波矢	九州大学 未来化学創造センター・教授
岡田 至崇	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
櫛屋 勝巳	昭和シェル石油(株)エネルギーソリューション事業本部・担当副部長
小長井 誠	東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
近藤 道雄	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
清水 正文	エネルギー・環境研究所 代表
瀬川 浩司	東京大学 先端科学技術研究センター・教授
中嶋 一雄	FUTURE-PV Innovation 郡山センター チームリーダー
錦谷 禎範	JX 日鉱日石エネルギー(株) 中央技術研究所・エグゼクティブリサーチャー

韓 礼元*1 物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門・ユニット長
 平本 昌宏 自然科学研究機構 分子科学研究所・教授
 藤平 正道*2 東京工業大学・名誉教授
 吉川 暹 京都大学 エネルギー理工学研究所・特任教授
 *1 平成 22 年 5 月から参画
 *2 平成 24 年 1 月から参画

(参考)

件数はいずれも、平成 27 年 3 月末現在。

(1) 外部発表件数

	国内	国際	計
論文	11	151	162
口頭	425	210	635
その他	78	26	104
合計	514	387	901

(2) 特許出願件数

国内	国際	計
8	1	9

(3) 受賞等

・荒木 秀明

18th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC18), “Poster Award (H24)”
 国立高等専門学校機構 平成 24 年度国立高等専門学校教員顕彰 (H24)

・板垣 奈穂

4th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials, “Best Presentation Award (H24.3)”
 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology & 25th Symposium on Plasma Science for Materials, “Advanced Plasma Application Award (H24.3)”
 IUMRS-ICEM IUMRS-ICEM2012 Symposium Award, “Award for Encouragement of Research in Materials Science (H24.9)”
 12th International Symposium on Sputtering and Plasma Processes 2013, “Poster Award (H25.7)”
 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering 2013, “Outstanding Poster Award (H25.8)”
 日本学術振興会、「プラズマ材料科学賞(奨励部門) (H25.8)」

・片山 哲郎

日本化学会、第 94 春季年会、「優秀講演賞(学術) (H26.3)」

・沓掛 健太郎

PVSEC-21, “Young Researcher Paper Award (H23)”
 結晶光学研究会、「結晶工学研究会 結晶工学分科会 2011 年分科会発表奨励賞 (H23.12)」
 応用物理学会、「応用物理学会論文奨励賞 (H26.9)」

・久保 若奈

田中金属グループ「貴金属に関わる研究助成金 MMS 賞 (H24.5)」

・黒川 康良

三洋クリーンテクノロジー財団、ソーラーエネルギー論文コンクール「2011 研究論文賞 (H23)」
 応用物理学会「応用物理学会講演奨励賞 (H23)」
 三洋クリーンテクノロジー財団、ソーラーエネルギー論文コンクール「2012 研究論文賞 (H24)」
 日本学術振興会、「イノベティブPV奨励賞 (H24)」
 応用物理学会、「応用物理学会講演奨励賞 (H26)」

・櫻井 岳暁

Materials Research Society (MRS) Best Poster Nominee (2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA) (H24)

・但馬 敬介

文部科学省、「平成 25 年度文部科学省 文部科学大臣表彰若手科学者賞(H25)

・綿打 敏司

山梨大学、「平成 25 年度優秀教員特別表彰(H25)」

・田部 勢津久

日本セラミックス協会、「2011JCerS 優秀論文賞(H24.6)」

国際ガラス委員会(ICG)、「W.E.S.Turner 賞(H24.6)」

(4)招待講演

国際 80 件

国内 118 件紙

(別紙)

「太陽光と光電変換機能」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
浅岡 定幸 (兼任)	光捕集アンテナ構造を組み込んだ光 合成型光電変換デバイスの創製 (京都工芸繊維大学)	京都工芸繊維大学大学院 工 芸科学研究科 准教授 (同上)	41
荒木 秀明 (兼任)	レアメタルフリー新型化合物系 薄 膜太陽電池の開発 (長岡工業高等専門学校)	長岡工業高等専門学校 物質工学科 准教授 (同上)	41
板垣 奈穂 (兼任)	新規酸窒化物を用いたピエゾ電界誘起量 子井戸型太陽電池の創成 (九州大学)	九州大学大学院 システム情報科学研究院 准教授 (同上)	40
片山 哲郎 (兼任)	波長可変な顕微過渡吸収分光を用いた光 電変換系における電荷捕捉サイト およ び光退色過程の解明 (大阪大学)	大阪大学ナノサイエンスデザイン 教 育研究センター 特任助教 (同上 大学院基礎工学研究科 特 任助教)	40
沓掛 健太郎 (兼任)	機能性結晶粒界による 超 高品質シリコン結晶の実現 (東北大学金属材料研究所)	東北大学金属材料研究所 助教 (同上)	44
久保 若奈 (専任)	ギャッププラズモンによる光学的に厚く 物 理的に薄い高効率太陽電池の創製 (理研 田中メタマテリアル研究室)	JST さきがけ研究者 (理化学研究所基幹研究所 基 礎科学特別研究員)	40
櫻井 岳暁 (兼任)	放射光を利用した有機薄膜太陽電池のエ ネルギー損失解析 (筑波大学数理物質系)	筑波大学数理物質系 准教授 (同上 講師)	41
藤沢 潤一 (兼任)	酸化チタンとジシアノメチレン化合物の 界 面錯体を用いた新型有機系 太陽電池の開発 (群馬大学大学院理工学部)	群馬大学大学院理工学部 分子科 学部門 准教授 (東京大学教養学部付属教養教育 高 度化機構 特任准教授)	38
宮寺 哲彦 (兼任)	ヘテロエピタキシーを基盤とした 高 効率単結晶有機太陽電池 (産業技術総合研究所太陽光発電工学研 究センター)	産業技術総合研究所太陽光発電工学 研究センター博士型任期付研究員 (同上 研究員)	40
綿打 敏司 (兼任)	赤外線集中加熱による 太 陽電池用単結晶シリコンの作製 (山梨大学大学院医学工学総合研究部)	山梨大学大学院総合研究部 准教授 (同上医学工学総合研究部 准教授)	40

(5年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
大北 英生 (兼任)	高分子太陽電池の新発電原理の 分 子論的探求 (京都大学大学院工学研究科)	京都大学大学院工学研究科 准教授 (同上)	114
當摩 哲也 (兼任)	交互分子積層により結晶性を 制御した高性能太陽電池の研究開発 (金沢大学サステナブルエネルギー 研究センター)	金沢大学サステナブルエネルギー研究 センター テニュアトラック准教授 (産業技術総合研究所 研究員)	101
田部 勢津久 (兼任)	量子切断・波長変換による 太陽光発電高効率化 (京都大学大学院人間・環境学研究科)	京都大学大学院 人 間・環境学研究科 教授 (同上)	71

研究報告書

「高分子太陽電池の新発電原理の探求」

研究タイプ: 大挑戦型

研究期間: 平成21年10月～平成27年3月

研究者: 大北 英生

1. 研究のねらい

高効率な高分子太陽電池を創出するためには、光吸収による励起子生成から、励起子拡散、電荷分離、電荷輸送、電荷回収にわたるすべての素過程を正確に理解し、マクロ物性である素子特性をミクロな素過程の観点から定量的に評価する研究開発が不可欠である。これら一連の素過程を実時間で直接観測するために、本研究では短パルスレーザーを用いた過渡吸収法を駆使した分光測定を行う。本研究の目的は大きく分けて二つである。一つは、高分子太陽電池の内部で起こる一連の素過程を解明し、高効率化のための本質を探究することである。高分子半導体のヘテロ接合界面での電荷分離により生成した電荷対は強いクーロン引力により束縛されており、再結合による失活と競合するため室温での解離効率は低いと理論的には予測されている。しかし、実際の素子では高い光電変換特性を示すものが存在しており、高い解離効率を実現する機構が実在していることを示している。したがって、本研究では特に「電荷生成機構」に焦点をあて、自由キャリアへの解離効率を支配している機構を解明することにより、高効率化のための本質を明らかにする。二つ目は、高効率化の可能性を秘めた「色素増感高分子太陽電池」や「フラーレンの両極輸送」、「多重励起子生成」といった全く新しい現象の発電機構の解明にも挑戦し、高効率化のための新発電原理を探求する。後者の目標を達成するためには、高効率化のための本質が何であるのかを見極めることが不可欠であり、その中から新たな発電原理がさらに発見される可能性も高いと考える。すなわち、素過程の探究という基礎研究と新規現象の解明・探求という挑戦的探索研究を相補的に行うことで、高効率な次世代太陽電池の創出のためのブレークスルーを開拓することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、基礎研究である「光電変換機構の探究」と挑戦的探索研究である「新発電原理の探求」を同時に展開しており、それぞれの研究成果の概要を以下にまとめる。

「光電変換機構の探究」については、高分子太陽電池のベンチマーク素子であるポリチオフェン(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)のブレンド膜に対する光電変換素過程について、励起子拡散、電荷分離、電荷解離、電荷回収にいたるすべての素過程を過渡吸収分光測定によって包括的に解明することに初めて成功した(論文1, 2, 7)。さらに、非晶性の狭バンドギャップ高分子(PCPDTBT)や結晶性の狭バンドギャップ高分子(PSBTBT)とPCBMとのブレンド膜についても同様に素過程の解明に成功した。これらの素過程を詳細に比較検討した結果、結晶性共役高分子の π スタック方向の結晶子サイズと電荷解離効率に良い相関がみられることを見出した(論文8)。また、解離した電荷キャリアの寿命は、電荷解離効率が高い系

では Langevin 再結合から予測される寿命より長く、拡散律速ではない二分子再結合機構に起因することを明らかにした(論文4)。

「新発電原理の探求」については、色素増感高分子太陽電池、フラーレンの両極輸送、多重励起子生成について発電原理の解明を行った。色素増感高分子太陽電池については、P3HT と PCBM に近赤外色素である SiPc を導入した三元ブレンド膜の増感機構を過渡吸収分光法により解明した。その結果、P3HT 励起子から SiPc へのエネルギー移動、SiPc 励起子から P3HT への正孔移動、SiPc アニオンから PCBM への電子移動の各プロセスはほぼ 100% であることを明らかにした。また、孤立失活する SiPc 励起子はほとんど見られないことから、ほぼすべての SiPc が P3HT と PCBM の界面に偏在していることを実証した。さらに、この自発的な色素の界面偏在は、P3HT の結晶化による色素の排斥効果と、SiPc の表面エネルギーが P3HT と PCBM の中間に位置することによる界面エネルギーの効果が寄与していることを明らかにした(論文3)。フラーレンの両極輸送については、イオン化ポテンシャルの異なる共役高分子とのブレンド膜中における電荷生成ダイナミクスを系統的に解析した結果、フラーレンの HOMO 準位が 5 重に縮退していることと、HOMO のバンド幅が広いことが、フラーレンカチオン生成機構が発現する条件であることを明らかにした(論文5)。多重励起子生成については、非晶性のポリフルオレン(PFO)膜では三重項対の生成効率は高いもののフリー三重項への解離効率は低く、 β 相を示す PFO 膜ではポーラロン生成と競合するため三重項対の生成効率は低下するもののフリー三重項への解離効率は高いことを明らかにした(論文6)。

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さきがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。成果結集プロジェクトにて、本さきがけ研究で取り組んだ発電素過程の解析手法を活用し、若宮研究者(2期生)と連携して、ペロブスカイト太陽電池の開放電圧の起源に関する研究を行い、現在も共同研究を継続中である。

(2) 詳細

研究テーマ A 「光電変換機構の探究」

高分子太陽電池のベンチマーク素子であるポリチオフェン(P3HT)とフラーレン誘導体(PCBM)のブレンド膜に対する光電変換素過程について、図 1 に示すような、励起子拡散、電荷分離、電荷解離、電荷回収にいたるすべての素過程を過渡吸収分光測定によって包括的に解明することに初めて成功した。その結果、P3HT 結晶ドメインに生成した一重項励起子は1次元拡散ダイナミク

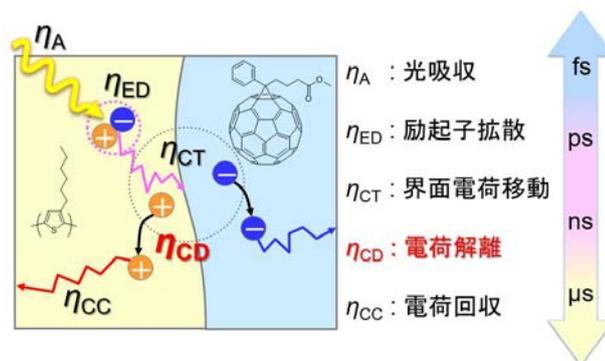


図 1. 高分子太陽電池の発電素過程

スを示し、拡散長は 20 nm にも及ぶことを明らかにした(論文7)。さらに、同じ主鎖骨格であっても非晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜と結晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜では、光電変換素過程が大きく異なることを明らかにした。界面への励起子拡散効率、非晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜ではほぼ 100%であるのに対して、結晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜では 90%にとどまり 10%程度のロスが見られた。界面での電荷分離効率はいずれの系でもほぼ 100%であり、励起子生成から電荷分離までは非晶性素子の方が高効率であることが分かった。一方、自由キャリアへの電荷解離効率は、非晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜では対再結合による失活のため 30%にとどまるのに対して、結晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜では 90%以上もの高い値を示した。電荷回収効率も非晶性素子では低く、結晶性素子で高い値を示し、電荷解離以降のプロセスに大きな違いが見られることを明らかにした(論文1)。さらに、結晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜での二分子再結合ダイナミクスを過渡吸収分光測定により解析したところ、キャリア寿命が 10-100 μ s と電荷回収時間よりも長く、高い電荷回収が実現されていることを示した(論文2)。このような長いキャリア寿命は、界面での電荷解離効率が高いため、二分子再結合過程が拡散律速ではないことに起因することを見出した(論文4)。

非晶性の狭バンドギャップ高分子(PCPDTBT)とPCBMとのブレンド膜についても同様に素過程の解明を行ったところ、界面への励起子拡散効率、界面での電荷分離効率はともにほぼ 100%であるが、界面での電荷解離効率は界面 CT 状態からの対再結合失活のため 70%にとどまり、キャリア寿命も 0.1 μ s と短く、非晶性 P3HT/PCBM ブレンド膜に近い挙動を示すことを明らかにした。添加剤の有無により PCPDTBT の吸収帯が変化するとともに、解離効率が変化することから、PCPDTBT の π スタックといった秩序構造が解離効率を支配していることが示唆された。

PCPDTBT とほぼ同じ主鎖構造を有する結晶性の狭バンドギャップ高分子(PSBTBT)とPCBMとのブレンド膜についても同様に素過程の解明を行ったところ、結晶相では電荷解離効率がほぼ 100%であるのに対して、非晶相では PCPDTBT と同様に界面 CT を形成し、解離効率は 50%にとどまった。非晶相に生成したポーラロンの一部は結晶相に移動することにより自由電荷に解離し、全体としての解離効率は 75%と見積もられた。これまでに検討した系に対して電荷解離効率の違いについて検討した結果、結晶性共役高分子の π スタック方向の結晶子サイズと電荷解離効率に良い相関がみられることを見出した。したがって、電荷の非局在化によって実効的な初期電荷分離距離が長くなることが解離効率を高める要因であると考えられる(論文8)。

研究テーマ B 「新発電原理の探求」

・色素増感太陽電池

太陽光は、図 2 に示すように、可視のみならず近赤外領域にまで広く分布するため、近赤外光を有効に利用することが効率向上には不可欠である。P3HT と PCBM に近赤外色素(SiPc)を導入することで光電流が向上するが、導入した色素の何割が発電に効率よく寄与できているのか不明であった。そこで、色素増感高分子太陽電池の増感素過程を過渡吸収分光法により観測し、増感機構ならびに増感に寄与する色素の偏在位置について検討した。その結果、P3HT 励起により生成した P3HT 励起子はエネルギー移動によって効率よく SiPc へと捕集されることが分かった。励起エネルギー移動あるいは直接励起によって生成した SiPc 励

起子は、2 psの時定数で直ちに P3HT と電荷分離し、P3HT ポーラロンと SiPc アニオンが生成する。その後 SiPc アニオンは 50 ps の時定数でほぼすべて PCBM へと電荷移動し、各増感過程の効率はいずれもほぼ 100%であることが分かった。以上の結果は、ほぼすべての SiPc が P3HT と PCBM との界面に存在していることを示しており、スピコート法などの溶液プロセスであっても、色素と P3HT と PCBM の混合溶液から製膜するだけで、色素は自発的に界面に偏在していることを実証した。

以上のように、色素増感太陽電池では、生成した励起子はエネルギー移動により導入した色素によって捕集されるため、図 2 の挿入図に示すように、色素は P3HT と PCBM との界面に存在しなければ電荷生成に寄与できない。したがって、色素の界面偏在が色素増感高分子太陽電池の鍵となる。そこで、色素の界面偏在機構について詳細に検討を行った。その結果、P3HT の結晶化にともなって色素は界面相へと排斥される効果が存在することが分かった。さらに、P3HT、PCBM、SiPc の表面エネルギーを評価したところ、 $P3HT < SiPc < PCBM$ の順に大きくなり、SiPc が界面に存在することが熱力学的に安定であることを明らかにするとともに、色素偏在位置も界面エネルギーにより支配されていることをモデル実験により実証した(論文3)。

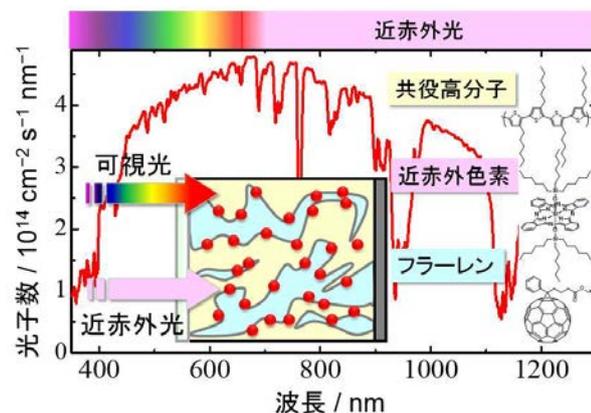


図 2. 可視から近赤外域にわたって幅広く分布する太陽光スペクトル (赤実線)。挿入図は、色素増感高分子太陽電池の素子構造 (左)、用いた材料の分子構造 (右)。

・フラレーンの両極輸送

フラレーンの両極輸送機構を検討するため、イオン化ポテンシャルの異なる共役高分子とのブレンド膜中における電荷生成ダイナミクスを過渡吸収測定により観測した。その結果、サブマイクロ秒の時間領域で、共役高分子に生成した正孔ポーラロンが PCBM ドメインへ移動し、PCBM カチオンが生成することを明らかにした。この正孔移動は、イオン化ポテンシャルの深い共役高分子と PCBM のブレンド膜ほど短い時定数で進行することから、HOMO 準位の重なりが重要であることを示唆している。モンテカルロ法により正孔注入過程をシミュレートした結果、図 3 に示すように、界面双極子や分極エネルギーに加え

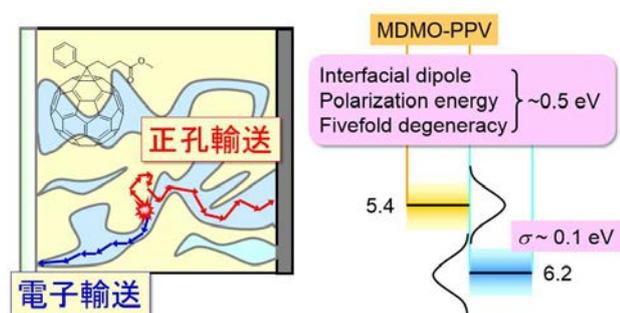


図 3. 高分子太陽電池におけるフラレーンの両極輸送。界面双極子、分極エネルギー、縮退度、バンド幅などを考慮すると、共役高分子とフラレーンの HOMO 準位には重なりが生じ、正孔移動が説明できる。

て、フラーレンの HOMO 準位が 5 重に縮退していることや HOMO のバンド幅が広いことが、フラーレンカチオン生成機構が発現する条件であることを明らかにした(論文5)。

・多重励起子生成

一つの一重項励起子から二つの三重項励起子が生成する Singlet Fission の生成ダイナミクスを非晶相および β 相のポリフルオレン (PFO) に対して過渡吸収分光によって観測し、Singlet Fission 効率を評価した。その結果、図 4 に示すように、非晶性 PFO 膜では三重項対の生成効率は高いもののフリー三重項への解離効率は低いことが分かった。低い解離効率は三重項励起子の拡散定数が小さいためであると推察される。

一方、 β 相 PFO 膜ではポーラロン生成と競合するため三重項対の生成効率は低下するものの、フリー三重項への解離効率は高いことが分かった。したがって、効率の良い Singlet Fission を実現するには、三重項対の生成効率とフリー三重項への解離効率を同時に高めることが重要であり、励起子拡散定数の高い結晶相においてポーラロン形成などの競合過程を排除することが重要であると考えられる。(論文6)

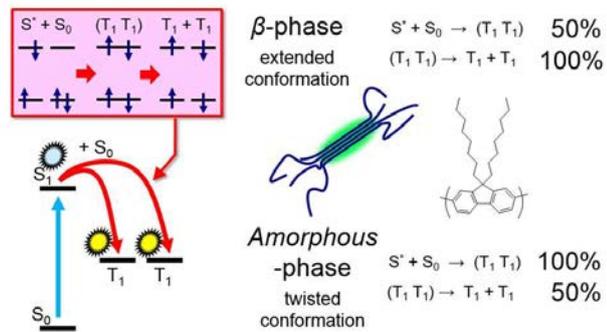


図 4. Singlet fission における電子配置変化とエネルギー図 (左)。ポリフルオレンの β 相と非晶相における singlet fission 効率 (右)。

3. 今後の展開

本研究の基礎研究によって、高効率化の要件として、高い電荷解離効率と長いキャリア寿命が必要であり、これらは結晶性共役高分子の結晶子サイズを大きくすることで実現できることを明らかにした。同時に、電荷生成機構には、励起後直ちに解離する機構と界面 CT を形成する機構が存在することも見出した。今後は、これらの二つの電荷生成機構の分配比、界面 CT からの解離効率を支配する因子について解明し、高分子太陽電池の電荷生成にともなうエネルギー損失極限を探究し、限界効率の解明に挑みたい。

一方、本研究の挑戦的探索研究によって、近赤外色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池が光捕集帯域を拡大する有効なアプローチであることを実証するとともに、効率よく機能するための機構をも解明することができた。今後は、高効率高分子太陽電池と近赤外色素を組み合わせることにより1種類の高分子のみでは到達できない高効率化の実現に取り組む。多重励起子生成については、共役高分子に対して1光子励起による二つの三重項励起子生成に成功した。今後は、生成効率をいかに高めることができるのか、電荷生成過程につなげることが可能であるのかについての探究を継続して行う予定である。

ペロブスカイト太陽電池については、成果結集プロジェクトにより開始した共同研究を継続し、発電素過程に関する基礎物性の研究に継続して取り組む予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究は大挑戦型研究課題として、二つの目標を設定して研究を遂行した。一つは、有機太陽電池の内部で起こる一連の素過程の中でも素子特性を大きく左右すると考えられる最も初期過程である電荷生成機構を解明し、高効率化のための本質を探究することである。二つ目は、高効率化の可能性を秘めた新規な現象を解明し、次世代太陽電池のためのブレークスルーとなる効率10%を超えるための新発電原理を開拓することである。後者が最終目標であるが、この目標を達成するためには、高効率化のための本質が何であるのかを見極めることが不可欠であり、その中から新たな発電原理がさらに発見される可能性も高いと考えた。すなわち、素過程の探究という基盤研究と新規現象の解明という発展研究を相補的に行うことによって着実な目標達成を目指した。結果的にこのアプローチは有効に機能し、二つの研究を相補的かつ相乗的に進めることができた。

基礎研究としては、高効率化の鍵を明らかにすることが当初のねらいであった。ベンチマーク素子である P3HT/PCBM の素過程を解明することによって、ヘテロ接合界面における高い電荷解離効率と長い電荷キャリア寿命が高効率化の鍵であることを明らかにした。この成果は、高分子太陽電池の素過程を初めて包括的に解明したものであり、先駆的な研究として現在でも広く引用されている。その後、種々のブレンド素子についても素過程を解明することによって、高い電荷解離効率は π スタック方向の結晶子サイズと強い相関を示すことを見出すことともに、長い電荷キャリア寿命が高い電荷解離効率に基づく非拡散律速再結合に起因することを明らかにすることができたので、所期の目的は達成できたと考える。また、増額申請により界面 CT 準位のより正確な評価が可能となり、界面 CT からの再結合速度のエネルギーギャップ依存を明らかにすることができた。これらの成果に基づき、電荷解離におけるエネルギーロス機構の探究を継続中である。

挑戦的探索研究としては、「色素増感高分子太陽電池」、「フラーレンの両極輸送」、「多重励起子生成」について、いずれも発電原理を解明することができたので、所期の目的は達成できたと考える。特に、近赤外色素を導入した三元ブレンド高分子太陽電池については、世界的に研究開発が進められるようになり、現在では Ternary Blend Solar Cells という用語として確立するに至っている。最近の理論モデルでは、単セルの高分子太陽電池の限界効率が10%程度であるのに対して、色素を導入した Ternary Blend Solar Cells では12%程度まで素子特性が向上することが予測されており(*Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1400891)、本研究の所期の目的である10%を超える新発電原理の実証を実現できたものと考えられる。素子作製工程がシンプルな単セル素子においても光捕集域を容易に広帯域化することで高効率化を実現する有用な手法として、今後も本アプローチが発展していくと予想される。また、研究後期には、新発電原理として多重励起子生成にも注力し、共役高分子においても一つの光子から二つの三重項励起子を生成することに成功した。効率面などまだまだ解決すべき課題は残っており、さらなる探究を継続する予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機薄膜太陽電池が光を吸収してから電流を発生するまでの光電変換プロセスは、①励起子発生、②励起子拡散、③電荷分離、④電荷解離と再結合、⑤電荷輸送、⑥電荷回収の各過程で構成され、この一連の素過程の機構解明によって、分子論的な材料設計や素子設計が可能となり、より効果的、戦略的に高効率化の検討を進めることができる。この方針に沿って、大北研究者は、過渡吸収分光測定法を用いて、有機薄膜太陽電池の作動機構の解析を行い、光電変換の初期過程で興味深い知見を得ることができた。また、色素増感高分子太陽電池、多重励起子太陽電池等についても新しい発電機構を明らかにすることができ、今後の新発電原理に基づく「新型太陽電池」開発に重要な知見を得ている。具体的には、ポリチオフェン:フルーレン誘導体 P3HT:PCBM 系太陽電池において、励起子拡散、電荷分離、電荷輸送効率が P3HT の結晶性に依存することを明らかにした。また、バンドギャップ高分子を用いた PCPDTBT:PCBM 系太陽電池を用いて、電荷分離効率が高分子の結晶性に依存していることを示した。さらに、新型太陽電池においては、初めて可視光を用いて多重励起子生成を観測することができた。世界一級の素晴らしい研究成果を上げ、有機太陽電池研究に多大な貢献をしている。このように高分子太陽電池の基礎的な物理過程を包括的に解明することに成功し、上記の研究成果を確実に論文として発表し、JACS、AFM 等、インパクト・ファクターの高い論文に採択され、基礎研究としての価値の高い研究成果を上げている。過渡吸収分光法に基づく独自の手法を確立した大北研究者は、多くの材料についての解析を行い、引用件数の多さ、表紙掲載、招待論文依頼を受けるなど、世界的に認められた研究者になりつつある。

過渡吸収分光法に基づく独自の解析法は新規な系に関しても適用可能な手法であり、電荷分離機構の解明に大いに役立つことが期待できる。今後、基礎的な解析から新たな分子設計を提案し、新しい分子の創出につなげてほしい。また、有機薄膜太陽電池の残された課題解決、またペロブスカイトも含めた新型太陽電池のさらなる原理解明を期待したい。基礎過程の解明を着実にを行い、モデル提案、高効率化の指針まで提案できることは、大北研究者の努力と、深く広い知識に裏打ちされている。基礎に基づいた一般性の高いコンセプトをいずれの分野でも出し、広い分野で評価される研究者となることが大いに期待できる。ペロブスカイト系、3元系など、さらに研究範囲を広げており、有機太陽電池の基礎研究、その他の系の機構研究の世界的権威として、大成していくことを期待している。本研究課題は、5 年型大挑戦型として増額申請が承認され、高感度近赤外分光感度測定装置が導入された、その結果、界面 CT 状態のエネルギー準位をかなり正確に評価することができ、界面 CT 状態からの再結合速度が古典的なマーカス理論ではなくギャップ則にしたがうことを明らかできた。有用なデータが得られており現在も継続して電荷生成のロス機構の探究を進めている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. J. Guo, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, "Charge Generation and Recombination Dynamics in Poly(3-hexylthiophene)/Fullerene Blend Films with Different Regioregularities and Morphologies", *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(17), 6154–6164. **Identified as a Highly Cited Paper (Top 1%) in Essential Science Indicators (Thomson Reuters)**

2. J. Guo, <u>H. Ohkita</u> , H. Benten, S. Ito, “Bimodal Polarons and Hole Transport in Poly(3-hexylthiophene):Fullerene Blend Films”, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> , 2010 , 132(28), 9631–9637.
3. S. Honda, <u>H. Ohkita</u> , H. Benten, S. Ito, “Selective Dye Loading at the Heterojunction in Polymer/Fullerene Solar Cells”, <i>Adv. Energy Mater.</i> , 2011 , 1(4), 588–598.
4. S. Yamamoto, A. Orimo, <u>H. Ohkita</u> , H. Benten, S. Ito, “Molecular Understanding of Open-Circuit Voltage of Polymer:Fullerene Solar Cells”, <i>Adv. Energy Mater.</i> , 2012 , 2(2), 229–237. Featured in Cover Picture
5. S. Yamamoto, <u>H. Ohkita</u> , H. Benten, S. Ito, “Formation Mechanism of Fullerene Cation in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells”, <i>Adv. Funct. Mater.</i> , 2012 , 22(14), 3075–3082.
6. Y. Tamai, H. Ohkita, H. Benten, S. Ito, “Singlet Fission in Poly(9,9'-di- <i>n</i> -octylfluorene) Films”, <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2013 , 117(20), 10277–10284.
7. Y. Tamai, Y. Matsuura, <u>H. Ohkita</u> , H. Benten, S. Ito, “One-Dimensional Singlet Exciton Diffusion in Poly(3-hexylthiophene) Crystalline Domains”, <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> , 2014 , 5(2), 399–403. Identified as a Highly Cited Paper (Top 1%) in Essential Science Indicators (Thomson Reuters)
8. Y. Tamai, K. Tsuda, <u>H. Ohkita</u> , H. Benten, S. Ito, “Charge-Carrier Generation in Organic Solar Cells Using Crystalline Donor Polymers”, <i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i> , 2014 , 16(38), 20338–20346. Invited Paper for Special Issue on Charge Generation Mechanism in Organic Solar Cells

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表(招待講演)

1. H. Ohkita, J. Guo, J. Kosaka, H. Benten, S. Ito, “Charge Generation in Polymer Solar Cells Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, SPIE Optics & Photonics 2010, Organic Photovoltaics XI, San Diego, USA.
2. H. Ohkita, J. Guo, S. Honda, S. Yamamoto, H. Benten, S. Ito, “Charge Generation and Recombination Dynamics in Polymer Solar Cells”, 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA.
3. H. Ohkita, S. Honda, S. Yokoya, H. Benten, S. Ito, “Dye Sensitization of Polymer/Fullerene Solar Cells”, Sungkyun International Solar Forum 2013, Seoul, Korea.
4. H. Ohkita, S. Honda, S. Yokoya, H. Benten, S. Ito, “Interfacial Dye Sensitization in Polymer Solar Cells”, 15th Asian Chemical Congress, Sentosa, Singapore.
5. H. Ohkita, J. Guo, S. Honda, H. Benten, S. Ito, “Charge Generation Dynamics in Polymer Solar Cells”, Global Photovoltaics Conference 2013 & The 8th Aceanian Conference on Dye-Sensitized and Organic Solar Cells, Busan, Korea.

著作物

1. 大北英生, 伊藤紳三郎, “レーザ分光で明らかにする高分子太陽電池の光電変換プロセ

- ス”, 未来材料, 2010, 10, 16-22.
2. 大北英生, “高分子太陽電池”, CSJカレントレビュー07「高分子と光が織りなす新機能・新物性」, 日本化学会編, 2011, 第9章, 104-111, 化学同人, 東京.
 3. 大北英生, 伊藤紳三郎, “色素増感高分子太陽電池の研究開発”, 機能材料, 2011, 31, 48-53.
 4. 大北英生, “レーザ分光法による光電変換素過程の解明”, 「有機薄膜太陽電池の最前線」, 監修 松尾豊, 2012, 第5章1節, 188-198, シーエムシー出版, 東京.
 5. H. Ohkita, S. Ito, “Exciton and Charge Dynamics in Polymer Solar Cells Studied by Transient Absorption Spectroscopy”, 「Organic Solar Cells」, W. C. H. Choy Ed., 2013, Chap 5, 103-137, Springer-Verlag, London.

プレスリリース

1. JST・京都大学共同プレスリリース 2011年4月27日
せっけんに学ぶ高分子太陽電池高効率化の原理の解明
—新概念の「色素増感高分子太陽電池」の実現に貢献—
<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20110427/index.html>
http://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news_data/h/h1/news6/2011/110427_1.htm
2. JST 広報誌(JSTNews) 2011年8月号「次世代太陽電池への道」
<http://www.jst.go.jp/pr/jst-news/backnumber1108.html>
3. JST Science News 2011年「再生可能エネルギー【太陽光編】」
<http://sc-smn.jst.go.jp/playprg/index/3159>
4. Kyoto University Research Activities 2011, 1(1), 20.
“Selective Dye Loading at the Polymer/Fullerene Interface” *Improving efficiency of plastic solar cells by using dye surfactants similar to soap*
<http://www.activities.rp.kyoto-u.ac.jp/flash/research/1-1/>
5. 日刊工業新聞 2011年4月28日 18面
6. 京都新聞 2011年4月29日 25面
7. 日経産業新聞 2011年5月11日 9面
8. 科学新聞 2011年5月13日 3面

研究報告書

「交互分子積層により結晶性を制御した高性能太陽電池の研究開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成27年3月

研究者: 當摩 哲也

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池の性能向上の大きな要因として、バルクヘテロ接合構造の導入が挙げられる。低分子系有機薄膜太陽電池では、p 型半導体と n 型半導体を同時に真空蒸着することで、相分離した混合層を形成しバルクヘテロ構造を作り出す。バルクヘテロ構造により、p-n 接合界面面積が増加することで電流値が増えることで、高性能化する。この簡便な作業で手軽に高性能化することは画期的であり有機ならではの効果である。ところが、このバルクヘテロ構造も万能ではない。このバルクヘテロ構造というものは、膜内部構造分子が持っている凝集性・相分離性を利用しており、人為的な制御は全くとられていない。また、理想的に相分離できればいいが、材料によっては、まったく相分離せずにただ単純に混ざってしまったり、凝集したりしてしまう。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことである。その多様性に対処するためにはバルクヘテロに代わる新しく分子を制御できる構造が必要である。本研究では、バルクヘテロ構造を用いずに、これと同等以上の効率を得られる“分子配向制御を用いた新しい構造の創出”に挑戦する。分子配向制御は、有機-有機、有機-無機の相互作用や、界面での結晶成長制御により達成される。この配向制御を用いることで、単純に無機層、p 型半導体層、n 型半導体層などの積層により高性能太陽電池を可能にする。

2. 研究成果

(1) 概要

研究計画としてテーマを3つに大別し、さらに成果結集プロジェクトとしてペロブスカイト太陽電池の研究開発を加えた。研究テーマ A として、【結晶・凝集成長のメカニズムと凝集過程の観察】を行った。これは、有機分子の蒸着中に電子線回折 (RHEED) と光測定 (IR-RAS) を用いて結晶性の評価を行い、結晶成長・凝集の様子を直接 in situ 観察することで、有機材料ごとの結晶・凝集性を把握することを目的とした。次に、研究テーマ B として、【積層技術の確立】を行った。これは、先の有機材料ごとの結晶・凝集性を把握した知見をもとに、分子配向制御技術の確立を試みる研究である。具体的には、下地 (透明電極や有機半導体膜) の影響を観察し、その影響による結晶・凝集成長を観察することで配向制御を検討する。最終的には、この技術を太陽電池へ展開することであり、研究テーマ C として、【分子配向制御・積層技術を用いた有機薄膜太陽電池の作製】を行った。これは、分子配向制御・積層技術を実際の有機薄膜太陽電池への応用を図るのを目的とする。有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体材料は大気中で半導体性能を十分に発現しないため、大気暴露を防ぐ必要がある。各種大気中でのハンドリング (デバイス加工) を行うためグローブボックス (GB) を真空系に接続

しさらにデバイス作製に必要な金属電極蒸着装置も連携させることで太陽電池作製を行った。最後に成果結集プロジェクトとして、研究テーマ D の【ペロブスカイト太陽電池: 成果結集プロジェクト】を加える。これは、結晶性を高める基板加熱や無機有機の配合の選択、膜厚の制御を行い、高効率デバイスの再現・実証実験を行うことを目的としている。また、サンプルは物性評価チームにも送付し、高効率化の原因調査などを共同して行うことで研究の進展を試みた。

(2) 詳細

1) 研究テーマ A【結晶・凝集成長のメカニズムと凝集過程の観察】

目的: 有機分子の蒸着中に電子線回折(RHEED)と光測定(IR-RAS)を用いて結晶性の評価を行い、結晶成長・凝集の様子を直接 in situ 観察することで、有機材料ごとの結晶・凝集性を把握すること。

結果: 電子線回折(RHEED)と 赤外反射吸収分光(IR-RAS)にて、in situ での蒸着膜成長過程の観察を試みた。赤外分光法では、通常は反射率の高い金属を基板として用いる。しかし、特殊な環境である金属上の有機分子の配向を同定しても実際のデバイスとは異なるため相関を得ることができない。一方、本研究では実デバイスで使用する ITO 基板上での反射や電子線回折を評価するため、in situ の上ダイレクトに分子配向を評価することができる。実際に、結晶性が低く XRD ではアモルファス性を示す Fig.1 の tetraphenyldibenzoperiflanthene (DBP) の分子配向を評価することに成功した。結晶性の高くワイドギャップで平板剛直なペリレン誘導体 diindenoperylene(DIP)と無機半導体バッファ層で亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の分子配向をITO上では立った配向を示すのに対し、寝た状態に配向制御できるヨウ化銅(CuI)の積層による配向の変化の検討を行った。各積層状態での DBP の分子配向(Fig.2)や DIP の分子配向をIR-RAS で評価したところ、結晶性の高いDIPはZnPcと同様にCuI上で寝た分子配向を示すことが分かった。寝た配向のDIP上のDBPの分子配向に影響はなかったが、Fig.3の膜成長中の分子配向を評価したところCuI上のDBPは無機-有機界面の近傍で寝た分子配向を取る分子が優勢になることがわかり、数ナノオーダーでの成長過程を把握することに成功した(成果: 国内学会1、論文4、論文5)。

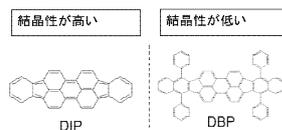


Fig.1 DIPとDBPの分子構造

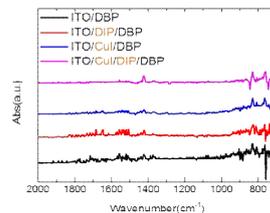


Fig.2 各下地上のDBPのIRスペクトル

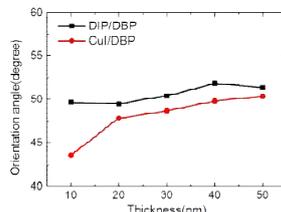


Fig.3 各下地上のDBPの配向角の違い

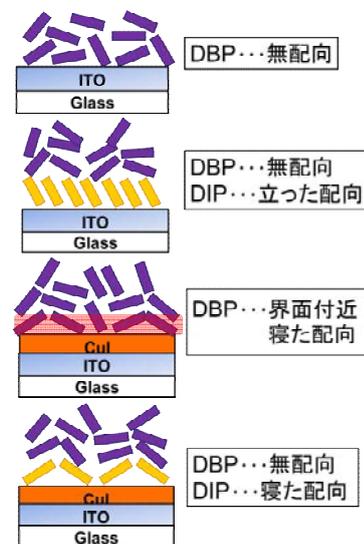


Fig.4 各下地上のDBPの分子配向のイメージ図

(2) 研究テーマ B【積層技術の確立】

目的: 有機材料ごとの結晶・凝集性を把握した知見をもとに、分子配向制御技術の確立を試みる研究である。具体的には、下地(透明電極や有機半導体膜)の影響を観察し、その影響による結晶・凝集成長を観察することで配向制御を検討する。

結果: 下地(透明電極や有機半導体膜)による分子配向の制御および異種半導体膜の多重積層という手法について説明する。研究テーマAでも使用したヨウ化銅(CuI)無機半導体は、分子配向を制御する無機バッファ層として用いられている。p型半導体 ZnPc は通常 ITO 基板では分子が立って配向(垂直配向)するのに、無機半導体 CuI 上では寝た状態で配向(平行配向)する。分子スタックが密となりキャリアの移動が良くなることに加え、 π 電子への光相互作用が大きくなるため光吸収も増す効果が期待できる。本研究ではこの分子配向制御をもたらす CuI を斜め蒸着によりナノドット化することで有機層が理想的な山谷構造を目指した。CuI ナノドットシートは Fig.5 に示す斜め蒸着法(GLAD法)により作製した。Fig.6 のAFM像は斜め蒸着時の蒸着ビームの入射角依存をしめしており、入射が浅くなるほど粒子サイズが小さくなり、サイズ形状のコントロールが可能であることが分かる。さらに、この CuI のナノドットシートに ZnPc を積層すると Fig.7 の断面 SEM 像のように CuI ナノドットを ZnPc で覆った形状になることが分かった。CuI と ZnPc の結晶性を X 線回折(XRD)により評価したところ、Fig.8(b, d)の通り、CuI はナノドット化することで結晶性が高くなることが分かり、さらに CuI ナノドットシート上の ZnPc 膜は寝た状態で配向していることが確認された。ITO 上の ZnPc が立って配向した膜と今回の CuI ナノドットシート上の寝た状態で配向した膜の吸収スペクトルを Fig.9 にて比較したところ、寝た配向の ZnPC は高い光吸収能を持つことが明らかになった。このように「無機半導体ナノドットシートをテンプレートとする単純多重積層型太陽電池」の研究に取り組んだ(成果:論文 2)。

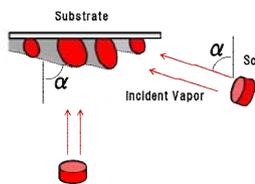


Fig. 5 斜め蒸着 (GLAD) 法.

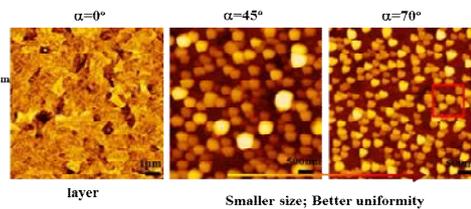


Fig. 6 斜め蒸着によるCuIナノドットシートの形成.

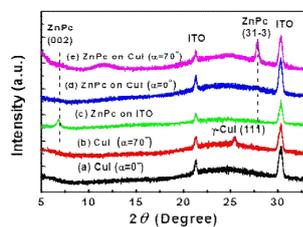
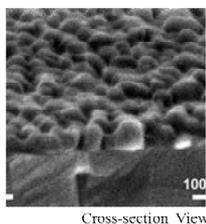


Fig. 7 ナノドットシートにZnPcを製膜.Fig. 8 CuIとZnPcのXRD測定.

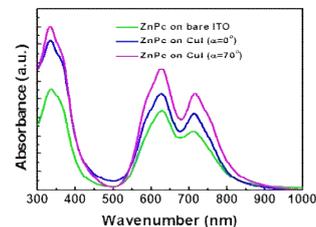


Fig. 9 配向制御による光吸収の増大.

さらに、有機半導体多重積層技術も開発した。有機半導体分子は分子構造により結晶性が大きく異なる。例えばワイドギャップで平板剛直なペリレン誘導体 DIP は、分子スタック性が高く結晶性に優れている高性能半導体であるが、ワイドギャップであるため光吸収が短波長領域しかなく、吸収係数も小さいため太陽電池応用には向かない。一方、基本骨格は同様の

平板であるがフェニル置換基のため分子構造がかさ高いことによりアモルファス性をしめす DBP は、DIP よりバンドギャップが小さいため長波長に大きな吸収も持つうえ吸光係数も DIP の 10 倍程度大きく、HOMO 準位も深いため大きな Voc を発現することで優秀な太陽電池材料として知られている。今回、ITO 上に DIP の結晶性の高い薄膜をテンプレートとし、その上に DBP/C60 を積層する「有機半導体をテンプレートとする単純多重積層型太陽電池」の検討を行った(成果:論文 1)。

(3) 研究テーマ C【分子配向制御・積層技術を用いた有機薄膜太陽電池の作製】

目的: 分子配向制御・積層技術を実際の有機薄膜太陽電池への応用を図るのを目的とする。有機薄膜太陽電池に用いられる有機半導体材料は大気中で半導体性能を十分に発現しないため、大気暴露を防ぐ必要がある。各種大気中でのハンドリング(デバイス加工)を行うためグローブボックス(GB)を真空系に接続しさらにデバイス作製に必要な金属電極蒸着装置も連携させることで太陽電池作製を行った。

結果: ここでは太陽電池性能のみを紹介する。本研究では、大気暴露無のシステムを構築することと、上記の配向制御・多重積層技術により高性能な太陽電池の作製に成功した。これは、当初の目的である従来のバルクヘテロを超える新構造の提案を達成するとともに、バルクヘテロ構造を凌ぐ構造を達成したことであり、本研究の目的を満足する結果である。具体的には、CuI を斜め蒸着によりナノドット化の研究においては、斜め蒸着により結晶性の高い CuI ナノロッドが形成され、その上に製膜される p 型有機半導体層 ZnPc は光吸収効率のよい基板に平行な配向で結晶化されており、この効果によって太陽電池特性が大きく向上していることが分かった。さらに最適化で、ITO/3.5 nm n-rod CuI(70°)/40nm ZnPc/50nm C60/8nm BCP/Al で J_{sc} :11.10mA/cm²、 V_{oc} :0.57V、FF:0.65 で 4.08%とバルクヘテロ構造を導入しない単純多重積層 p-n で高性能化を達成することができた。これは、CuI ナノロッドを導入しないリファレンスでは J_{sc} :5.4mA/cm²、 V_{oc} :0.52V、FF:0.55 で 1.55%であり、3 倍近く性能が向上したことになる。また、従来のバルクヘテロ構造を導入したリファレンス(同時製膜同一材料で同条件)は J_{sc} :9.13mA/cm²、 V_{oc} :0.52V、FF:0.49 で 2.35%であり、今回開発した手法は共蒸着によるバルクヘテロ構造の導入よりも高い電流を発現することが分かった(成果:論文 2)。

さらに、有機半導体多重積層技術として開発した ITO/DIP テンプレート/DBP/C60/BCP/Al 素子では、DIP がワイドギャップであるため励起子の再結合が抑えられて向上した効果と考えられる。最終的には、太陽電池性能は、従来の ITO 基板上に直接 DBP/C60 を製膜した素子では、変換効率が 2.8%、 V_{oc} が 0.90V、 J_{sc} が 4.88mA/cm²、そして FF が 0.64 であったが、ITO./DIP テンプレート/DBP/C60 の素子では変換効率が 5.0%、 V_{oc} が 0.92V、 J_{sc} が 7.48mA/cm²、そして FF が 0.72 と大幅な性能向上が観測された(成果:論文 1)。

(4) 研究テーマ D【ペロブスカイト太陽電池: 成果結集プロジェクト】

目的: 結晶性を高める基板加熱や無機有機の配合の選択、膜厚の制御を行い、高効率デバイスの再現・実証実験を行うことを目的としている。また、サンプルは物性評価チームにも送付し、高効率化の原因調査などを共同して行うことで研究の進展を試みた。

結果: 本研究では、ペロブスカイト層製膜技術の構築として、蒸着によるペロブスカイト太陽電池の作製を試みた。本研究により、メチルアンモニウムが真空蒸着時にガス化して、膜厚のコントロールが不可能再現よく製膜することは困難で、共蒸着によるペロブスカイト膜を作製し

でも再現(得られて1%程度)難しいことが分かった。そこで、新たな製膜法として、2段階製膜法を開発した。それは、ヨウ化鉛層を製膜した後に、メチルアンモニウム塩のガスに真空中で暴露することで、メチルアンモニウム塩がヨウ化鉛膜に浸透(インターカレーション)してペロブスカイト層が構築できることが分かった。

さらに、従来、コンパクト酸化チタン層としてゾルゲルにより製膜されていたが、本研究では金沢大学高橋・桑原研が開発した逆型有機薄膜太陽電池用化学浴酸化チタン膜をペロブスカイトに導入した。このプロセスは 150℃程度の温度で製膜が可能であり、ゾルゲルの 500℃程度の高温プロセスを必要としない。その結果大気暴露なしのシステムを用いて、変換効率 5%のペロブスカイト太陽電池の作製に成功した。さらに、本研究のシステムにより、製膜ステップでの大気暴露の影響を調べたところ、大気暴露なしの素子が最も性能が高く、メチルアンモニウムがペロブスカイト表面に析出している場合に大きく劣化することが分かった。

3. 今後の展開

XRDでは対応できないアモルファス性の有機半導体膜分子配向の in situ 測定の確立や、無機・有機バッファ層による分子配向制御を通して、従来のバルクヘテロを打ち破る単純多重積層型太陽電池の開発を行った。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことである。本研究では、まだまだ対応できる半導体に限りがある。したがって、今回の手法が汎用性のあるバルクヘテロに代わる新しく分子を制御できる構造とは言い切れない。今後、各種有機半導体への展開や、新たな分子配向制御材料の開発を行う予定である。そして、本研究はまだまだ低分子・蒸着系の枠の中に収まっており、有機薄膜太陽電池の本流である高分子・塗布系への展開はしていない。現在、高分子・塗布系での界面制御への取り組みを開始した段階で、今後、本研究で培った技術と知見を高分子・塗布系に展開する予定である。さらに、新しい太陽電池であるペロブスカイト太陽電池にも展開することで、従来のバルクヘテロを打ち破る夢をさらに突き詰めていきたいと思う。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

・XRDでは対応できないアモルファス性の有機半導体膜分子配向の in situ 測定の確立や、無機・有機バッファ層による分子配向制御を通して、従来のバルクヘテロを打ち破る単純多重積層型太陽電池の開発という点では、目標を十分達成できた。研究実施体制についても、2012年の産総研から金沢大学への移籍という大きなイベントがあったが、領域事務所やJSTの御協力によりスムーズに移行することができた。研究執行状況においても、in-situ 測定という特殊な測定装置と製膜装置を組み合わせる試みは機能するのか心配であったが、十分な成果と新たな知見を与えてくれ、今後の研究のメインテーマとして活用していきたい。

社会への波及効果としては、テーマとしては掲げていなかったが、この分子配向技術や単純多重積層技術を本流である高分子・塗布系に展開することで、さらに有機薄膜太陽電池分野への貢献ができるのではないかと思う。今後高分子・塗布系への展開に取り組むとともに、この技術をペロブスカイト太陽電池にも展開したいと考える。例えば、本研究の成果である蒸

着法によるペロブスカイト太陽電池の2段階製膜は、この研究に携わってきたから生まれたアイデアであり、このようなオリジナリティのある研究を展開していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題では、交互積層という新たな概念を導入し、有機薄膜太陽電池の高性能化に最適な製膜方法において、高品質化を目指し、亜鉛フタロシアニン(ZnPc)の結晶性と素子特性の向上に成功している。さらに、ヨウ化銅(CuI)の斜め蒸着によりナノロッド化することで素子特性を従来の共蒸着より大幅に向上させることに成功しており、この手法の原理を解明して、他の系(ドナー/アクセプタ系)に適用できることを実証し、学問分野を開拓するような成果につないでいくことが期待される。そこで、3年経過の中間評価の時点で、当初計画の交互分子積層の設計指針の検証を含め、新たな視点を取り込みつつ、研究を進めることで合意した。

當摩研究者は、低分子系の積層型有機薄膜太陽電池において、低速電子線回折(RHEED)や赤外反射吸収分光法(IR-RAS)を用いて、結晶成長を直接観察できる手法を開発し、有機分子の配向状態を明らかにすることができた。また、その知見を基に高効率化に繋がる有機半導体の多層積層技術を確立できた。具体的には、CuIナノロッドシート上に低分子系有機半導体ZnPcを積層することにより、高い光吸収能を持つZnPc膜を作製することができた。このような有機膜の相構造制御技術は、太陽電池の高効率化に向けて重要な知見となり、高く評価できる。また、産業技術総合研究所から金沢大学への昇任、異動という大きな変化があったにもかかわらず、着実に成果を出したことは、特筆に値する。得られた研究成果を積極的に論文発表し、論文5件が掲載され、特許2件が出願されており、評価できる。

一方、得られた太陽電池の変換効率は5%以下であり、最終目標の高効率化には至っていない。対象の有機薄膜太陽電池に対して変換効率は上昇しているものの、CuIナノロッド/ZnPc系で4.08%、ITO/DIPテンプレートを用いたDBP/C60系で5.0%であり、高効率化を達成することができなかった。太陽電池作製過程の地道な解析で成果を上げており、今後はこれまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出してもらいたい。さきがけプロジェクト「ペロブスカイト太陽電池」においても高効率化、耐久性改善の観点から蒸着法による今後の展開が期待されており、是非、新たな素子構造を提案していただきたい。有機の特長は新規半導体を合成することで多様な性質をもつ分子を生み出すことであるので、今回の研究成果をさらに発展させて効率の高い新しいタイプの有機太陽電池を創成することを期待する。今回、薄膜作製において、新しい概念を確立している。将来挑戦する広い分野において、このような新しいコンセプトを自らのアイデアに基づいて、どんどん提出でき、その結果として、新しい分野を形成できる、その分野の学問を牽引できる研究者として大成してほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Zhou Y., Taima T., Kuwabara T, Takahashi K., “Efficient Small-Molecule Photovoltaic Cells Using a Crystalline Diindenoperylene Film as a Nanostructured Template”, Advanced

Materials, 25 42, pp. 6069–6075 (2013).
2. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Glancing Angle Deposition of Copper Iodide Nanocrystals for Efficient Organic Photovoltaics” Nano Letters, 12, pp. 4146–415(2012).
3. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Phase separation of co-evaporated ZnPc:C60 blend film for highly efficient organic photovoltaics”, Applied Physics Letters,100, pp. 233302 (2012).
4. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Structural modifications of zinc phthalocyanine thin films for organic photovoltaic applications “, Journal of Applied Physics. 111, pp. 103117 (2012).
5. Zhou Y., <u>Taima T.</u> , Shibata Y., Miyadera T., Yamanari T., Yoshida Y., “Controlled Growth of Dibenzotetraphenylperiflanthene Thin Films by Varying Substrate Temperature For Photovoltaic Applications ”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95–10, pp. 2861–2866(2011).

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件(内1件は非公開)

1.

発 明 者: 當摩哲也、周英、吉田郵司

発明の名称:「有機薄膜太陽電池並びに有機薄膜太陽電池の製造方法」

出 願 人:独立行政法人産業技術総合研究所

出 願 日: 2012/1/20

出 願 番 号: 特願 2012-009718

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国内学会 1:岡本 宏樹, 桑原 貴之, 高橋 光信, 當摩 哲也, “低分子 p 型半導体材料における赤外分光を用いた分子配向の評価”第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌、北海道), 2014 年 9 月 17 日プレスリリース:2012 年 7 月 24 日: JST・金沢大学、「ナノロッドシートを用いた高効率有機太陽電池を開発」

研究報告書

「量子切断・波長変換による太陽光発電高効率化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成21年10月～平成27年3月

研究者: 田部 勢津久

1. 研究のねらい

太陽光発電の普及と高効率化は、人類の持続的生存のために不可避の目標である。現在普及・実用化している太陽電池の多くは、結晶シリコン系に代表される半導体の単 pn 接合からなっており、その光電変換効率の入射光波長依存性は材料半導体のバンドギャップ等の光学特性に支配されている。したがって、紫外・青色光の領域の短波長側では入射光子エネルギーの割に変換効率は低くなり、単接合型太陽電池の変換効率の上限を規定している、Shockley-Queisser 限界の一因となっている。その一方で、結晶シリコンや CIGS 半導体のバンドギャップは約 1.1eV であるため、これらの太陽電池の分光感度曲線は 1.2eV、波長 1 μm 付近でピークを持つ。そこで、可視光中心波長にピークを持ち、紫外から近赤外まで広帯域のスペクトルを有する太陽光成分のうち、0.5 μm 以下の短波長光子を量子切断により、2 倍数の 1 μm 光子に分裂させれば、より多くの電子-正孔対を発生させることができ、太陽電池の効率を高めることができるはずである。本研究では、長波長光には透明で、紫外・青色成分のみを選択的に吸収、量子効率 200%で波長 1 μm の鋭いスペクトル発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を行っている。現行のカバーガラスや透明電極に以上の様な波長変換機能を付与することにより、太陽電池の高効率化を目指す。量子切断現象は、希土類イオンの 4f エネルギー準位を巧みに利用して、短波長光子を 2 つの長波長光子へ変換するものであり、紫外-可視波長では良く知られた現象である。一方で、高効率レーザや蛍光体の活性中心である希土類元素のうち、 Yb^{3+} イオン(電子配置 $4f^{13}$: 4f 軌道にホール 1 ヶ)は、1.25eV 付近に励起準位を一つだけ有している。その単純なエネルギー準位構造ゆえに、多くの単独添加結晶およびガラスホスト中で、0.95 μm での直接励起時にほぼ 100%の量子効率で 1.0 μm 蛍光を示し、高効率ファイバレーザや固体 YAG レーザ材料の活性中心でもあることが良く知られている。

本研究では、エネルギードナーとなる希土類ドープメントの吸収光学遷移やホスト材料のバンド吸収端で、太陽光成分のうち近紫外から可視 0.5 μm までの広い波長域の光を吸収し、2 つの Yb^{3+} イオンへエネルギー伝達して 1 μm 光子を発する、新しい量子切断現象を利用する(図 1)ことにより、高効率太陽光発電への応用展開を計る。

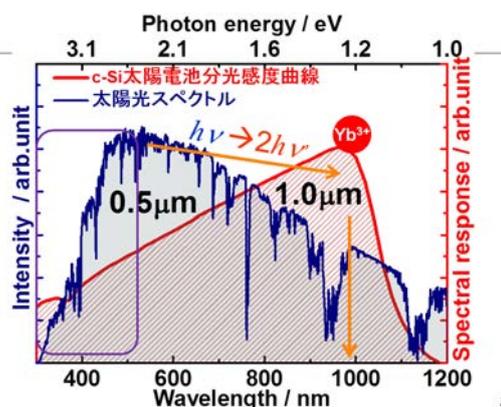


図 1 : 太陽光スペクトルと結晶 Si 感度曲線と波長変換の概念図。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、長波長光には透明で、紫外・青色成分のみを選択的に吸収、量子効率 200%で波長 $1\mu\text{m}$ の鋭いスペクトル発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を行った。

研究項目 A「 $4f-5d$ 許容電子遷移を示すガーネットセラミックスにおける青色 $\rightarrow 1\mu\text{m}$ 変換の発見」については、世界で初めて Ce-Yb 共添加系で、青色 $\rightarrow 1\mu\text{m}$ 波長変換する現象を発見した。光吸収が $5d\leftarrow 4f$ 許容遷移によるため、高い吸収断面積を有し、短波長太陽光成分の相当分を薄い材料厚さで吸収でき、かつエネルギー移動により $1\mu\text{m}$ へ波長変換する。またホストのガーネット固溶体の組成調整により、Ce: $5d$ 準位のエネルギー制御に取り組んだ。

研究項目 B「量子切断を示す希土類-Yb 共添加ガラスの開発と波長変換特性」については、 $1\mu\text{m}$ 発光中心である Yb^{3+} へエネルギー供給するドナーとして、 $2.5\sim 2.8\text{eV}$ 付近に吸収励起準位を有する Pr^{3+} イオンや Tb^{3+} イオンを選び、波長変換特性を調査した。ガラスをホストとして選び、高効率化を試みた。ドナーの量子効率向上のために、母体の透明性を保ちながら、フォノンエネルギーの低いフッ化物のナノ結晶をガラスマトリックス中に析出させ、選択的に両希土類イオンを結晶に固溶させることで、波長変換効率の向上に成功した。さらに同共添加系で、青色光の量子切断機構を検討し、 $1\mu\text{m}$ 光子以外に $1.3\mu\text{m}$ 光子発生も起こっていることを明らかにした。

研究項目 C「母体のバンド間遷移から Yb^{3+} へのエネルギー移動と波長変換」については、近紫外から可視紫にバンド吸収端を有し、かつ電導性を付与できる酸化物結晶として、 ZnO 、 In_2O_3 等を選び、 Yb^{3+} イオンをドーピングして、波長変換特性を調べた。 In_2O_3 に関しては、ITO の主成分で、結晶化学的に Yb_2O_3 と同型、かつ全率固溶であり、20%の高濃度ドーピングでも濃度消光することなく、 $0.4\mu\text{m}\rightarrow 1.0\mu\text{m}$ 変換ができることを見出した。 CeO_2 はホタル石型構造であり、8 配位のカチオンサイトを有するため、高い濃度で Yb ドーピングに成功した。またホストのバンド間遷移吸収により、 $0.4\mu\text{m}\rightarrow 1.0\mu\text{m}$ 変換ができることを見出した。

(2) 詳細

研究項目 A「4f-5d 許容電子遷移を示すガーネットセラミックスにおける青色→1μm 変換」

波長変換材料、特に Ce-Yb 共添加イットリウムアルミガーネット(YAG)の作製と光物性評価を行った。ガーネット結晶中における量子切断機構:セリウム(Ce)からイッテルビウム(Yb)へのエネルギー伝達:による、可視→近赤外蛍光現象を利用した酸化物波長変換蛍光体の作製を行った。まずはガーネット単相生成のための合成条件の確立を行った。得られた試料の波長変換特性、励起スペクトル、量子収率の評価を行い、ドーピング濃度の最適化を計った。

試料作製は酸化物原料を用いた固相反応により真空電気炉を用いて行い、得られた試料の X 線回折測定により、生成結晶相の同定し、ガーネット単相生成のための合成条件の確立を行った。Ce-Yb 濃度依存性の調査より、Ce0.5%、Yb10%の時に青色→近赤外変換効率が最大となり、1μm 発光強度が最大となること(図2)を明らかにした。積分球による全放射束測定からは、量子収率は 20%であることがわかった。

波長変換材料として期待される Ce³⁺-Yb³⁺: YAG 結晶において、ドナーである Ce³⁺の蛍光寿命の Yb³⁺濃度依存性から Ce³⁺から Yb³⁺へのエネルギー移動効率を見積もった。Yb を共添加した試料で Ce³⁺の蛍光寿命の減少を観測し、Yb 濃度 10%において、エネルギー移動効率は 60%程度であると見積るができた。

YAG 中の Ce の発光波長は 530nm であり、量子切断のためには最低 5d 準位のエネルギー位置がやや低く、ET のドナー準位として最適とはいえない。そこでガーネット宿主組成を変え、配位子場(5d 軌道分裂)チューニングによる、波長変換効率の向上を図った。

Ce 単独添加ガーネット蛍光体に関するこれまでの知見によれば、Y の占める 12 面体サイトをイオン半径の小さな Lu で、Al の占める八面体、四面体サイトをイオン半径の大きな Sc や Ga で置換すると 5d 軌道の配位子場分裂が減少するため、発光始準位である最低 5d 軌道のエネルギー位置が上昇し、吸収・発光波長がブルーシフトすることが知られている(図3)。そこで、(Y,Lu)₃(Sc,Ga)₂(Ga,Al)₃O₁₂系で系統的に固溶体の作製を行い、5d 準位位置と波長変換特性の関係を調査した。またガーネットは立方晶構造であることから、透光性セラミックスの作製も行った。YAG, YSAG, YAGG, YGG などガーネット構造の八面体サイト四面体サイトを置換した組成の異なる試料を作製し、光物性を調べた。Ce³⁺:5d 軌道の高さが 20,000cm⁻¹ に近づくにつれて、Yb³⁺へのエネルギー移動(ET)効率が高くなることを明らかにした。また副産物(セレンディピティ)として YAGG:Ce,Cr ガーネットで長残光が起こることを発見した。Appl. Phys. Lett. 104, (2014) 101904 (4p). 日没後の夜間発電の可能性を示すものである。

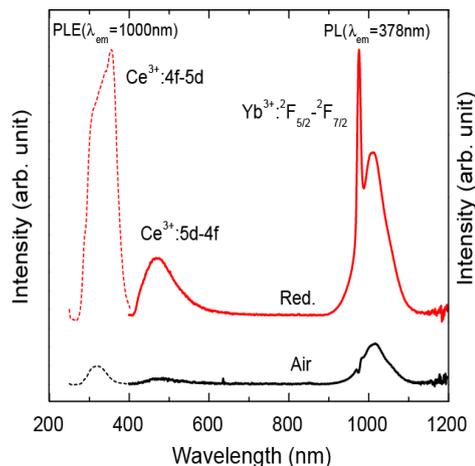


図 2 : Ce-Yb 系の発光スペクトル。



図 3 : LuAG, YAG, GdAG 固溶体セラミックスの写真。

研究項目 B「量子切断を示す希土類-Yb 共添加透明セラミックスの開発と波長変換特性」

Pr³⁺, Yb³⁺系における量子切断現象を検証する上で、ドナーである Pr³⁺:³P₀ 準位の寿命を測定し、Pr³⁺から Yb³⁺への ET 効率を算出した。Pr³⁺-Yb³⁺共添加フッ化物結晶析出結晶化ガラス試料の Pr³⁺:³P₀ 準位の蛍光寿命は、Pr³⁺単独添加試料のそれよりも短くなり、量子切断過程の第一段階の ET 効率は最大で 80%と見積もられた。また量子切断・波長変換機構を調べるために、励起波長や試料温度を変えて発光スペクトルを測定ことにより、青色励起時の発光機構を考察した。可能性としては、図4に示す様に、(I)³P₀→¹G₄ の 2 段階発光、(II)Pr から Yb への 2 段階 ET、(III)³P₀ 準位から一段階 ET と ¹G₄ 発光(1.3μm)、(IV)³P₀ 発光と ¹G₄ から Yb への一段階 ET が考えられる。このうち、(III)の機構が最も高い確率で起こっていることが明らかとなった。つまり量子切断は起こっているが、1μm 光子+1.3μm 光子への変換であり、青色→1μm 変換の量子効率は 80%を下回る。

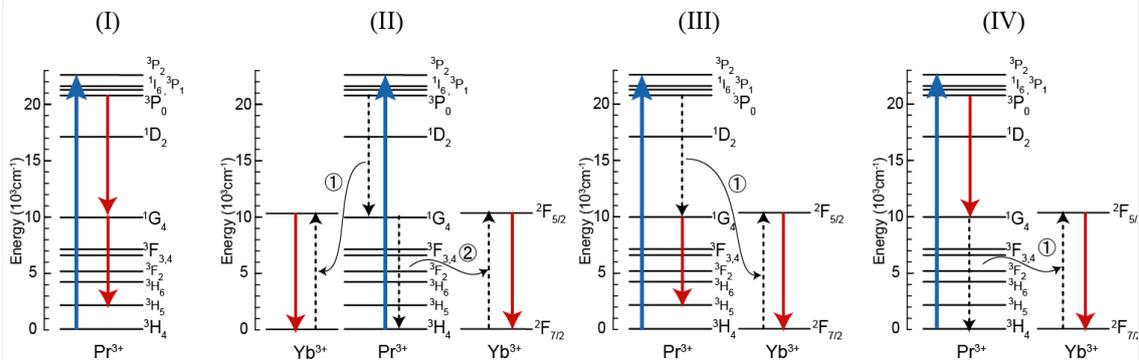


図 4 : Pr-Yb 添加系における可能なエネルギー移動機構。

これまでにガラスやフッ化物結晶で、2 段階エネルギー移動(ET)により、青色→1μm 量子切断が起こることを確認している Pr³⁺- Yb³⁺の組合せで、ホスト材料として、立方晶構造で、ランタニドを高濃度で固溶可能、またフォノンエネルギーも小さいために ETドナーである Pr³⁺:³P₀ 準位の高効率化が期待できる Y₂O₃ や Gd₂O₃ 酸化物を Pr³⁺- Yb³⁺のホストとして選択し、その透光性セラミックスの作製を行った。共沈法によるナノ粉末の作製や、スリップキャスト法によるペレットの成形、種々の助剤の添加がセラミックスの透光性に与える影響について調べ、それぞれの方法で得られた沈殿物やナノ粉末の粒子の形態、サイズは、SEM と粒径分布装置により観測し、焼結した試料については透過率測定や SEM による表面観察を行伊、条件の最適化を行った。さらに、Pr³⁺- Yb³⁺共添加 Y₂O₃について、その可視-近赤外での光学特性を評価し、波長変換機構の解明を行った。

研究項目 C「母体のバンド間遷移から Yb³⁺へのエネルギー移動と波長変換」

CeO₂ 結晶に Yb をドーピングし、400nm 以下のバンド励起で、Yb³⁺への ET の結果、1μm 発光が観測された。紫外から 1000 nm への波長変換機能を持つ多結晶 Yb³⁺添加 In₂O₃ の作製に成功した。Yb³⁺を添加した試料において、1000 nm 付近に Yb³⁺の f-f 遷移による吸収が観測され、添加量の増加に伴い、回折パターンは立方晶 Bixbyite 型のまま不変で格子定数のみが増加したことから、ホストへの Yb³⁺の固溶が確認された。Yb³⁺の添加量の増加に伴い、バンドギャップは増加した。図5に示す様に、378 nm 励起で、Yb³⁺の ²F_{5/2} から ²F_{7/2} への遷移に相当する

1000 nm 付近の発光が観測された。360 nm 付近、470 nm 付近にピークを持つ励起バンドが得られ、前者はホストのバンド間遷移、後者は酸素欠陥に由来すると考えられる。二種類の励起光 (378 nm、488 nm) で Yb^{3+} の発光のスペクトル形状に違いが観測されたため、 Yb^{3+} は少なくとも 2 つの異なる配位環境にあり、ホストにより吸収されたエネルギーは 2 種類の Yb^{3+} へ選択的に移動することが示唆された。

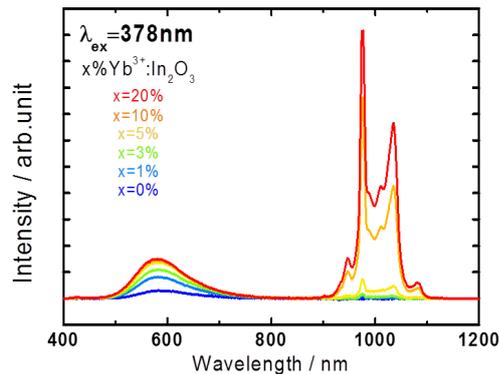


図 5 : $(\text{In}_{1-x}\text{Yb}_x)_2\text{O}_3$ の発光スペクトル。

研究項目 D「PLD 法による透明導電薄膜の作製と波長変換」

ITO のホストである In_2O_3 に Yb^{3+} を添加した薄膜を PLD 法で、4 種類の一定酸素分圧下でシリカガラス基板に蒸着を行い、熱処理を行った。すべての試料は可視域全体で高い透過率を持つこと、バンドギャップは 3.6~3.8 eV と算出された。熱処理を行わない、蒸着後の「as-depo」試料はアモルファスだが、熱処理を行うことで In_2O_3 と同形の結晶構造へ変化し、紫外励起で 1 μm 付近に Yb^{3+} による鋭い発光が観測され、その強度は熱処理温度の上昇に伴い増加した。観測励起帯から、透明薄膜のホストのバンド吸収からの波長変換であることがわかった。

3. 今後の展開

量子切断による光子数倍増という当初の目標を達成することができなかったが、通常蛍光 (1 光子 → 1 光子長波長変換) による太陽電池効率向上は他の研究者により報告されている。5 年半に渡り模索を続けてきた末の現時点の見解では、 Yb^{3+} イオンを介する波長変換機構において、ある消光機構が介在し、量子切断が起こっていても量子効率が 100% を超えることができない。一方、研究遂行の途中で、研究対象と同系列の Ce 添加ガーネット結晶が Cr 共添加により、光を蓄え、励起光遮断後も 10 時間以上の長時間に渡って残光を示すことを偶然発見した。これを太陽電池と組み合わせると夜間発電を可能とする可能性がある。1994 年に開発され今日普及している夜光塗料 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Dy}$ 残光蛍光体は紫外光でのみ蓄光が可能であるが、今回発見した Ce ガーネット系材料は近紫外光のみならず青色光での蓄光も可能であり、照射光遮断後に緑からオレンジの波長で長残光を示す。光吸収と発光の時間軸がずれた形であるが、これも一種の波長変換であり、同時に蓄「光エネルギー」材料の開発につながった。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、太陽光成分のうち、0.5 μm 以下の短波長光子を量子切断により、2 倍数の 1 μm 光子に分裂させて、太陽電池の電子-正孔対発生効率を高めることを目標とした。そのた

め、長波長光には透明で、紫外・青色成分のみを選択的に吸収、量子効率 200%で波長 $1\mu\text{m}$ の鋭いスペクトル発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を行ってきた。

研究項目 A については、世界で初めて Ce-Yb 共添加系で、青色→ $1\mu\text{m}$ 波長変換する現象を発見し、*J.Appl.Phys.*誌に発表した【論文1】。光吸収が $5d\leftarrow 4f$ 許容遷移によるため、高い吸収断面積を有し、短波長太陽光成分の相当分を薄い材料厚さで吸収でき、かつエネルギー移動により $1\mu\text{m}$ へ波長変換する。この材料の発見は、高く注目を集め、同論文は 70 回の被引用回数を数えている。その後、ホストのガーネット結晶の固溶体組成調整により、ドナーである Ce:5d 準位のエネルギーチューニングによるエネルギー移動効率向上に取り組んだが、結果的に量子効率 100%を超えておらず、成果に不満を感じている。

研究項目 B については、 $1\mu\text{m}$ 発光中心である Yb^{3+} へエネルギー供給するドナーとして、励起準位のちょうど 2 倍強の 2.5~2.8eV 付近に吸収励起準位を有する Pr^{3+} イオンや Tb^{3+} イオンを選び、波長変換特性を調査している。ホストとして、透明なカバー材に適しているガラスを選び、高効率化を試みている。ドナーの量子効率向上のために、母体の透明性を保ちながら、フォノンエネルギーの低いフッ化物のナノ結晶をケイ酸塩ガラスマトリックス中に析出させ、選択的に両希土類イオンをフッ化物結晶に固溶させることで、波長変換効率の向上に成功している。この手法は特に Pr^{3+} イオンに関しては、エネルギードナー準位である $^3\text{P}_0$ 準位の量子効率が、多フォノン緩和により低下しやすいため、有効に働くことを見出している。さらに同共添加系で、青色光の量子切断機構を詳細に検討し、 $1\mu\text{m}$ フォトン以外に $1.3\mu\text{m}$ 光子発生も起こっていることを分光学的に明らかにした。

研究項目 C については、近紫外から可視紫にバンド吸収端を有し、かつ電導性を付与できる酸化物結晶として、 ZnO 、 In_2O_3 等を選びに Yb^{3+} イオンをドーピングして、波長変換特性を調べている。これは、太陽電池セルを構成する透明導電膜に波長変換機能を付与することを念頭に置いたものであり、既存セルの構造を大幅に変えることなく、入射フォトン数を増やすというアイデアである。 In_2O_3 に関しては、ITO の主成分で、結晶化学的に Yb_2O_3 と同型、かつ全率固溶であり、20%の高濃度ドーピングでも濃度消光することなく、 $0.4\mu\text{m}\rightarrow 1.0\mu\text{m}$ 変換ができることを見出した。 CeO_2 はホタル石型構造であり、8 配位のカチオンサイトを有するため、高い濃度で Yb ドーピングに成功した。またホストのバンド間遷移吸収により、 $0.4\mu\text{m}\rightarrow 1.0\mu\text{m}$ 変換ができることを見出した。

以上、本研究では、Yb の $1\mu\text{m}$ 発光を利用するという共通基盤は堅持しつつ、3 つの異なる視点から、透光性セラミックス、ガラス、導電性薄膜材料をホストとして、波長変換の発現を見出している。しかし未だ量子効率 100%を超える材料系の発見に至っておらず、各 3 つの項目において研究期間内に高効率化の実現には至らなかった。一方で、本研究の概念は注目を集めており、6-(3)に記載した以外にも国際会議招待講演数は枚挙に暇がない。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

広帯域の太陽光のうち、 $0.5\mu\text{m}$ 以下の短波長光子を量子切断で、2つの $1\mu\text{m}$ 長波長光子に分裂させれば、高い効率で電子・正孔対を発生させることができ、結晶Si太陽電池の光電

変換効率の増大が期待される。ここで使用される量子切断用蛍光体は、1つの高エネルギー光子を吸収して、より低エネルギーの2つの光子を放出する蛍光体で、太陽電池応用として、ドナー(セリウム; Ce^{3+})とアクセプター(イッテルビウム; Yb^{3+})を共添加したYAG(イットリウムアルミニウムガーネット)を基本系とする結晶宿主材料やガラス宿主材料などの最適な量子切断を示す材料組成を検討する必要がある。田部研究者は、これまでに、紫外可視成分を吸収し、高量子効率で $1\mu m$ 発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を進め、 P^{3+} - Yb^{3+} 共添加オキシフロライド透明結晶化ガラスの可視-近赤外波長変換特性の評価研究において、エネルギー移動のメカニズム解析に注力している。

本研究では、長波長光には透明で、紫外・青色成分のみを選択的に吸収、量子効率200%で波長 $1\mu m$ の鋭いスペクトル発光を示す波長変換材料(ガラス、透光性セラミックス、透明導電膜)の探索を行った。 Yb の $1\mu m$ 発光を利用するという共通基盤は堅持しつつ、3つの異なる視点から、透光性セラミックス、ガラス、導電性薄膜材料を宿主として、波長変換の発現を見出している。しかし未だ量子効率100%を超える材料系の発見に至っておらず、各3つのテーマにおいて研究期間内に高効率化の実現には至らなかった。量子切断・波長変換という極めて重要で困難な研究課題に挑戦したことは高く評価できる。その証拠として、本研究の概念は注目を集めており、多くの国際会議に招待されている。結果を着実に論文化し、70件以上の引用がある論文もあり、国際的な注目を浴びている。波長変換材料という観点で学術的あるいは応用的観点から優れた成果が得られている。世界で初めてCe-Yb共添加系で、青色→ $1\mu m$ 波長変換する現象を、更に、光を蓄え、励起光遮断後も10時間以上の長時間に渡って残光を示すことを発見した。

Yb の $1\mu m$ 発光を利用した波長変換材料の開発において、宿主材料として透光性セラミックス、ガラス、導電性薄膜材料の可能性を系統的に調べ上げたが、波長変換の量子効率100%を超える材料系の実現までには至らず、今後の課題として残った。 Yb^{3+} イオンを介する波長変換機構において、どのような消光機構が働き量子効率が100%を超える量子切断プロセスを妨げているのかメカニズム解明とその制御法の研究を期待したい。材料探索の方法は正しく、エネルギー移動を効率化する何かが足りないと思われる。そこにたどり着くことを期待する。現時点では、量子効率が100%を超えることはなかったが波長変換効率向上の可能性は残っている。波長変換材料としては優れた材料を見出している。今回の検討結果をもとに、波長変換、量子切断ともに実用化できるための条件、そのような系の可能性探索法など、この分野をさらに進めるための指針を明確にしてほしい。量子切断による光子数倍増は Yb イオン系では未達成であったが、ならば量子切断による光子数倍増を実現するための条件は何かを研究成果をもとに明確にするために、この現象の基礎研究を続け、量子効率の向上に努めて欲しい。100%以上の波長変換ができていないが、変換を阻害する本質的な機構を明らかにすれば、ブレークスルーにつながるはずで、今回、原理を確立したことは、100%以上が得られなくても、評価して良い。粘り強く、原理に立ち戻って原因を明らかにすれば100%を超えることも考えられ、是非、実現してこの分野を牽引してほしい。完全でなくても、原理的に新しいコンセプトを提案し、この分野やさらに発展させた分野を牽引する研究者として大成してほしい。今後は、より大胆な発想による挑戦を実行し、この分野の真の開拓者を目指して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. J. Ueda, S. Tanabe, "Visible to near infrared conversion in Ce ³⁺ -Yb ³⁺ codoped YAG ceramics", <i>J. Appl. Phys.</i> 106[4], (2009) 043101 (5p). |
| 2. Y. Katayama, S. Tanabe, "Near infrared downconversion in Pr ³⁺ -Yb ³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics", <i>Optical Materials</i> 33[2], (2010) 176-179. |
| 3. S. Ye, Y. Katayama, S. Tanabe, "Down conversion luminescence of Tb ³⁺ -Yb ³⁺ codoped SrF ₂ precipitated glass ceramics", <i>J. Non-Cryst. Solids</i> 357, (2011) 2268-2271. |
| 4. Y. Katayama, S. Tanabe, "Mechanism of quantum cutting in Pr ³⁺ -Yb ³⁺ codoped oxyfluoride glass ceramics", <i>J. Lumin.</i> 134, (2013) 825-829. |
| 5. Y. Zhuang, S. Tanabe, "Forward and back energy transfer between Cu ²⁺ and Yb ³⁺ in Ca _{1-x} CuSi ₄ O ₁₀ :Yb _x crystals", <i>J. Appl. Phys.</i> 12[9], (2012) 093521 (6p). |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- (1) S. Tanabe, J. Ueda, T. Nakanishi, "Active glass ceramics for photonic applications", "Oxide-based Materials and Devices IV", *SPIE OPTO, Photonics West 2013* (San Francisco, 2013.2.4 (招待講演))
- (2) S. Tanabe, "Spectroscopy of Yb-doped Downconversion Materials for Efficient Photovoltaics", *Symposium: "Photon absorption for solar energy harvesting", 19th International Material Research Congress 2010*, Cancun, 2010/8/17 (招待講演)
- (3) S. Tanabe, "Novel optical glass and ceramics for green photonics", *18th International Symposium on Non-Oxide and New Optical Glasses (ISNOG)*, Saint-Malo, France, 2012.7.2 (基調招待講演)
- (4) S. Tanabe, J. Ueda, "Rare-earth Doped Phosphor Materials for Green Technologies." *2011 Material Research Society (MRS)*, (San Francisco, 2011.4.28 (招待講演))
- (5) S. Tanabe, "Bandgap Engineering of Persistent and Photo-Stimulated Phosphors and their Photo-Electric Properties", *Phosphor Global Summit 2014*, San Diego, 2014.3.27 (招待講演)
- (6) 上田純平、田部勢津久、「波長変換用蛍光体材料—白色 LED・太陽電池への応用を中心として—」(監修: 山元明、磯部徹彦、シーエムシー出版, 2012) 第4章 太陽電池の効率向上のための波長変換材料 "4.青色光から近赤外光への変換", pp.190-199.
- (7) 田部 勢津久、片山 裕美子、「希土類含有量子切断波長変換材料」、*MATERIAL STAGE* 12[12], (2013) 51-55. (依頼執筆総説)
- (8) 田部勢津久、「グリーンテクノロジーを指向した希土類波長変換材料」、「希土類」No.59, (2011) 11-18. (依頼執筆総説)
- (9) 田部勢津久、上田純平、「高効率太陽光発電のための可視-近赤外波長変換材料」、「マテリアルズインテグレーション」23[1], (2010) 34-39. (依頼執筆総説)

研究報告書

「光捕集アンテナ構造を組み込んだ光合成型光電変換デバイスの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 浅岡 定幸

1. 研究のねらい

植物の光合成反応では、励起子生成と輸送を効率よく行うアンテナ色素系、電荷分離を司る反応中心、電荷を再結合させることなく電位勾配に従って一方向に輸送する電子伝達系が、それぞれ空間的に分離して存在し、協働することによって高い光電変換効率を実現している。有機薄膜太陽電池の光電変換層において、このように各機能を分担させることができれば、材料設計の自由度は飛躍的に高まるものと期待されるが、これを実現するためには、それぞれの機能を担う機能性分子を薄膜内の空間において、相対的な位置と距離、方向を決めて正確に配置する手法の開発が必須となる。

さきがけ研究者らはこれまでに、両親媒性液晶ブロック共重合体を用いて、基板上に塗って熱処理するだけで、薄膜を垂直に貫通した高規則性シリンダー型のマイクロ相分離構造薄膜を、大面積に高い再現性で作製する手法を確立している。さらに、この相分離界面をテンプレートとして、緑色光合成細菌の光捕集複合体に見られるような、色素分子が環状または管状に集積化した構造を、一段階で簡便に作製する手法を確立している。本研究ではこの色素構造体を基に、光捕集部と電荷分離・輸送部を構築し、互いに協働させることによって、緑色光合成細菌の光捕集複合体の構造と機能を人工系で再現した光電変換デバイスの作製を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

両親媒性ブロック共重合体の親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入することによって、相分離界面に位置選択的にポルフィリンを環状(または管状)に配列させることができる(図1)。ポルフィリン周りの分子構造と、スメクチック層状構造によって規定される膜厚方向の環状構造間の距離を最適化することによって、ポルフィリン間での励起エネルギー移動時定数は 4.6 ps まで向上した。紅色光合成細菌の LH2 などの天然の光捕集アンテナに比べれば未だ1桁程度遅いものの、それに迫る高速な励起エネルギー移動経路がマイクロ相分離薄膜中に形成されていることが明らかとなった。またポルフィリンの直近に 1,2,3-トリアゾールを導入することによって、中心垂鉛への軸配位を通じてポルフィリン環がスリップスタックした会合体を形成させ、エネルギー移動速度を向上させることに成功した。

ヨウ素電解液中で、透明導電膜であるITO基板上に製膜したマイクロ相分離薄膜の光電流応答を測定し、膜厚依存性を調べたところ、200nm以上の範囲まで膜厚に対して光電流量が単調増加する傾向が認められた。このことは、薄膜全体で集光された励起エネルギーが電荷分離サイトとなる電極表面付近のポルフィリンまで移動していることを示しており、薄膜中にポルフィリンを環状集積化した構造体が光捕集アンテナとしての役割を果たしていることを示唆している。また、一般的な色素増感太陽電池の作製法に基づいて、多孔質酸化チタン(TiO₂)を

塗布した基板をブロック共重合体の溶液に浸漬・吸着させた電極を用いてデバイスを作製し、I-V 特性を評価したところ 1.35%の変換効率を示し、熱処理によるナノ構造の規則性の向上に伴って2~4倍程度まで変換効率が向上することが判った。

シリンダードメインとマトリクスドメインに電荷輸送経路を導入する手法を検討した。親水鎖のポリエチレンオキシド(PEO)から成るシリンダー部のイオンまたは低分子の選択透過性を利用することで、ドメイン選択的なポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)やポリピロールの電解重合、酸化亜鉛の導入に成功した。また、疎水鎖の側鎖液晶メソゲンに燕尾型の置換基を有するペリレンジイミド(PDI)を導入したブロック共重合体を合成し、マイクロ相分離構造の形成について検討した。側鎖リンカー部にジシロキサンユニットを導入することで等方相転移点を熱処理可能な温度域まで低下させ、体積分率の観点から疎水鎖の重合度を適正化することによって、垂直

配向シリンダー型のマイクロ相分離構造の形成に成功した。分光学的測定から、PDI は強くスタックしており、ホッピングによる電荷輸送に適した分子配列を有していることが示唆された。

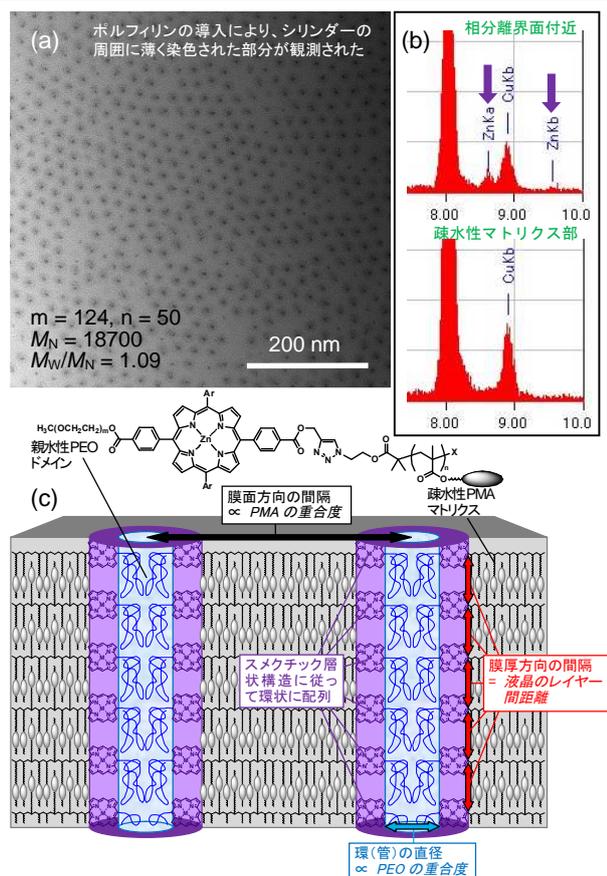


図 1 親・疎水鎖の連結点にホルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体のマイクロ相分離薄膜: (a) 薄膜のTEM像(RuO₄染色), (b) 無染色薄膜のSTEM-EDX観察における、相分離界面および疎水性マトリクス部のEDXプロファイル, (c) 薄膜中での分子配列の模式図

(2) 詳細

研究テーマ A 「ブロック共重合体の分子構造の最適化」

相分離界面に集積化されたポルフィリン間での高効率励起エネルギー移動を達成するために、ポルフィリン周りの分子構造およびブロック共重合体の重合度、側鎖長について最適化を行った。

本研究のブロック共重合体の疎水性液晶鎖は、薄膜中で基板に対してメソゲンが垂直に配向したスメクチック液晶相を示す。疎水鎖の側鎖リンカー部の長さを変化させれば、層間距離が変化するため、シリンダー界面に集積化されたポルフィリン間の相対距離を制御することができる。リンカー部の炭素数が5以上の範囲では、炭素数の減少に伴って層間距離は3.7から2.8nmまで直線的に減少した。ポルフィリンからの発光に関して時間分解蛍光測定を行ったところ、ポルフィリン周りの分子構造に変化はないことから、溶液中ではリンカー長に関わりなく一成分で同じ2.3 nsの蛍光寿命を与えたのに対して、薄膜中では新たに1.1 nsと300 ps程

度まで短寿命化した 2 成分が現れ、リンカー長の減少に伴ってこれらの成分の寄与が増大することが判った。このことは、ポルフィリンがシリンダー界面に環状に近い形で集積化されていることを裏付けるものであり、これら 2 つの成分はそれぞれ環状構造内部、およびシリンダーに沿って並んだ環状構造間での励起エネルギー移動に基づくものと考えられる。

ポルフィリンと親・疎水鎖の連結部をエステル基からエーテル基に変更したところ、溶液中ではほとんど変化が見られなかったのに対して、薄膜中では 2 つの寿命成分とも顕著な短寿命化が観測された。エステル基からエーテル基に単純化することによってポルフィリンの配列の乱れが低減され、エネルギー移動効率が向上したものと考えられる。さらに、親・疎水鎖ともにエーテル基で連結した共重合体について側鎖長を短縮したところ、短寿命成分から推算されるエネルギー移動時定数は 4.6 ps まで向上した。紅色光合成細菌の LH2 などの天然の光捕集アンテナに比べれば未だ 1 桁程度遅いものの、それに迫る高速な励起エネルギー移動経路がマイクロ相分離薄膜中に形成されていることが明らかとなった。

植物の光捕集アンテナを構成する各クロロフィル分子は、軸配位により精密に配向方向を制御されて会合構造を形成している。上述の共重合体では、いずれもポルフィリンユニットは主鎖に対して単結合周りに自由回転できることから、配向方向を精密に制御することは困難である。さらに効率の高いアンテナ系を構築するためには、相分離界面においてポルフィリンそのものの会合状態と配向方向をコントロールする必要がある。そこで、1,2,3-トリアゾールをポルフィリンの直近に導入した共重合体を Click 反応により合成した。紫外可視吸収スペクトルにおいて、マイクロ相分離構造形成に伴って Soret 帯の分裂が確認され、中心亜鉛への軸配位によるスリップスタック構造の形成が示唆された。溶液中での蛍光寿命は僅かに短寿命化するものの一成分であるのに対して、薄膜中では二成分となり、相分離構造の形成に伴って長短両寿命成分とも顕著な短寿命化が観測された。短寿命成分から算出される時定数は 179 ps に達し、軸配位を持たない共重合体に対して約 2.5 倍に向上した。

研究テーマ B 「膜外アンテナを模した光捕集アンテナ薄膜の作製とデバイス化」

ITO 基板上にポルフィリンを連結点に導入した直鎖状ブロック共重合体の薄膜を作製し、ヨウ素/アセトニトリル電解液中で光電流応答を測定したところ、数 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の光電流応答が観測された。光電流の膜厚依存性を調べたところ、200nm 以上の範囲まで膜厚に対して光電流量が単調増加する傾向が認められた(図 2)。膜厚方向のポルフィリン環状構造間の距離は 3.7nm であり、電子がホッピングによって伝導するのは困難であることから、励起エネルギーが電極表面付近のポルフィリンまで移動した後に、シリンダー内部を拡散してきたヨウ素との間で電荷分離したのと考えられ、ポルフィリンを相分離界面に高密度集積化した構造が集光アンテナとして機能していることが示唆された。

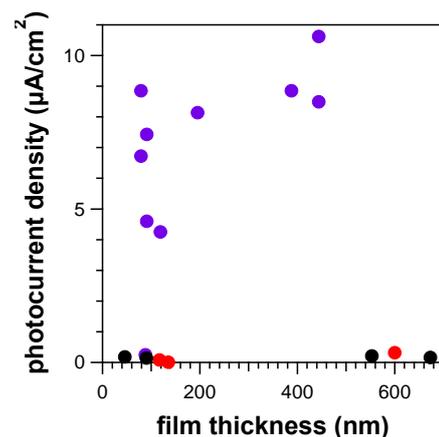


図 2 光電流値の膜厚依存性: 428 nm 単色光照射 ($2.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$), 1 M LiI, 26 mM $\text{I}_2/\text{CH}_3\text{CN}$ 溶液中, -500 mV vs Ag/AgCl. 連結点にポルフィリンを有する BCP (紫), ポルフィリンを持たない BCP (黒) と ZnTPP とのブレンド (赤) 薄膜

ヨウ素電解液中で有意な光電流応答が確認されたことから、一般的な色素増感太陽電池の作製法に基づいて、多孔質 TiO₂ を塗布した基板をブロック共重合体の溶液に浸漬・吸着させた電極を用いてデバイスを作製した。I-V 特性を評価したところ 1.35% の変換効率を示し、熱処理によるナノ構造の規則性の向上に伴って 2~4 倍程度まで変換効率が向上することが判った(図 3)。浸漬した溶液の濃度が非常に薄いため、表面に吸着した色素量は少ないものと考えられる。各シリンダーは独立した電池系とみなすことができるため、疎水鎖の重合度を低減することによってシリンダー間距離を短縮し、液晶側鎖を短縮することによって薄膜中のポルフィリン密度を増加させ、さらに膜厚を厚くすることによって集光に寄与するポルフィリンユニットの数を増加させることができれば、さらに変換効率が向上するものと期待される。

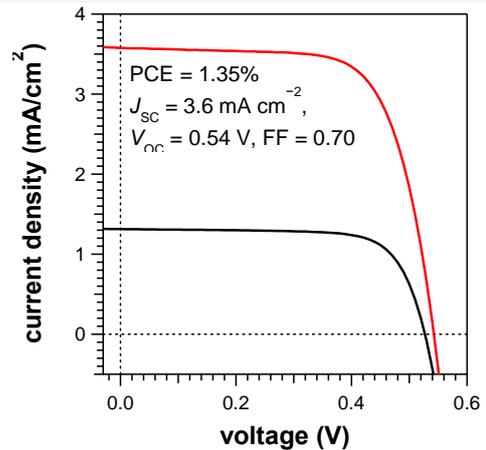


図 3 ポルフィリンを有する BCP を色素層に用いた色素増感太陽電池の I-V 特性 熱処理前(黒)および後(赤)の薄膜

研究テーマ C 「構造明確な電荷輸送経路を持つ光電変換層の作製」

初期のブロック共重合体では、親水性シリンダー部分と疎水性液晶マトリクス部分は絶縁体であるため光電変換機能に寄与しないことから、これらのドメインを電荷輸送経路として利用する手法の開発を行った。

親水鎖の PEO は、ナノスケールの空間に閉じ込められることによって融点が低下するため、常温で液体状態であることから、シリンダードメインを通じてイオンや低分子を透過することができる。ITO 基板上に相分離薄膜を作製し、これを作用極として 3,4-エチレンジオキシチオフェン(EDOT)やピロールを定電流電解したところ、シリンダードメインで選択的に重合し、PEDOT またはポリピロールのナノピラーが生成することを確認した(図 4a)。

相分離薄膜をジエチル亜鉛/トルエン溶液に浸漬した後、気相中の水分と反応させることによって、シリンダードメインに酸化亜鉛を選択的にドーピングできることを見出した(図 4b)。また、ジエチル亜鉛溶液に薄膜を翳すことによって、気相中でドーピングすることもできる。前者の溶液法では薄膜表面側から、後者の気相法では基板側からドーピングされることから、順型と逆型のデバイスを作製する際に適したドーピング法を選択できる。また、親水性のオリゴエチレンオキシドを導入したポルフィリンやフラレンのような低分子や、水溶

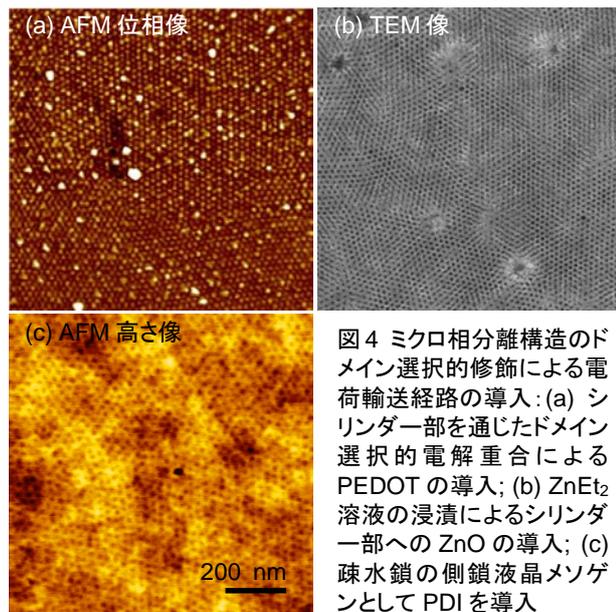


図 4 ミクロ相分離構造のドメイン選択的修飾による電荷輸送経路の導入: (a) シリンダー部を通じたドメイン選択的電解重合による PEDOT の導入; (b) ZnEt₂ 溶液の浸漬によるシリンダー部への ZnO の導入; (c) 疎水鎖の側鎖液晶メソゲンとして PDI を導入

性のスルホン酸側鎖を有するポリフェニレンビニレン(PPV)やPEDOT:PSSなどの共役高分子を単純にブレンドし、混合製膜することによっても、選択的にシリンダードメインに導入できることも確認した。これらの薄膜ではいずれも明確な蛍光消光が観測されたことから、シリンダードメインに導入した電子供与体や電子受容体との間で効率よく電荷分離が起こることが示唆された。

一方、疎水性ドメインについては、液晶メソゲンとして半導体液晶分子を導入することによって、電荷輸送能の付与を試みた。長鎖の燕尾型のアルキル基を導入した PDI を、アルキル基を介して側鎖に導入した疎水鎖は、200℃以下でサーモトロピック液晶相を示さなかったため、リンカー部にジシロキサンユニットを導入したところ、熱処理可能な温度域まで液晶相転移点が低下することを見出した。ペリレンジイミドを導入したモノマーユニットは分子量が大きいため、疎水鎖の体積分率の観点から従来型のものに比べ低い重合度に抑える必要がある。疎水鎖の重合度について検討したところ、46 量体以下のものでは非常に高い規則性で六方に配列したドットパターンが観測されたことから、疎水鎖の体積分率を低減することによって、容易に規則性の高い垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造を形成できることが明らかとなった(図 4c)。薄膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて 0-1 バンドの吸光度が相対的に増大したこと、さらに蛍光スペクトルにおいて強いエキシマー発光が観測されたことから、PDI が強くスタックした構造体が形成されていることが示唆され、ホッピングによる電荷輸送に適した分子配列を取っていることが判った。

以上のように、シリンダードメインとマトリクスドメインに電荷輸送経路を導入する手法として幾つかの方法を確立しつつある。現在これらの方法を応用し、有機薄膜太陽電池デバイスの作製を検討している。

研究テーマ D「塗布法によるペロブスカイト太陽電池の作製」

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さきがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。

ペロブスカイト太陽電池を安定的に自作する基盤を確立するため、既報の太陽電池デバイスの作製法に基づき、梅山研究者と連携して再現実験を行った。コンパクト層、ポーラス層、ペロブスカイト層それぞれについて詳細な製膜条件を検討した結果、水分の影響が最も大きいことを突き止め、安定的に 10%以上の変換効率を与えるデバイスを作製する方法を確立した。併せて、マイクロ相分離構造を有する正孔輸送層の作製に取り組み、トリフェニルアミンを疎水鎖の側鎖に導入した両親媒性ブロック共重合体を合成し、マイクロ相分離構造の発現を確認した。

3. 今後の展開

完全垂直配向したシリンダー型のマイクロ相分離界面をテンプレートとして、ポルフィリンを高密度集積化し、光捕集アンテナに適した環状構造を形成させる手法については一定の成果が得られており、励起エネルギー移動速度を向上させる方向性についても多くの知見が得られ

た。ポルフィリンの環状配列については、同様の金属錯体において亜鉛を重金属に置換することによって、斜入射小角 X 線散乱の回折パターンから環状構造体がスメクチックレイヤー間距離と一致した間隔をもって配列している根拠を得つつあり、本研究のターゲットである紅色光合成細菌の光捕集アンテナを模倣した構造が形成されていることを近々に実証できるものと考えている。

また、予備的に作製した色素増感太陽電池において有意な変換効率を示したことから、さきがけ研究で提案した光捕集アンテナ薄膜が光電変換デバイスとして展開できる可能性が示された。今後、膜厚を含めたデバイス構造を最適化することによって、変換効率の向上を目指す予定である。電解液を用いない有機薄膜太陽電池系として提案した、膜外にアンテナ構造を有するデバイスや、構造明確な電荷輸送経路を持つ光電変換層を有するデバイスについては、構造形成に成功した段階であり、得られる変換効率については未知数である。すでにデバイス化のための研究環境はほぼ整っており、今後デバイスとしての構造最適化を進める予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

光捕集アンテナ構造を作製する技術、シリンダー部とマトリクス部に電荷輸送経路を構築する技術など、デバイス化に向けた要素技術は整いつつあるが、実際にデバイスを作製する部分に関しては、予備的に作製した色素増感太陽電池で有意な変換効率を得られた程度で、当初の研究目的を達成できていないのが現状である。今後、研究期間内に完了できなかった色素増感系と有機薄膜系のデバイス作製について研究を継続し、光合成細菌の光捕集機構に倣った新奇な光電変換デバイスの開発を進めてゆく予定である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. H. Higashiura, J. R. Miller, S. Asaoka, "Synthesis of amphiphilic block copolymers composed of hydrophobic poly(3-decylthiophene) and hydrophilic poly(ethylene oxide) segments." *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 37, 413-6 (2012).
2. T. Tanaka, T. Yorisue, H. Hanahata, M. Komura, H. Yoshida, S. Asaoka, "Polystyrene-polysiloxane diblock copolymer having liquid crystalline side chains." *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, 37, 417-20 (2012).
3. H. Komiyama, R. Sakai, S. Hadano, S. Asaoka, K. Kamata, T. Iyoda, M. Komura, T. Yamada,

H. Yoshida. "Enormously Wide Range Cylinder Phase of Liquid Crystalline PEO-*b*-PMA(Az) Block Copolymer." *Macromolecules*, 47, 1777-82 (2014).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 浅岡定幸, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能材料への展開」, 1BIL08, 第23回ポリマー材料フォーラム, 奈良, 2014年11月6日.
2. 浅岡定幸, 青谷正嗣, 山田駿介, 秋元源祐, 大隣雅俊, 渡邊祐樹, 小村元憲, 吉田博久, 「高配向ナノ相分離構造の精密分子設計と光機能性材料への展開」, 3I10, 第61回高分子討論会, 名古屋, 2012年9月21日.
3. S. Asaoka, M. Aotani, S. Yamada, G. Akimoto, M. Otonari, Y. Watanabe, M. Komura, H. Yoshida, "Regiospecific Accumulation of Organic Pigments in Highly Ordered Phase Segregated Nanostructure", The 5th International Workshop on Supramolecular Nanoscience of Chemically Programmed Pigments, Kusatsu, Japan, 2012. 6. 23.
4. S. Asaoka, M. Aotani, S. Yamada, G. Akimoto, M. Takahashi, T. Tokuoka, "Highly ordered porphyrin arrays accumulated on cylindrical phase segregation interface in liquid crystalline amphiphilic block copolymer thin film", 9th SPSJ International Polymer Conference, Kobe, Japan, 2012. 12. 12.

研究報告書

「レアメタルフリー新型化合物系薄膜太陽電池の開発」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長無)

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 荒木 秀明

1. 研究のねらい

現在、太陽電池材料としてシリコン系が主流であるが、更なる高効率化、低コスト化が求められており、様々な材料を用いた太陽電池の開発研究が精力的に行われている。なかでも化合物半導体を用いた薄膜太陽電池は、その優れた光吸収特性を活かして、薄膜化による省資源、低コスト化が可能であり、大きな期待が寄せられている。一方で、 Cu(In,Ga)Se_2 や CdTe など実用化を迎えた化合物系薄膜太陽電池には、毒性元素やレアメタルが構成元素として含まれており、将来的にはこれらを含まない新規材料を開発する必要がある。本研究では、**新規材料として銅スズ硫化物の Cu_2SnS_3 を提案し、レアメタルフリーをキーワードに豊富かつ安価な銅・スズ・硫黄からのみで構成される銅スズ硫化物系光吸収材料を用いて、大規模量産化に適した新型化合物薄膜太陽電池の開発を目指す。** Cu_2SnS_3 (CTS)は、結晶構造や薄膜の基礎物性に関する研究報告が僅かにあるのみで、基礎物性の把握は非常に重要である。CTSの結晶構造とバンドギャップの関係や Cu/Sn 組成比に対する電気的特性、光学的特性をバルク結晶および薄膜試料を用いて明らかにし、把握した基礎物性に基づいてCTS 薄膜を形成することで太陽電池光吸収層薄膜として高品質な CTS 薄膜を得る作製条件を確立するとともに、得られた CTS 薄膜を用いて CdS や ZnO 等の n 型半導体材料をバッファ層に用いたヘテロ接合型太陽電池を作製し、光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性、結晶粒系依存性など、CTS 薄膜の物性と光起電力との関係を明らかにすることで、CTS 薄膜の太陽電池光吸収層としてのポテンシャルを明らかにする。さらに、挑戦的な課題として Cu_2SnS_3 の Sn を Si に置換した $\text{Cu}_2(\text{Si,Sn})\text{S}_3$ 固溶体を形成することで、バンドギャップ制御を試み、 $\text{Cu}_2(\text{Si,Sn})\text{S}_3$ 系のバンドギャップの Si/Sn 組成比依存性を明らかにするとともに、高効率太陽電池の光吸収層としての可能性を探る。新材料 Cu_2SnS_3 の基礎物性から太陽電池デバイスの作製、さらには元素置換によるバンドギャップ制御による高効率化までの幅広い研究を行い、高効率で安価な化合物系薄膜太陽電池の実現を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、 Cu_2SnS_3 (CTS)を光吸収層材料として用いた太陽電池を実現するために、(A) Cu_2SnS_3 の基礎物性評価、(B)CTS 薄膜太陽電池の作製、(C) $\text{Cu}_2(\text{Si,Sn})\text{S}_3$ 固溶体を形成による高効率化の各テーマに取り組んだ。

金属前駆体の硫化(硫化法)によりソーダライムガラス(SLG)基板上に Cu/Sn 組成比の異なる CTS 薄膜を作製し、可視光領域において 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数を持ち、 $1.62 \leq \text{Cu/Sn} \leq 2.00$ の範囲において単斜晶構造 CTS のバンドギャップは $E_g=0.91\text{--}0.99 \text{ eV}$ と比較的

ナローギャップな材料であることを明らかにするとともに、p 型の伝導性を示し、 $Cu/Sn \leq 2$ の Sn 過剰組成では生じる異相が高抵抗なため $10^{17} \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台のキャリア濃度を示すが、 $Cu/Sn > 2$ では低抵抗な異相が生じ、キャリア濃度は 10^{21} cm^{-3} 台へ急激に増加することを明らかにした。

硫化法を用いて SLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の CTS/CdS ヘテロ接合型の薄膜太陽電池を作製し、2%以上の光電変換効率を示し、Sn 過剰組成とすることで良好な光起電力特性を得られることを見いだした。

さらに、同時蒸着法を用いて CTS 薄膜の高品質化に取り組み、同時蒸着膜を硫黄雰囲気中で短時間の熱処理を行うことで、結晶粒径が $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 程度に成長した緻密な CTS 薄膜を得ることができ、この CTS 薄膜 ($Cu/Sn=1.87$) を用いて作製したセルにおいて、変換効率 4.29 %の変換効率を得られ、 Cu_2SnS_3 がレアメタルフリー化合物系薄膜太陽電池の光吸収層材料として有望であることを示した。

更なる高効率化を目指して Cu_2SnS_3 の Sn を Si に置換した $Cu_2(Si, Sn)S_3$ 固溶体結晶の合成を行い、その Si 組成比に依存してバンドギャップ E_g が増加することを見だし、元素置換によるバンドギャップの最適化による高効率化が可能であることを示した。

(2) 詳細

研究テーマ(A)「 Cu_2SnS_3 の基礎物性評価」

Cu、Sn、S を化学量論組成となるよう石英アンプル内に真空封入し、加熱溶融することで、 Cu_2SnS_3 バルク結晶試料を作製した。得られた単斜晶構造の Cu_2SnS_3 はバンドギャップ $E_g=0.85\text{eV}$ とナローギャップであり、比較的長波長な近赤外領域から太陽電池光吸収層材料として利用可能であることを明らかにした(学会発表 11)。

また、SLG 基板上に Cu/Sn 組成比の異なる Cu-Sn 合金ターゲットを用いて電子線蒸着によりプリカーサを作製し、硫黄と共に窒素雰囲気中で加熱することで硫化する硫化法を用いて Cu/Sn 組成の異なる CTS 薄膜を作製した。化学量論組成 ($Cu/Sn=2.00$) の試料は、単斜晶構造の Cu_2SnS_3 のみが観察されたが、Sn 過剰組成 ($Cu/Sn < 2$) において CTS 相とともに $Cu_2Sn_3S_7$ 相が生じ、Cu 過剰組成 ($Cu/Sn > 2$) では $Cu_5Sn_2S_7$ を生じることを明らかにした(論文 3)。さらに全ての試料においてを持ち、また $Cu/Sn \leq 2$ の組成において光吸収係数可視光領域において 10^4 cm^{-1} 台の光吸収係数と $0.91 \sim 0.99 \text{ eV}$ の直接遷移型のバンドギャップを持つ比較的ナローギャップな材料であることを明らかにした(論文 2,3)。一方、Cu 過剰組成では、 $0.9 \sim 1.0 \text{ eV}$

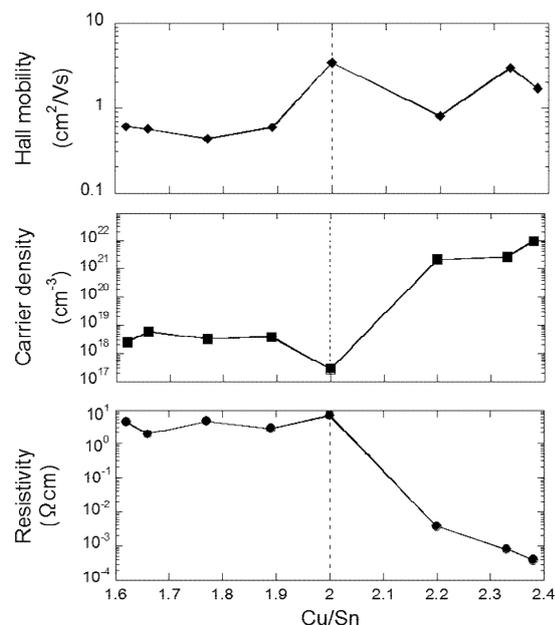


図 1 CTS 薄膜の電気的特性

付近に吸収端は見られず $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ 等の Cu 過剰組成の化合物が生成されていると考えられる。ホール測定より評価した電気的特性では、Cu/Sn 組成比にかかわらず p 型の伝導性を示し、 $\text{Cu/Sn} \leq 2$ の組成比において $10^{17}\text{--}10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 台のキャリア濃度と $10^0 \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台の抵抗率を示したが、 $\text{Cu/Sn} > 2$ になるとキャリア濃度は 10^{21} cm^{-3} 台へ増加し、抵抗率は $10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$ 台以下へと急激に減少した。一方、ホール移動度は Cu/Sn 比に殆ど依存せず $0.1\text{--}1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 台と Cu/Sn 比に対して殆ど変化しなかった。これは Sn 過剰組成で生じた $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ 相は高抵抗な異相であるのに対して、Cu 過剰組成で生じた $\text{Cu}_5\text{Sn}_2\text{S}_7$ 相は低抵抗な化合物であるためと考察した(論文 3)。

研究テーマ(B)「CTS 薄膜太陽電池の作製」

(1) 硫化法による CTS 薄膜太陽電池の作製
下部電極として Mo をコートした SLG 基板の上に硫化法を用いて CTS 薄膜を作製し、n 型バッファ層として CdS、窓層として ZnO:Al、上部電極に Al を積層し、SLG/Mo/CTS/CdS/ZnO:Al/Al 構造の CTS/CdS ヘテロ接合型の薄膜太陽電池を作製し、光起電力特性の Cu/Sn 組成比依存性を調べた。Cu 過剰組成において光起電力を示さなかった。Cu 過剰組成では、良導体に近い電気的特性を示すことから、短絡したためであると考えられる。一方 $\text{Cu/Sn} \leq 2$ の試料では変換効率 2%を超える光起電力が得られ、Sn 過剰組成とすることで良好な光起電力特性を得られることを見

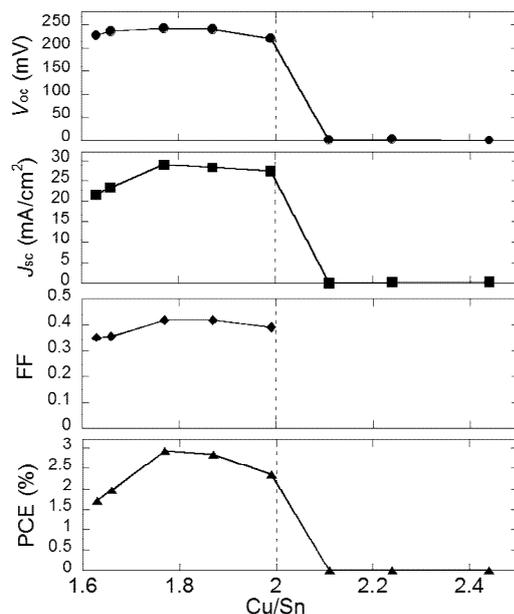


図 2 光起電力特性の組成依存性

いだした(論文 1)。最も高い変換効率を示した $\text{Cu/Sn}=1.77$ の太陽電池セルは、有効面積 0.118 cm^2 において、変換効率 2.92%を示し、外部量子効率の測定の吸収端波長から見積もられた光吸収層のバンドギャップは $0.92\text{--}0.99 \text{ eV}$ であり、SLG 上に作製した CTS 薄膜の光吸収特性から評価された値と一致した(論文 3)。また、硫化処理温度に依存して CTS 薄膜の粒径が増大するに伴って、変換効率は向上し、 560°C 以上での硫化によって作製された試料において 2%以上の変換効率を得られ、CTS 系太陽電池特性と CTS の粒径依存性を明らかにした(論文 2,4)。

(2) 同時蒸着法による CTS 薄膜の高品質化

金属プリカーサの硫化による CTS 太陽電池の低い変換効率の原因の一つは、硫化時の剥離やスズ硫化物の再蒸発によるピンホールの形成であると考え、硫黄クラッキングセルと Cu、Sn の K-セルを用いた同時蒸着法により CTS 薄膜を作製した後、硫黄と共にアニール処理することで CTS 薄膜の結晶性を向上させ、CTS 薄膜太陽電池の高効率化を試みた。同時蒸着法を用いて SLG/Mo 基板の上に基板温度 300°C で作製した CTS 薄膜は、結晶粒径 $\sim 100 \text{ nm}$ 程度の柱状の微結晶の集合体ではあるものの緻密でフラットな薄膜となった。この同時蒸

着膜をそのまま用いて作製した太陽電池セルでは、光起電力特性は得られなかったが、硫黄と共に赤外線加熱炉で窒素雰囲気中、昇温 2°C/sec、到達温度 570°C、保持時間 5 分の Rapid thermal process(RTP)処理を行うことで、結晶粒径が 0.5-1 μm 程度に成長した緻密な CTS 薄膜を得た。このようにして作製された Sn 過剰組成の CTS 薄膜を用いたセルにおいて 3%以上の変換効率を得られることを示した(学会発表 7,8)。組成及び RTP 条件の最適化により、Cu/Sn=1.87 の試料において、有効面積 0.148 cm²、開放電圧 258 mV、短絡電流密度 35.6 mA/cm²、曲線因子 0.467、変換効率 4.29 %と学内測定値ではあるが現時点での CTS 太陽電池の世界最高値が得られ、Cu₂SnS₃ がレアメタルフリー化合物系薄膜太陽電池の光吸収層材料として有望であることを示した(図 3、著作物 1)。

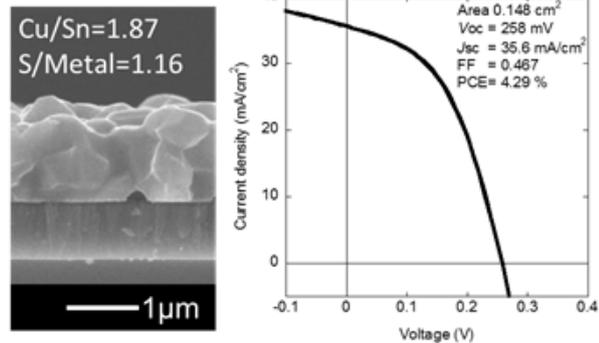


図 3 CTS 薄膜の断面 SEM と JV 曲線

(3)Cd フリーバッファ層を用いた CTS 系薄膜太陽電池の実現

従来の CdS バッファ層に代えて ZnO を RF スパッタによって同時蒸着 CTS 薄膜上に成膜し、SLG/Mo/CTS/ZnO/ZnO:Al/Al 構造のセルを作製した。セル化の作製直後は 0.5%程度と僅かな変換効率であったが、セルを 150 °C、30 分の熱処理することによって、発電効率 1.9%への向上が見られた。これは CTS/ZnO 界面におけるスパッタリングダメージが熱処理によって軽減されたからではないかと考察した。規格化した量子効率測定の結果から、従来の CdS バッファ層を利用する場合に比べて、短波長領域での CdS による損失が減少しており、現状では、変換効率が CdS を用いたセルに及ばないものの、CdS、ZnO とともに CTS とのバンド接続が比較的良好な組み合わせであることを明らかにした(学会発表 11)。

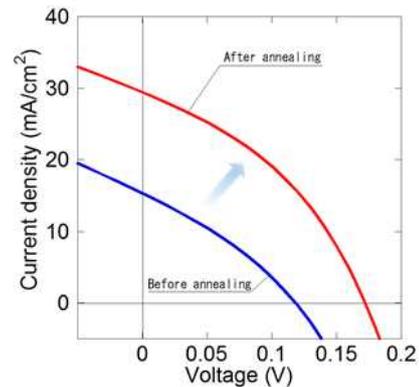


図 4 CTS/ZnO セルの JV 曲線

研究テーマ(C)「Cu₂(Si,Sn)S₃ 固溶体の基礎物性評価とバンドギャップ制御による CTS 系薄膜太陽電池の高効率化」

(1)Cu₂(Si,Sn)S₃ 固溶体の基礎物性評価

挑戦的な課題として更なる高効率化を目指し、Cu₂SnS₃ の Sn を Si に置換した Cu₂(Si,Sn)S₃ 固溶体について基礎的な知見を得るために合成

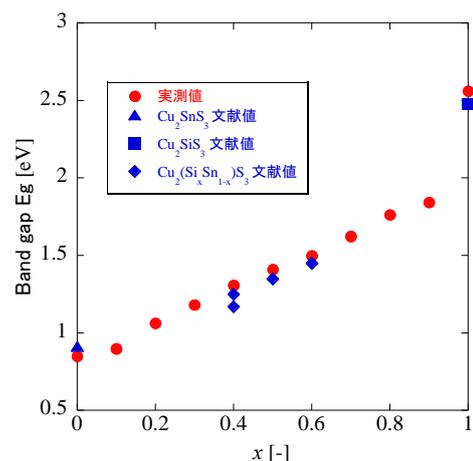


図 5 Cu₂Si_xSn_{1-x}S₃ の Eg の Si 組成比依存性

を試みた。 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ の合成は非常に困難であり、スパッタ法によって作製された一部の組成についてのみ報告がなされているにとどまっていた。本研究では目的組成となるように Cu(5N)、Si(5N)、Sn(5N)、S(6N)を石英アンブル内に真空封入し、加熱溶解することで $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ の合成を行った。得られた $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ は、一部の組成領域において相分離が見られるものの、Si の含有量の増加に伴い格子定数は減少し、その Si 組成比の増加に依存してバンドギャップ E_g は、 $x=0-0.9$ の範囲で 0.85 eV から 1.84 eV まで単調に増加し、 $x=0.9-1.0$ においてバンドギャップ $E_g=1.84$ eV から 2.56 eV への急激に変化することを明らかにした(学会発表 10)。

(2) $\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 薄膜太陽電池の作製

$\text{Cu}_2(\text{Si},\text{Sn})\text{S}_3$ 固溶体の作製の結果に基づいて薄膜を作製し、Si/Sn 組成の制御による $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜のバンドギャップ制御を試みた。Glass 基板及び Glass/Mo 基板上に EB 蒸着により Si/Cu/Sn の順で作製した積層プロカーサと比較用の Si を含まない Cu/Sn 積層膜プロカーサを作製し、作製したプロカーサと硫黄を一緒にガラス容器に入れ、窒素雰囲気下で $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 580°C で 2 時間保持後、自然冷却によって $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 薄膜を得た。得られた薄膜試料の Si 組成は Glass 基板上において $x=0.46$ 、Mo 基板上では $x=0.36$ であり、X 線回折スペクトルから Si 含有によって回折ピークは高角度側へシフトし、Sn が Si に置換することで生じた格子定数の減少を確認した。また、Glass 基板上に作製した試料の透過率及び反射率の測定から光吸収係数 α を求め、Tauc プロットからバンドギャップを見積もった結果、CTS($x=0$)において $E_g=0.9\text{eV}$ 、 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.46$)において $E_g=1.25\text{eV}$ が見積もられ、 $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ バルク結晶試料から求められたバンドギャップの Si 依存性の結果とほぼ一致しており、単接合型太陽電池に適したバンドギャップへのワイドギャップ化に成功した(学会発表 5)。しかしながら、Mo 基板上に作製した $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ ($x=0.36$)薄膜を用いて太陽電池セル化を試みたが、光起電力を得るに至らなかった。セルとして動作させるためには今後、薄膜の単相化や Cu/(Si+Sn)組成比の最適化などを進める必要がある。

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さきがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。

成果結集プロジェクトにて、本さきがけ研究で取り組んだ銅スズ硫化物を作製するために開発してきた硫化法を有機-無機複合 Pb 沃化物ペロブスカイトの作製に活用し、九州工業大学尾込助教、金沢大学當摩研究者の協力を得て、気相反応法によるペロブスカイト薄膜の作製を行った結果、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 粉末とともに FTO/ TiO_2 / PbI_2 試料を前駆体薄膜としてガラス容器に入れ、 140°C 、4 時間加熱することで $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜を形成し、FTO/ TiO_2 / $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ /Spiro-MeOTAD/Au 構造のセルを作製し、3%を超える変換効率を成果として得た(学会発表 9)。

3. 今後の展開

これまで p 型 CTS 薄膜の単相化と結晶性向上に取り組み、高品質な CTS 薄膜が得られていると考えており、この CTS 薄膜の正・逆光電子分光から CTS の CBM と VBM を評価し、ヘテロ接合界面でのバンド接続を評価し、適切なバンド接続を実現する n 型層との接合により、さらに CTS 薄膜太陽電池の高効率化の実現を目指す。また、Mo 下部電極/CTS 界面での MoS₂ 層の形成抑制やバッファ層、窓層の最適化、Al 上部電極の NiCr/Al への変更、反射防止膜の積層など、セル構造の最適化も進め高効率化を目指したい。

挑戦的課題である元素置換による CTS 系太陽電池の高効率化に関しては、同時蒸着により Cu₂Si_xSn_{1-x}S₃ 薄膜を作製することで異相の生成や元素置換による新たな欠陥などの抑制、デバイス構造の観点からは n 型バッファ層とのバンド接続の整合など、課題を一つ一つ解決することで、Cu₂Si_xSn_{1-x}S₃ 薄膜を用いた太陽電池の実現を目指す。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、Cu₂SnS₃(CTS)を用いた新しい化合物系薄膜太陽電池の開発を行ってきた。作製された CTS 薄膜は、単斜晶構造の p 型半導体で、バンドギャップ $E_g=0.9\text{eV}-1.0\text{eV}$ 、 10^4cm^{-1} 以上の光吸収係数を持つことを明らかにするとともに、CdS/CTS のヘテロ接合太陽電池を世界で初めて実証して以来、変換効率の更新を続けてきた。特に、本さがけで導入した同時蒸着装置を用いて Cu₂SnS₃ 層の結晶品質の向上に取り組み、太陽電池光吸収層として良好な CTS 薄膜を SLG/Mo 基板上に得る方法・条件を確立し、得られた高品質 CTS 薄膜を用いて CdS や ZnO 等の n 型ワイドギャップ材料をバッファ層に用いた太陽電池を作製し、光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性など、CTS 薄膜の物性と光起電力との関係を明らかにするとともに、同時蒸着およびポストアニール処理により、4%を超える変換効率のセルの作製に成功するとともに、CdS 代替 n 型層として ZnO 層を用いたセルの作製にも成功している。これらの成果は、CTS 薄膜の太陽電池光吸収層としての高いポテンシャルを明らかにしており、当初の目的をある程度達成できたと考えている。

また、挑戦的な課題である Cu₂(Si, Sn)S₃ 太陽電池の開発においては、まず Cu₂Si_xSn_{1-x}S₃ 固溶体結晶を作製し、その Si 組成比 x に依存してバンドギャップ E_g が増加することを明らかにし、目標の第一段階をクリアしたものと考えている。また、すでに一部の組成で Cu₂Si_xSn_{1-x}S₃ 薄膜の作製に成功しているが、太陽電池セルにおいて光起電力を得るには至っていない。今後、薄膜の結晶性の向上と Cu/(Si+Sn)組成比および Si/(Si+Sn)組成比の最適化により太陽電池特性取得を達成できると期待している。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

荒木研究者は、レアメタルを使用しない、新しい銅・スズ・硫黄の化合物 Cu₂SnS₃(CTS)材料を用いて、従来、化合物太陽電池として用いられる、いわゆる CIGS 材料(Cu(In,Ga)(S,Se)₂)材料

のもつ課題を解決することを目指し、これまでの亜鉛やセレンを含む $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ (CZTS) 材料の研究から派生した研究成果を活用して、挑戦的研究課題に取り組んだ。

本研究では、オリジナルな Cu_2SnS_3 系 (CTS 系) 材料について先駆的な検討を行った。レアメタルを使用せずかつ安価な銅・スズ・硫化の化合物 (CTS) 系材料の光電物性を調べ、新しい化合物薄膜太陽電池の光吸収層材料の可能性を検討した。CTS 材料の基礎物性の解明と欠陥制御、導電性制御にして地道に取り組む、成膜条件、組成、不純物制御の最適化を行うとともに、比較的高品質な CTS 薄膜が得られるようになった点を評価したい。具体的には、太陽電池光吸収層として CTS 薄膜を SLG/Mo 基板上に成膜する方法を開発し、硫化カドミウム (CdS) や酸化亜鉛 (ZnO) 等の n 型ワイドギャップ材料をバッファ層に用いた太陽電池を実際に作製した。光起電力特性の Cu/Sn 組成依存性など、CTS 薄膜の物性と光起電力との関係を系統的に調べ上げるとともに、蒸着およびポストアニール処理により、CTS セルで変換効率 4.3% を得た。新しい化合物材料を用いたセル開発としてこの 3 年半のさきがけ研究期間での変換効率 2-4% の確認はかなり良い成果で大いに評価できる。特に電流密度 $35\text{mA}/\text{cm}^2$ を達成したことは非常に有望である。初期の目標以上の成果が得られており、研究は着実に進展している。

一方、CTS はもともとナローギャップ材料を目指しており、CTS 材料のみでは高効率は得られない。現時点で考えても「10 年後の PV 市場」は最低でもモジュール効率 20% の製品化が必要となろう。変換効率がまだ数% と低く、実用化までには道のりが長い。変換効率を上げるには、基礎的検討のみならず、セル構造や各種プロセス技術の精査が必要になる。低変換効率の原因を明らかにし、基礎データを積み上げ、高効率太陽電池の可能性を見極めて欲しい。これらの条件を基に、実デバイスとしてどこまで高効率化が達成できるか、今後の展開に期待したい。また、CTS が CZTS と比較してどういう可能性があるかを実験的に検証することが必要である。ケイ素、スズ (Si, Sn) 混晶系も含めた材料の可能性を探索し、最適バンドギャップ、そこでの高効率化と進めていただきたい。CTS 薄膜セル特性の内、開放電圧が極端に低い原因については究明が必要である。当初のレアメタルフリー、毒性化合物フリーの高効率化を進め、CIGS 系を代替できる可能性を示してほしい。単接合セルを目指す $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 系固溶体については所望のバンドギャップの確認はできているがセル化については起電力を得ていない。この $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ 系固溶体のセル化については固溶体の基礎物性評価に十分留意して単層化を進める必要がある。今後、材料設計により、ある程度の電子物性予測が可能であり、希少金属を含まない系を広範な材料の中から選ぶとともに、資源制約のない安価な太陽電池創生に向けた一歩となることを期待している。そして、高効率太陽電池用 p 型光吸収層候補材料のポテンシャル評価に有用な「材料選択のガイドライン」作成も視野にいれた検討もお願いしたい。

(1)5. 主な研究成果リスト論文(原著論文)発表

1. Junpei Koike, Kotaro Chino, Naoya Aihara, Hideaki Araki, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Cu₂SnS₃ Thin-Film Solar Cells from Electroplated Precursors". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, Volume 51, pp. 10NC34-1~3.

2. Kotaro Chino, Junpei Koike, Shinya Eguchi, Hideaki Araki, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo,

Hironori Katagiri. "Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, Volume 51, pp. 10NC35-1~4.

3. Naoya Aihara, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells". Physica Status Solidi C. 2013, Volume 10, pp. 1086-1092, Cover Picture: Phys. Status Solidi C 7-8/2013.

4. Naoya Aihara, Ayaka Kanai, Kazuki Kimura, Manami Yamada, Kotoba Toyonaga, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Hironori Katagiri. "Sulfurization temperature dependences of photovoltaic properties in Cu_2SnS_3 -based thin-film solar cells". Japanese Journal of Applied Physics. 2014, Vol. 53, pp. 05FW13-1~5.

5. Hideaki Araki, Kotaro Chino, Kazuki Kimura, Naoya Aihara, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Fabrication of Cu_2GeS_3 -based thin film solar cells by sulfurization of Cu/Ge stacked precursors". Japanese Journal of Applied Physics. 2014, Vol. 53, pp. 05FW10-1~4.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【学会発表】

1. Hideaki Araki, Naoya Aihara, Kotaro Chino, Junpei Koike, Ryota Nakamura, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization and Fabrication of Cu_2SnS_3 -based Solar Cells", European-MRS 2012 Spring Meeting (Congress Center, Strasbourg, France), Symposium B, abstract P2-31 (2012).

2. N. Aihara, H. Araki, A. Takeuchi, K. Jimbo, H. Katagiri. "Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells". 18th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Univ. of Salzburg, Salzburg (Austria), Abstracts, p.122 (2012), Poster Award 受賞.

3. H. Araki, K. Chino, N. Aihara, K. Toyonaga, X. M. Khoo, N. Takahashi. "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ solar cells by sulfurization of stacked metallic precursors". 18th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Univ. of Salzburg, Salzburg (Austria), Abstracts, p.116 (2012), Poster Award 受賞.

4. Hideaki Araki, Kotaro Chino, Kazuki Kimura, Naoya Aihara, Kazuo Jimbo, Hironori Katagiri. "Fabrication of Cu_2GeS_3 -based Thin Film Solar Cells by Sulfurization of Cu/Ge Stacked Precursors". 2013 JSAP-MRS Joint Symposia (Doshisha Univ.), Symposium T, Abstract

19p-M2-4 (2013).

5. Kotoba Toyonaga, Naoya Aihara, Ayaka Kanai, Kazuki Kimura, Manami Yamada, Hideaki Araki. "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ thin films for solar cells by sulfurization of Si/Cu/Sn precursors". 23rd. International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Taipei (Taiwan), Technical Digest 3-P-58 (2013).

6. Hideaki Araki, Naofumi Takahashi, Naoya Aihara, Kotoba Toyonaga. "The vacuum-free preparation of Cu_2SnS_3 thin films by the sulfurization of precursors deposited using metal-organic decomposition". 23rd. International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Taipei (Taiwan), Technical Digest 3-P-57 (2013).

7. Hideaki Araki, Ayaka Kanai, Kotoba Toyonaga, and Hironori Katagiri. " Cu_2SnS_3 -BASED SOLAR CELLS WITH CO-EVAPORATED THIN FILMS". Grand Renewable Energy 2014 International Conference and Exhibition, Tokyo Big Sight, Tokyo, Abstracts O-Pv-5-2 (2014).

8. A. Kanai, H. Araki, A. Takeuchi, H. Katagiri. "Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing Cu_2SnS_3 thin films produced by co-evaporation". 19th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Niigata, Abstracts p.8 (2014), Best Young Scientists Award 受賞.

9. H. Ebe, H. Araki. "Fabrication of Hybrid Perovskite Solar Cells Using Gas-Phase Reaction". 19th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Niigata, Abstracts p.160 (2014).

10. K. Toyonaga, H. Araki. "Preparation and characterization of $\text{Cu}_2\text{Si}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_3$ ". 19th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Niigata, Abstracts p.143 (2014).

11. Hideaki Araki, Ayaka Kanai, Kotoba Toyonaga, Naoya Aihara, Hironori Katagiri. "Fabricating of Cu_2SnS_3 -based photovoltaic cells using dry deposition processes", 29th. European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, RAI Convention & Exhibition Center, Amsterdam, Netherlands, 3DV.2.9 (2014).

【招待講演】

1. 荒木秀明, 「In-Free 太陽電池のあれこれ」, JSPS 第 175 委員会「化合物薄膜太陽電池分科会」第 2 回研究会, 長岡, 2013.

【受賞】

1. 18th. International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Poster Award: H. Araki, "Fabrication of $\text{Cu}_2\text{Zn}(\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{S}_4$ solar cells by sulfurization of stacked metallic precursors".

【著作物】

1. 荒木秀明. “3 章 3. Cu_2SnS_3 系太陽電池”, 化合物薄膜太陽電池の最新技術 II, 監修: 和田隆博, シーエムシー出版, pp.99-105 (2014).

研究報告書

「新規酸窒化物を用いたピエゾ電界誘起量子井戸型太陽電池の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 板垣 奈穂

1. 研究のねらい

多重量子井戸 (MQW: Multiple Quantum Well) を用いた太陽電池は、高効率化が可能な第 3 世代太陽電池として期待されている一方、その井戸型ポテンシャルのために光生成キャリアの再結合確率が高いという本質的課題を抱えている。量子井戸内で光吸収によって生成した電子・正孔が発電に寄与するためには、これらキャリアが再結合する前に井戸層から障壁層へ脱離する必要があるが、従来の MQW 型太陽電池では井戸層内での電子と正孔の波動関数の重なりが大きく、光吸収により生成されたキャリアの大部分が井戸の外に脱離する前に再結合する。この高い再結合確率(再結合レートは約 $10^{20} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)が量子井戸型太陽電池の効率を大きく低下させる要因になっている。上記課題の解決手段として中間バンド型の太陽電池が提案されているが、製造コストが高く、量子ドットサイズの不均一性や内蔵電界により波動関数が局在化し効率が低下するなどの課題がある。

本研究では、従来に無い新しいアプローチにより、量子井戸型太陽電池の飛躍的な効率向上と低コスト化を目指す。本研究の特長は以下の 2 点に要約される。

- 1) 低コスト・バンドギャップチューニング可(1.3-3.0eV)・光吸収係数大(a-Si レベル)、という特長を有した新しい材料“ZnInON”を光吸収層に適用
- 2) “ZnInON”のピエゾ電界効果を利用した高いキャリア取出し効率(再結合レートは $10^{15} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 以下)を実現

本研究で用いる ZnInON はウルツ鉱構造に起因した極性を有し、その格子定数は組成比によって 10%程度変化する。このため c 軸方向に組成比を変調して量子井戸を形成した場合、結晶格子の歪みによって井戸層には数百万 V/cm もの強いピエゾ電界が発生する。本研究ではこの強いピエゾ電界を用いて電子—正孔を空間的に分離することでキャリア取出し効率を飛躍的に増加させる。

本研究ではまず、ピエゾ電界効果型量子井戸太陽電池の光電変換を実証し、従来に無い高いキャリア生成効率と高いキャリア取出し効率を有する新しい太陽電池の実現を目指す。これにより、これまで相交わることが無かった“低価格・中変換効率セル”／“高価格・高変換効率セル”という二大分化の進化過程をパラダイムシフトする新世代太陽電池の実現を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

新材料 ZnInON 膜を用いたピエゾ効果量子井戸型太陽電池の実現を目的とし、以下 4 項目の研究を行った。

研究テーマ1: 新材料 ZnInON の創製

非混和性が高く、熱平衡下では合成不可能であった酸化亜鉛(ZnO)と窒化インジウム(InN)の擬2元系混晶 $(\text{ZnO})_x(\text{InN})_{1-x}$ を(以下 ZnInON)ラジカル制御スパッタリング法により実現した(論文 1,4, 国内外で特許成立済み)。本材料は、i)可視光全域をカバーするバンドギャップ、ii)高いキャリア移動度 ($>100 \text{ cm}^2/\text{Vsec}$ @室温)、iii)高い光吸収係数 (10^5 cm^{-1})、という特徴を有し、太陽電池材料として高いポテンシャルを有している。

研究テーマ2: 高品質 ZnInON 膜の実現

高品質結晶成長法として新たに不純物添加結晶化 (Impurity mediated crystallization: IMC) 法を開発した(論文 2, 3, 5, 特許 2)。本手法は、スパッタリング雰囲気中に不純物を導入し、高密度に結晶粒界を導入することで格子不整合に起因する歪みを緩和する手法である。本手法では、格子整合にとられない単結晶成長が可能となるため、特に新材料の高品質結晶成長において有力な手法となる。これにより、世界初となる単結晶 ZnInON の作製に成功した。

研究テーマ3: 光生成キャリアの寿命に対するピエゾ効果の検証

本提案の量子井戸構造では、井戸層を障壁層に対してコヒーレント(格子緩和させず)に成長させることで、結晶歪みを誘起し、ピエゾ電界を発現させる。本研究では、研究テーマ2で獲得した新規単結晶作製技術を用いることで、ピエゾ電界誘起型・歪量子井戸構造の作製に成功している。また、ピエゾ電界による井戸層でのキャリア再結合の抑制(キャリア長寿命化)を確認した(論文投稿中(2014年8月投稿))。

研究テーマ4: ZnInON ピエゾ電界効果型量子井戸太陽電池の試作

研究テーマ3で得られた ZnInON 歪み量子井戸を i 層に、GaN:Mg および ZnO:Al をそれぞれ p 層、n 層とした太陽電池を試作した。ピエゾ電界誘起型構造により、開放電圧、短絡電流がともに大きく向上することが確認され、本提案の構造を用いることで、従来量子井戸型太陽電池の課題であった井戸層での高い再結合確率が低減することが示された(論文投稿中(2014年8月投稿)、特許 1)。

(2) 詳細

研究テーマ1: 新材料 ZnInON の創製

本提案のピエゾ効果型量子井戸太陽電池を実現する材料、すなわち「圧電定数・光吸収係数が大きく、バンドギャップエンジニアリングが可能である半導体材料」の探索研究を行い、InN と ZnO の擬2元系混晶 からなる材料 ZnInON を見出すに至った(図 1)(論文 1,4, 国内外で特許成立済み)。非混和性が高く、熱平衡下では合成不可能な材料であるが、本研究で開発したラジカル制御スパッタリング法によりその作製に成功している。

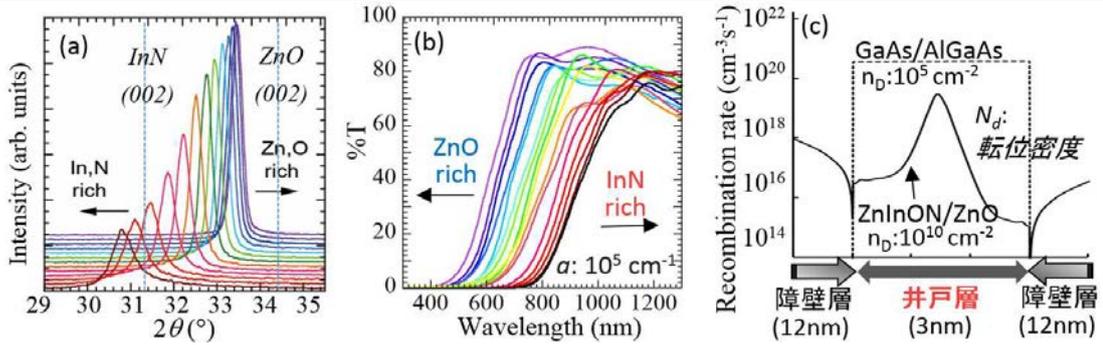
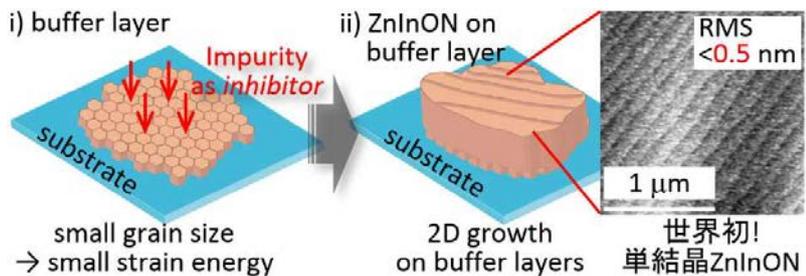


図 1. 異なる組成における ZnInON の(a) (002 面)X 線回折透過スペクトル, (b) 透過率スペクトル, (c) デバイスシミュレーションにより求めた各種量子井戸における再結合確率。

この材料は、ウルツ鉱型の結晶構造に起因した大きな圧電定数 ($e33 \sim 1 \text{ C/m}^2$)と、高い光吸収係数 (10^5 cm^{-1})、可視光全域で変調可能なバンドギャップ(図 1(b))を持つことから、本提案量子井戸型太陽電池の材料として極めて有望である。キャリア移動度も $100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と高く、組成制御によりさらなる狭ギャップ化が可能である。図 1(c) にデバイスシミュレーションにより計算した ZnInON 量子井戸構造におけるキャリア再結合レートを示す。 10^{10} cm^{-2} と高い結晶欠陥密度を仮定しているにも関わらず波動関数の重なりが小さい(重なり積分は約 0.02)ため再結合レートは低い。その値は従来 GaAs 系材料にくらべ 4 桁低く、本材料の使用により、量子井戸型太陽電池の課題

であった、井戸層でのキャリア再結合が大幅に抑制されることが分かった。



研究テーマ2: 高品質

ZnInON 膜の実現

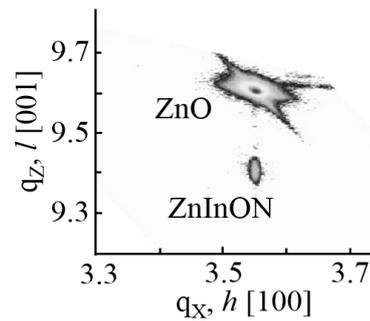
本研究者オリジナル技術「IMC 法」により、

世界初となる単結晶 ZnInON 膜の作製に成功した。図 2 に IMC 法の模式図を示す。本手法は、成膜中に不純物を導入することで結晶粒の成長を意図的に阻害し、極小粒径の結晶粒を高密度に形成する手法である(論文 2, 3, 5, 特許 2)。これにより格子不整合に起因する歪みが緩和され、平坦かつ面内配向性のそろった結晶粒が成長する。これをバッファ層とすることで、格子不整合基板上への単結晶膜の形成が可能となる。本手法は、特に ZnInON のような格子整合基板の無い新材料の結晶成長において強力なツールとなる。図 2 (右図) に、サファイア基板上に形成した ZnInON 膜の表面原子間顕微鏡(AFM)像を示す。成膜にはスパッタリング法を用いている。高格子不整合($\sim 18\%$)基板上にも関わらず高品質な単結晶膜が形成された。残留キャリア密度は研究開始当初 10^{20} cm^{-3} であったが、上記結晶成長法の適用により、 10^{15} cm^{-3} まで低減し、当初の目標であった 10^{17} cm^{-3} を大幅に下回る高品質膜を得た。

図 2. 本研究者オリジナル技術「不純物添加結晶化(IMC)法」。右図は IMC 法によりサファイア基板上に形成された ZnInON 膜の AFM 像。

研究テーマ3: 光生成キャリアの寿命に対するピエゾ効果の検証

ピエゾ電界誘起型 ZnInON 歪み量子井戸構造を実現、また、ピエゾ電界による井戸層でのキャリア再結合の抑制(キャリア長寿命化)を確認しており、ほぼ計画通りに目標を達成している。図 3 は本研究で ZnO/ZnInON 量子井戸の (105) 面逆格子マップである。ZnInON の a 軸方向の格子定数が ZnO と完全に一致する一方、c 軸方向の格子定数は増加し、このとき約 3 MV/cm のピエゾ電界が発生していることが分かった。図 4 に、上記量子井戸に疑似太陽光を照射し、さらにレ



ZnInON/ZnO歪積層構造の形成に成功(世界初)

図 3. (105)面 XRD 逆格子マップ。

ーザー光(波長 530nm)を重畳照射したときの電圧-電流特性を示す。このときの井戸層および障壁層のバンドギャップはそれぞれ 3.4 eV、2.9 eV である。ピエゾ電界が無い場合、レーザー光の重畳照射により増加する光電流の割合は僅か 1%であったのに対し、ピエゾ電界がある場合、その割合は 88%にまで増加した。これらの結果は、ピエゾ電界が発生している場合、(i) 井戸内に電子-正孔対が高濃度に存在する (ii) それら電子-正孔対を、光重畳により障壁層に励起することができる、ということを示しており、ピエゾ電界は井戸層でのキャリアの再結合を抑制し、さらに障壁層へのキャリア取り出し効率を向上させることが分かった(論文投稿中(2014年8月投稿))。

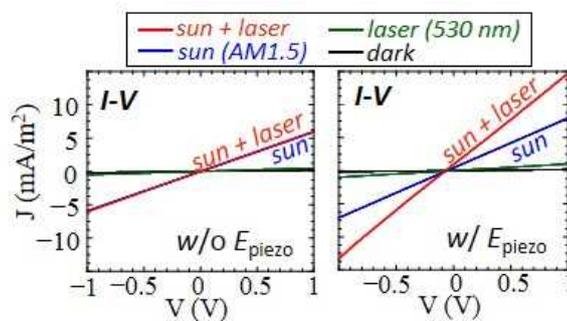


図 4. ZnInON 量子井戸の電圧-電流特性。ピエゾ電界発生時、バンドギャップよりもエネルギーの小さいレーザー光重畳により光電流が増加。

研究テーマ4: ZnInON ピエゾ電界効果型量子井戸太陽電池の試作

研究テーマ3で得られた ZnInON 歪み量子井戸を i 層に、GaN:Mg および ZnO:Al をそれぞれ p 層、n 層とした太陽電池を試作した。ピエゾ電界誘起型構造により、開放電圧、短絡電流がともに大きく向上することが確認され、本提案の構造を用いることで、従来量子井戸型太陽電池の課題であった井戸層での高い再結合確率が低減することが示された(論文投稿中(2014年8月投稿)、特許 1)。

3. 今後の展開

本研究では、2つのオリジナル技術-「新規混晶半導体 ZnInON」、および「不純物添加結晶化法(IMC法)」-をもとに、世界初となる ZnInON 量子井戸型太陽電池を作製し、ピエゾ電界が量

子井戸におけるキャリア再結合の低減に有効であることを示した。今後は以下の研究を行い、太陽電池の効率向上を目指す。

・プラズマの高精度制御による高品質・狭バンドギャップ ZnInON の作製：本研究で作製した太陽電池の効率が低い原因として、井戸層のバンドギャップが大きいことが上げられる。ZnInON のバンドギャップ自体は 1.4eV まで低減できることが分かっているが、そのような狭バンドギャップ ZnInON は結晶性が低く、高品質な量子井戸を形成することが困難である。今後は、プラズマ制御により、酸素および窒素ラジカル濃度をコントロールするとともに、Zn および In ターゲットの表面反応を制御することで、原子フラックスの高精度制御を行い、狭バンドギャップ ZnInON 膜の高品質結晶成長を実現する。この狭バンドギャップ ZnInON を井戸層とした歪み量子井戸を用いて太陽電池を作製することで、更なる高効率化を目指す。

・キャリア生成・取り出し効率の最大化：太陽電池の効率を最大化するためには、井戸層バンドギャップ、障壁層バンドギャップ、井戸層幅、障壁層幅、および量子井戸周期を最適化する必要があるが、それら組み合わせは無限大に存在する。そこで今後は、コンビナトリアルスパッタ装置を用いて、一枚のウェハ上に井戸層組成比、障壁層組成比および井戸層膜厚の異なる量子井戸構造を連続的に作製し、それを一括で評価することでキャリア生成・取り出し効率が最大化する量子井戸構造を獲得する。上記量子井戸について、時間・空間分解フォトルミネッセンス(PL)測定等を行い、キャリア寿命のみならず、キャリア生成に対するピエゾ電界の効果も明らかにする。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、ZnO と InN の擬 2 元系混晶半導体からなる新しい材料「ZnInON」を創出し、本材料が、i)可視光全域をカバーするバンドギャップ、ii)高いキャリア移動度(>100 cm²/Vsec @室温)、iii)高い光吸収係数(10⁵ cm⁻¹)、という優れた特長を有することを見出した。酸素と窒素を主要元素とした半導体はこれまでになく、今後、「酸窒化物半導体」という新しい材料科学分野に発展するものと期待される。

また本研究では、新しい新規結晶成長法である「不純物添加結晶化法(IMC)法」を開発し、世界初となる単結晶 ZnInON の作製に成功した。この IMC 法は、格子整合にとらわれない高品質な単結晶成長を可能にする、独創性の高い手法である。他の材料系にも IMC 法が拡張できることを確認しており、薄膜材料科学分野に大きな波及効果があると考えられる。

一方、太陽電池については、ピエゾ電界が量子井戸型太陽電池のキャリア取り出しに有効であることを確認したものの、その効率は実用化レベルには達していない。「3. 今後の展開」に記載した事項等について早急に研究を進め、早期の効率向上を実現する。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

板垣研究者は、量子井戸型太陽電池で課題となる生成キャリアの引き抜きに関して、新規

な亜鉛インジウム酸窒化物(ZnInON)材料のピエゾ電界効果を利用して高いキャリア取出し効率の実現を目指している。

本研究課題では、これまでに、高効率な量子井戸型太陽電池の実現を目標に、独自材料「新規混晶半導体ZnInON」と独自の製造法「不純物添加結晶化法」を用いた研究で興味深い知見を得ている。不純物添加結晶化法を開発することにより、世界で初めて単結晶ZnInON膜の作製に成功し、また、ZnInONをi層とした量子井戸太陽電池の作製を行い、基礎研究の観点からは、新しい材料系の製膜技術から、デバイス構造の提案とその試作までを行っており、順調な進捗が見られる。新しい材料系だけに研究進捗に時間を要しているが、地道に進展していると判断できる。ZnInONの高い易動度と新しい手法による格子不整合エピタキシャル成長の実現は学術的に見ても応用的に見ても高く評価されて各賞の受賞案件につながっている。特に、プラズマの高精度制御により高品質のZnInON薄膜の開発に成功している点は高く評価できる。

また、ピエゾ効果による井戸層でのキャリア再結合抑制の確認に成功できたことも評価できる。一方で、ZnInON材料の高品質成膜技術に関しては順調に研究進展しているが、太陽電池の設計・試作については課題抽出ができたレベルであり、多少不満が残る結果である。作製した量子井戸太陽電池でピエゾ電界効果は確認されたものの、太陽電池の効率は低く、特に電流増加が大きな課題として残った。セル特性はキャリア寿命、移動度だけでなくセル構造にも依存する。高効率化の観点から量子井戸セル設計の見直しを進めて欲しい。また、本テーマを通じて、さらに必要性が明確になった狭バンドギャップZnInON膜の高品質化を強く押し進め、単接合、あるいは上部セルとしての高効率化を目指してほしい。今後は、これまで得られた知見を詳細に検討し、高効率化に向けた新規アイデアを創出し、得られた研究成果を実際の量子井戸太陽電池の高効率化に繋げてもらいたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. N. Itagaki, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, "Synthesis and characterization of ZnInON semiconductor: a ZnO-based compound with tunable band gap", Mater. Res. Express, 2014, Vol. 1, No. 3, 036405.
2. N. Itagaki, K. Kuwahara, K. Matsushima, D. Yamashita, H. Seo, K. Koga, M. Shiratani, "Off-axis sputter deposition of ZnO films on c-sapphire substrates by utilizing nitrogen-mediated crystallization method", Opt. Engineering, 2014, Vol. 53, No. 8, 087109.
3. I. Suhariadi, M. Shiratani, N. Itagaki, "Growth mechanism of ZnO deposited by nitrogen mediated crystallization", Mater. Res. Express, 2014, Vol. 1, No. 3, 036403.
4. K. Matsushima, T. Hirose, K. Kuwahara, D. Yamashita, G. Uchida, H. Seo, K. Kamataki, K. Koga, M. Shiratani, N. Itagaki, "Epitaxial growth of ZnInON films with tunable band gap from 1.7 eV to 3.3 eV on ZnO templates", Jpn. J. Appl. Phys., 2013, Vol 52, 11NM06.
5. N. Itagaki, K. Kuwahara, K. Nakahara, D. Yamashita, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, "Highly conducting very thin ZnO:Al films with ZnO buffer layer fabricated by solid phase

crystallization from amorphous phase”, Appl. Phys. Express, 2011, Vol. 4, No. 1, 011101.

査読付き英文誌 他 29 件

(2)特許出願

研究期間累積件数:2 件

1.

発 明 者: 板垣奈穂, 白谷正治, 内田儀一郎

発 明 の 名 称 多重量子井戸型太陽電池および多重量子井戸型太陽電池の製造方法

出 願 人: 独立行政法人科学技術振興機構

出 願 日: 2013/3/5

出 願 番 号: 2013-530437

2.

発 明 者: 板垣奈穂, 鎌滝晋礼, 内田儀一郎, 古閑一憲, 白谷正治

発 明 の 名 称 ZnO 膜の製造方法、透明導電膜の製造方法、ZnO 膜、及び透明導電膜

出 願 人: 国立大学法人九州大学

出 願 日: 2011/8/26

出 願 番 号: PCT/JP2011/069348

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. N. Itagaki, “ZnO-based semiconductors with tunable band gap for 3rd-generation solar cells”, International Society for Optics and Photonics, Photonics West 2014, The Moscone Center, San Francisco, USA, 2015/2/9 .(accepted)

2. N. Itagaki, “Sputtering Growth of ZnO-based Semiconductors with Band Gap Tenability over the Entire Visible Spectrum”, Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces, Hawaii, USA, 2014/12/9. (accepted)

3. N. Itagaki, “Sputtering Growth of High-Quality ZnO-based Semiconductors for Optoelectronic Applications”, American Vacuum Society 61st International Symposium & Exhibition, Baltimore, USA, 2014/11/13. (accepted)

4. N. Itagaki, K. Matsushima, I. Suhariadi, D. Yamashita, H. Seo, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, “Sputtering growth of single-crystalline ZnO-based semiconductors on lattice mismatched substrates, International Society for Optics and Photonics”, Photonics West 2014, The Moscone Center, San Francisco, USA, 2014/2/3.

5. N. Itagaki, “Novel Application of Ar/N₂ Discharges to Sputtering Growth of High Quality Oxide Semiconductors”, The XXXI edition of the International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Granada, Spain, 2013/7/18.

招待講演 他 10 件

受賞

1. 板垣奈穂, プラズマ材料科学賞, 「スパッタリングにおける ZnO 膜の結晶成長制御とグリ



ーンデバイスへの展開」, 日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会, 2013/8/19.

2. N. Itagaki, K. Kuwahara, I. Suhariadi, K. Oshikawa, K. Matsuhima, D. Yamashita, H. Seo, K. Kamataki, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, Best Poster Award, “Sputter deposition of Single Crystal ZnO Films on 18% Lattice mismatched c-Al₂O₃ Substrates via Nitrogen Mediated Crystallization”, 12th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 2013/7/12.

3. Y. Morita, S. Iwashita, D. Yamashita, G. Uchida, K. Kamataki, H. Seo, N. Itagaki, K. Koga, M. Shiratani, Outstanding Poster Award, “Time Evolution of Spatial Profile of Nanoparticle Amount in Reactive Plasmas”, 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering 2013, 2013/8/30.

4. N. Itagaki, K. Matsuhima, T. Hirose, K. Kuwahara, D. Yamashita, H. Seo, K. Kawasaki, G. Uchida, K. Koga, M. Shiratani, Advanced Plasma Application Award, “Zinc-Indium Oxynitride Thin Films for Multiple-Quantum Well Solar Cells”, 11th Asia Pacific Conference on Plasma Science and Technology & 25th Symposium on Plasma Science for Materials, 2012/10/5.

5. Kunihiro Kamataki, Kazunori Koga, Giichiro Uchida, Naho Itagaki, Hyunwoong Seo, Masaharu Shiratani, Best Poster Presentation Award, “Interaction between amplitude modulated reactive plasmas and nanoparitcles grown in the plasmas”, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2012/3/8.

解説記事

1. 板垣奈穂, 古閑一憲, 白谷正治, 「スパッタリング成膜法による高品質酸化亜鉛薄膜の形成」, 応用物理, Vol. 83, 385-389, 2014.

研究報告書

「波長可変な顕微過渡吸収分光を用いた光電変換系における電荷捕捉サイトおよび光退色過程の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 片山 哲郎

1. 研究のねらい

電子受容体分子と電子供与体分子が数十 nm 程度のサイズで不均一に相分離したバルクヘテロ構造を持つ有機系太陽電池に対しては、実用化の一つの壁といわれた 10%を超える光電変換効率も報告されており(11%)、光エネルギー利用の観点からも大きな期待を集めている。低バンドギャップのエネルギー差を考慮すると、単層の有機系薄膜太陽電池の最大変換効率は 10-12%程度と Heeger らによって報告されており、この 11%という値は有機系薄膜太陽電池の光電変換効率がほぼ限界値に近づいてきていること示している。更に、有機系薄膜太陽電池には光耐久性の問題と大面積化に伴う光電変換効率の低下といった解決すべき問題も抱えているが、光劣化や電荷捕捉を抑えるような合理的分子設計指針は提出されていない。問題の一つである大面積化による光電変換効率の低下は、電荷の一部が有機色素の特定サイトに捕捉され、電荷輸送が妨げられることが原因と考えられている。特に、ある程度の面積を持った光電変換素子では、不均一性によって光劣化が生じやすい部位があり、電荷が捉えられやすい部位が存在する。ところが、どのような環境で光分解が生じるか、どのような状態の分子が電荷捕捉サイトとして振舞うのか、といった根本的な疑問点は未解明のままであり、詳細な研究は行われず、光退色や電荷捕捉を少ない試料を合成する明確な分子設計指針が存在していない。よって先述のように光電変換効率が理論限界値に近づいた現状を鑑みると、産業的に有機系薄膜太陽電池が普及するためには、この局所的に捕捉された電荷状態や光退色状態に対する迅速な因子解明が必要となっている。

そこで本研究課題では、これらの未解明な点を明らかにすることが可能である新規の顕微過渡吸収分光手法を確立し、反応因子を解明することを目的とする。電荷捕捉および光退色の反応因子を明らかにすることで、**光耐久性に強く、大面積化可能な有機系太陽電池の設計指針を提出し、学際的に進展をもたらす研究結果のみならず、産業に対しても有機系太陽電池の研究開発速度を飛躍的に上昇させる技術**を提出することをねらいとする。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の目標課題は顕微過渡吸収測定手法により光電変換系の電荷捕捉および光退色過程を時空間観測し、これらの反応因子を明らかにすることである。初年度は装置搬入のため、既存の装置でバルクレベルの光電導性高分子(ポリ(N-ビニルカルバゾール))において、室温から 10K まで時間分解分光測定を行い、電荷の捕捉サイトの捕捉過程に関するモデルスキームを提出した[Tetsuro Katayama, et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2012, 234, 107-114.](論文5)。次年度以降では不均一な化学反応ダイナミクスを観測可能とする A:共焦点型顕微過渡吸収測定装置、B:広視野型顕微過渡吸収測定装置、の二種類の顕微過渡分光測定装置構築

に着手した。共焦点型の顕微過渡吸収測定装置には、集光に反射型の対物レンズを用いることで、通常のガラスを用いた対物レンズよりも励起光や観測光の群速度分散が小さな条件下で測定が可能となるため、高い時間分解能で測定可能となる利点がある。フェムト秒パルス光の群速度を補正した結果、共焦点型ではパルス幅は 20 fs 以下まで圧縮可能であった。一方で、この共焦点型装置では一枚の画像を取得するために数時間必要である測定時間の問題があり、この測定時間の短縮を目的として、CCD を用いた広視野時空間同時観測手法の開発を行った。これは広視野蛍光顕微鏡などで用いられている手法を過渡吸収顕微鏡に応用した手法である。開発した共焦点型、広視野型の過渡吸収顕微測定装置を用いて、P3HT/PCBM 有機薄膜を測定し、140°C でアニールしたものと比較しながらその電荷捕捉の因子を議論した。次に有機無機ペロブスカイト型ハイブリッド太陽電池に対して、顕微過渡吸収測定を行い、サブマイクロメートル程度の空間的に不均一な励起状態の失活を観測し報文した[T. Katayama *et al.*, *Chem.Lett.*, 2014, 43, 1656-1658.]。(論文 1)

(2) 詳細

A: 共焦点型および広視野型顕微過渡吸収測定装置の開発

構築した測定装置のブロックダイアグラムを図.1 に示す。装置は光源部(図.1、赤色点線枠)、顕微鏡光学系(図.1、緑色点線枠)、制御部(図.1、青色点線枠)に分けられる。

光源部では 1kHz の再生増幅されたフェムト秒レーザーを用い、これらを非同軸型オプティカルパラメトリック増幅器(NOPA)によって波長変換を行った後、二つの凹面鏡でレーザー径を最適化した後、顕微鏡光学系に導いた。

共焦点型の光学系では集光に反射型対物レンズを用いた。反射型対物レンズには①励起光や観測光の群速度分散が小さな条件下で測定でき、高い時間分解能を有する測定装置として活用できる点、②紫外光や近赤外光の吸収がないため、スペクトル測定に置いて観測領域の広い測定ができるという利点がある。図.2 に示すように試料点において時間分解能は 20 fs 以下の値まで群速度分散補正が可能であった。制御部では、パーソナルコンピュータ上の制御ソフトウェア Labview を用いて、光学遅延台、検出器の制御、データの取得、積算、解析を行っている。検出器には観測光強度を小さく、かつ暗電流の小さなアバランシェフォトダイオードを装置に導入し、自作アナログ回路で信号を増幅した後、A/D 変換を行い、信号取得を行った。この共焦点型の装置では画像の一つの画素を測定するのに 2 秒程度の時間を必要とし、一枚の画像を取得するために数時間必要であると

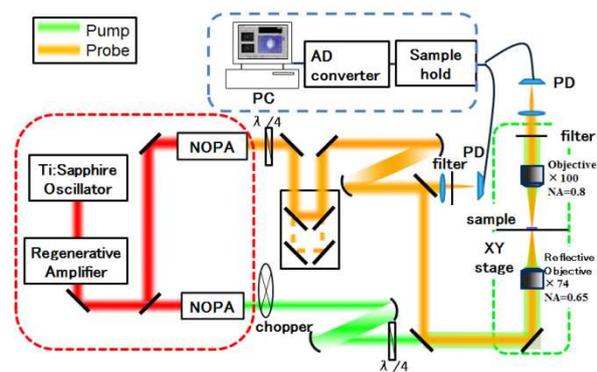


図 1 構築した共焦点型顕微過渡吸収測定装置のブロックダイアグラム

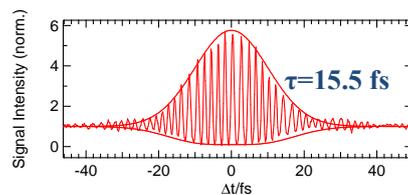


図 2 .顕微鏡下におけるパルス幅を見積もるために行ったピレン結晶の二光子相関波形(590 nm)。縦軸は二光子励起によるエキシマ蛍光強度、横軸は二つのパルス光の時間差。

いう測定時間の問題がある。そこでこの測定時間の短縮を目的として、さらに CCD を用いた時空間同時観測手法の開発を行った。これは広視野型の蛍光顕微鏡などで用いられている光学測定手法を過渡吸収顕微鏡に応用した測定手法である。測定に必要な時間は一枚の画像につき、4 秒間程度であり、検出器に用いた CCD の画素数は 640×480 であることを考慮すると共焦点型と比べ測定時間は 5000 倍以上短縮されている。

B:P3HT/PCBM 有機薄膜系への応用

構築した広視野型の装置による P3HT/PCBM 薄膜系の過渡吸光度イメージング画像の一例を示す。図 3 は 590 nm の励起パルス光を P3HT/PCBM 薄膜に照射し、500 fs, 100 ps, 1.5 ns の遅延時間における観測波長 800 nm の過渡吸光度のイメージング結果である。800 nm では、一重項励起状態の吸収と、電荷分離状態である P3HT のポーラロンの吸収帯が観測されることが既に報文されている。

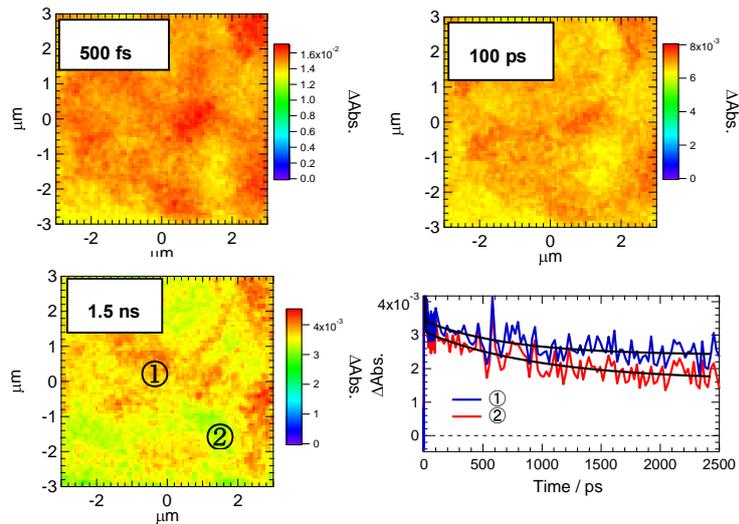


図 3 広視野過渡吸収顕微鏡測定装置を用いた P3HT/PCBM 有機薄膜系における過渡吸光度イメージング画像。(Exc.590 nm, Mon.800 nm)

遅延時間 500 fs では一重項励起状態の吸収に起因される画像が得られた。励起後 100 ps における 800 nm の観測波長領域では、電荷分離反応後の P3HT ポーラロンに対応する吸収も生じていると考えられる。100 ps においては、500 fs の画像に比べると空間的な過渡吸光度の差異が 1 - 5 %程度とわずかであるが小さくなった。これは、比較的短い時間内に励起子が拡

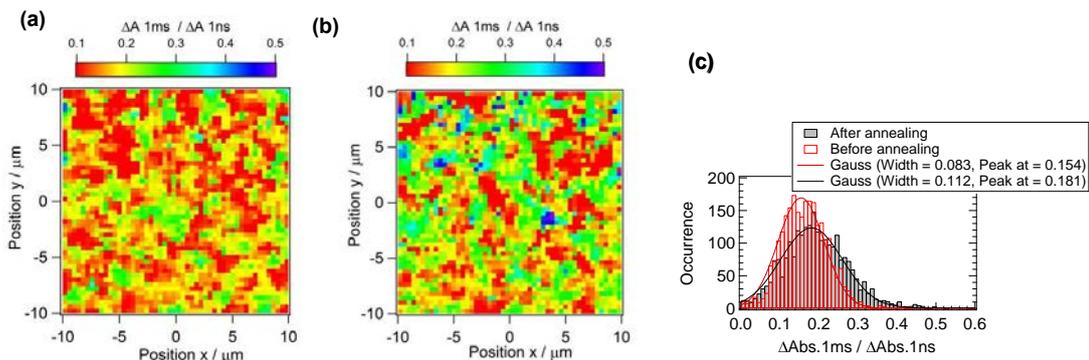


図 4 波長可変過渡吸収顕微鏡による P3HT : PCBM 薄膜(1:1). (a)熱アニール前、(b)140°C30 分間熱アニール後の電荷捕捉イメージング画像。信号は 1ms の信号を 1ns の信号強度で規格化している。(c)ピクセル毎の信号強度比のヒストグラム。散し、励起子-励起子消滅が生じることにより、励起子密度の高い空間範囲の励起子が励起子密度の低い領域よりも迅速に減衰したことによると考えられる。一方、励起後 1.5 ns では、励起

後 500 fs および 100 ps の信号と比較すると、空間分布が明らかに異なる過渡吸光度画像となった。P3HT - PCBM 薄膜の電荷分離反応は 8 ps 程度、および P3HT の励起状態寿命は 330 ps 程度である。そのため、励起後 1.5 ns では P3HT のポーラロンの吸収のみが信号として観測されていると考えられる。図 3 に示すように、それぞれの空間位置で減衰時定数を測定すると、①の位置では 750 ps, ②の位置では 900 ps と減衰時定数が異なっていた。これらの実験結果は、**広視野の顕微過渡吸収測定手法を用いることで、空間的に不均一な励起子拡散過程、および電荷再結合過程を可視化可能であることを示している。**さらに共焦点型顕微過渡吸収測定装置を用いて励起光 590 nm によって P3HT-PCBM (1:1) 薄膜中の P3HT の吸収帯を選択励起し、観測光 990 nm で時間変化を測定した。各観測位置における遅延時間 1 ns の過渡吸光度と、レーザー光源の繰り返し周波数 (1kHz) 一周分遅れたパルス(遅延時間 + 1 ms)の過渡吸光度を取得した。990 nm の観測波長では、P3HT のポーラロン、および PCBM のアニオンの吸収が重なって観測される。すなわち遅延時間 1 ns では生成した電荷分離状態の吸収に対応する。その後、生成した電荷は電荷シフト反応とともに二分子再結合反応で減衰していく。二分子反応による電荷の再結合反応はナノ秒からマイクロ秒にわたり進行するため、遅延時間 1 ms では電荷の再結合反応が比較的遅く進行している微小空間領域のみが観測される。図 4(a) に遅延時間 1 ms における過渡吸光度を遅延時間 1 ns の過渡吸光度で規格化し、初期電荷生成量で規格化した電荷再結合反応量の少ない微小領域、すなわち電荷捕捉サイトに起因した信号のイメージング画像を示す。空間的に電荷の減衰量が多い領域と、電荷の減衰量が少ない領域では約 5 倍以上の信号強度の差が見られた。図 4(b) に示すように、熱アニールした試料は信号の強度倍以上大きくなっており、ピクセル毎の信号強度をヒストグラム解析すると長寿命成分の存在率が熱アニールにより 1.2 倍程度増大した(図 4(c))。電荷再結合は電子受容体と電子供与体の相界面で生じるため反応量は表面積に比例する。一方で電荷再結合を逃れた電荷は体積に比例して存在するため、その商として長寿命成分は結晶サイズに比例すると考えられる。この結果は透過型電子顕微鏡によって結晶サイズは同条件の熱アニールにより 1.2-1.5 倍程度増大する報文と符合しており、結晶サイズに比例して長寿命電荷分離状態の濃度が増大していることが明らかとなった。これら長寿命に存在することが光電変換効率の向上に寄与していると考えられる【日本化学会第 94 回春季年会優秀講演賞(学術)、「広視野フェムト秒顕微過渡吸収測定による不均一固体光電変換系における電子移動反応ダイナミクス」^{4th}, Apr, 2014.】。

C: 有機無機ペロブスカイト型太陽電池への応用

さきがけ「太陽光と光電変換機能」2 期生の京都大学若宮准教授との共同研究により、構築した装置を有機無機ペロブスカイト太陽電池へと応用した。TiO₂ を電子電導層に用いた色素増感太陽電池のなかで、CH₃NH₃PbI₃ を光吸収層に用いた系は、宮坂力らの最初の報文以降、20%に近付くまで飛躍的に光電変換効率が向上し注目されている系である。

まず、図 5 にペロブスカイト太陽電池の模式図(a)と断面 SEM での観測結果(b)を示す。断面 SEM 画像からサブマイクロメートル程度のペロブスカイト層の不均一性を観測した。図 6 に 420 nm の励起光を照射し、760 nm の観測波長で得られた過渡吸光度イメージを 500 fs、10 ps、100 ps に示す。励起直後から正の吸収と負の吸収が観測され、正の信号は 10 ps 経過すると大きく減衰し、一方負の信号は同程度残ったまま、時間と共にほぼ負の信号へと変化していく空間的に不均一な励起状態ダイナミクスが観測された。観測波長 760 nm はペロブスカイトのブリーチ信号が観測される波長領域であり、画像中の負の信号は基底状態の消失信号に対応する。この過渡吸光度の時間変化を図 6(d)に示す。正の信号が観測されている領域は早い減衰が見られた後、数百ピコ秒程度の信号減衰が見

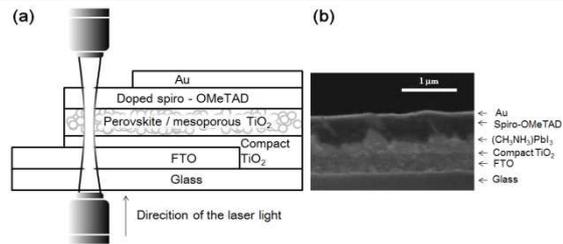


図.5 (a)ペロブスカイト型太陽電池デバイス、(b)SEM を用いたデバイスの断面の観測結果

られた。一方、負の信号領域は数百ピコ秒程度で減衰する成分のみが観測された。

これまで報文されてきた過渡吸収測定では、760 nm の観測波長では、負の信号しか観測されていない。しかし、通常の過渡吸収測定は、観測光の照射範囲は直径がサブミリメートル程度であり、空間的に不均一なダイナミクスが平均化されたものが観測されてきたと考えられる。そこで、顕微鏡下の信号を観測

領域である $25 \cdot \mu\text{m}^2$ の全領域で平均化を行った。図 6(d)の Avg.の信号に示すように負の信号の立ち上がりと減衰が観測され、以前の報文と同様の挙動を見せた。すなわち、今回顕微過渡吸収測定によって観測された粒界における正の信号は、不均一性で隠れていたダイナミクスであることが分かる。指数関数で解析すると正の信号の減衰は 700 fs、負の信号の減衰は 540 ps の時定数であった。この 540 ps の成分は蛍光寿命においても含まれており、spiro-OMeTAD へのホール移動反応に対応する。700 fs の失活以降は、他の空間領域と同様の挙動を示すことから、一部の粒界では異なる電子状態が光励起直後に存在していると考えられる。すなわち、700 fs 程度の時定数で失活する再結合サイトが本研究で明らかとなった(図 7 に概念図を示す)。これらの結果の一部は速報し(論文1)、今後、顕微過渡吸収スペクトル測定による詳細

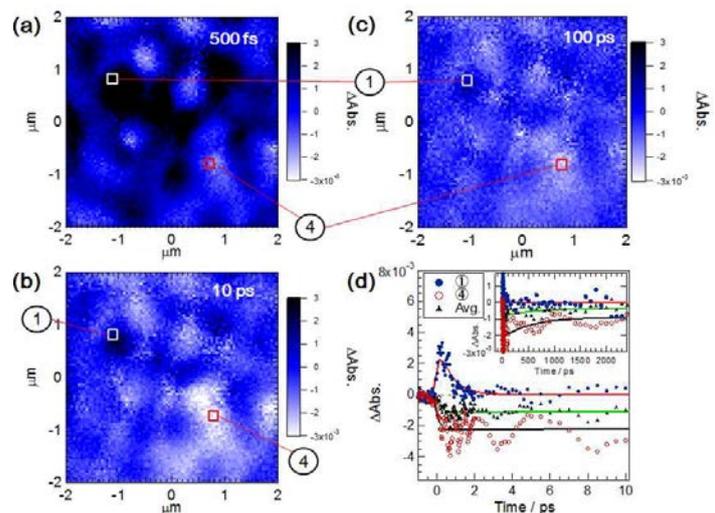


図.6 フェムト秒 420 nm 励起後(a)500 fs、(b)10 ps、(c) 100 ps における観測波長 760 nm の過渡吸収イメージング(d)①と④の空間座標における過渡吸光度の時間変化

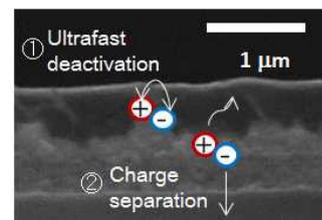


図.7 顕微過渡吸収測定で明らかになった空間的に不均一に存在する再結合サイトの概念図。

を報文していく予定である。

3. 今後の展開

今回構築した顕微過渡吸収測定手法は光学顕微鏡であるため空間分解能は回折限界によって制限されているものの、光励起に伴う全ての過渡種の生成、減衰のダイナミクスを観測し、反応機構や反応を律する因子を明らかにするという定性的な点だけでなく、反応収率を求めるという定量性の点からも他の顕微分光手法と比べ利点を持っている。特に、本研究では不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することが可能となった。特にサブミクロン程度の結晶粒界を持つペロブスカイト型太陽電池では、SEM や基底状態の吸収と比較することにより、再結合サイトの詳細が明らかになってきている。今後は①超解像技術を利用し、回折限界以下のバルクヘテロ構造を持った多種多様な有機薄膜太陽電池系に対して応用し、かつ、②これまで通常の過渡吸収測定手法で観測できなかった微小結晶や生体系などのメソスコピック化学反応系の解明に応用していく予定である。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

初年度に光学テーブル、レーザー光源、顕微鏡、検出器を購入し、波長可変顕微過渡吸収測定装置の開発に必要な物品を購入し着手した。開発の途中で共焦点型では測定時間が数時間程度必要であるという問題にあたり、蛍光顕微測定手法として広く普及している広視野型顕微測定手法を顕微過渡吸収測定手法に取り入れるため、次年度には CCD カメラなど必要な物品を揃え、新規装置開発を行っていった。新規装置開発に多大な時間が費やされたため、研究期間内に①光退色過程の観測②多種多様な π 共役系高分子誘導体の測定による分子設計指針の提出といった基礎研究と応用研究の橋渡しになる水準まで研究成果の数が到達できてはいないものの、不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することが可能となった。特にサブマイクロメートル程度のサイズの結晶粒界を持つペロブスカイト型太陽電池では、明確に再結合サイトが可視化されている。今後の学際的な研究広がり、社会実装を考えると、十分に普及に耐えうるものであると考えられる。

今後の研究としては、広視野型の顕微過渡吸収測定手法と相補的に超解像測定技術を取り入れ、高い空間分解能で種々の分子系に対する電荷の再結合サイト、捕捉サイト、光退色サイトの詳細を明らかにし、ラマン、電子顕微鏡の結果と比較しながらこれらの反応機構を解明し、高効率かつ長寿命なデバイス設計指針を提出していく予定である。また、空間分解能の向上は、今後の顕微過渡吸収測定手法が太陽電池系の応用のみでなく、メソスコピックな化学反応の反応機構、反応収率測定へと応用され学際的な裾野を広げていくことが期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

片山研究者は、ポリマー系の有機光電導体および光電変換系の電子移動反応に対する豊富な知見を有しており、また、ナノ秒時間分解過渡吸収スペクトル測定装置や紫外近赤外領域 20 フェムト秒時間分解過渡吸収測定装置の開発を行っており、装置開発にも精通している。

本研究において、不均一性の多い有機薄膜太陽電池系の時間分解ダイナミクスを測定することによって、光学顕微鏡の分解能においても階層的に存在する不均一性を検出し、反応ダイナミクスだけでなく、不均一性に隠れていた再結合サイトや電荷捕捉サイトを可視化することに成功している。顕微過渡吸収測定手法により光電変換系の電荷捕捉および光退色過程を時空間観測し、これらの反応因子を明らかにしている点がオリジナルである。高性能の時空間分解分光を駆使して有機系太陽電池の機能解明に挑んだもので、高く評価できる。限られた研究期間の中で着実に成果を挙げている。具体的には、P3HT:PCBM 系太陽電池において、励起子拡散過程、電荷再結合過程の空間的な相違を明らかにすることができた。また、ペロブスカイト太陽電池では、一部の粒界で異なる電子状態が存在する等を明らかにし、面内不均一性に関する興味深い知見を得ている。論文発表や、招待講演も多く、日本化学会発表でも受賞し、評価されている。

顕微鏡過渡吸収分光法による2D 解析を可能とするユニークな方法論の提案であるが、装置構築は出来ており、解析も進んでいることから、研究は着実に進展しているものといえる。新しい計測手法を一から立ち上げ、有効性を実証した手腕は賞賛に値する。幅広い応用例は、本手法の汎用性を示しており、今後実用性があることを十分示している。Review 論文等を書いて宣伝するなど、多くの系に適用して有効性を実証して、今後もこの分野で牽引する科学者として成長することを希望する。

一方で、新規装置の開発設計に長時間を要したため、実際の有機太陽電池の高効率化に向けた作業指針の提案にまで至っていない。今後、測定実験を増やすことで、その研究成果を実際の有機太陽電池の高効率化に繋げてもらいたい。この開発した計測装置を用いて、デバイス研究者との連携による課題解決・効率向上への寄与を期待する。そして、本計測法を発展させ、さらに高分解能の励起子ダイナミクスの計測を実現し、有機系太陽電池の高性能化への貢献を目指して欲しい。面内の情報は耐久性に直結するため、耐久性改善に関しても新たな方策を提案してもらいたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Tetsuro Katayama, Akira Jinno, Eisuke Takeuchi, Syoji Ito, Masaru Endo, Atsushi Wakamiya, Yasujiro Murata, Yuhei Ogomi, Shuzi Hayase, Hiroshi Miyasaka "Inhomogeneous deactivation process with UV excitation in submicron grains of lead iodide perovskite-based solar cell as revealed by femtosecond transient absorption microscopy, *Chem.Lett.*, 2014, 43, 1656-1658.

2. Tetsuro Katayama, Kenji Setoura, Daniel Werner, Hiroshi Miyasaka, Shuichi Hashimoto, Picosecond-to-nanosecond dynamics of plasmonic nanobubbles from pump-probe spectral measurements of aqueous colloidal gold nanoparticles, *Langmuir*, 2014, 30, 9504–9513
3. Tomokatsu Kushida, Cristopher Camacho, Ayumi Shuto, Stephan Irle, Masayasu Muramatsu, Tetsuro Katayama, Syoji Ito, Yutaka Nagasawa, Hiroshi Miyasaka, Eri Sakuda, Noboru Kitamura, Zhiguo Zhou, Atsushi Wakamiya, Shigehiro Yamaguch, Constraint-induced structural deformation of planarized triphenylboranes in the excited state, *Chem. Sci.*, 2014, 5, 1296–1304.
4. Yukihide Ishibashi, Tetsuro Katayama, Hisayuki Saito, Kenichi Yamanaka, Yasutomo Goto, Takao Tani, Tadashi Okada, Shinji Inagaki, Hiroshi Miyasaka, Cooperative conformational change and excitation migration of biphenyl-PMO amorphous film, as revealed by femtosecond time-resolved spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 9419–9428.
5. Tetsuro Katayama, Yukihide Ishibashi, Hiroshi Miyasaka, Direct detection of Electron Transfer Processes in Photoconductive Poly(N-vinylcarbazole) Solid Film Doped with Electron Acceptors: Temperature Dependence of Femtosecond to Microsecond times. *J. Photochem. Photobiol. A*, 2012, 234, 107–114.

(2) 特許出願

該当無し。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. Tetsuro Katayama, The 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, satellite meeting, 22nd Nov. 2014, *invited talk*. “**Inhomogeneous Deactivation Processes in Lead Iodide Perovskite – based Solar Cell as revealed by Femtosecond Transient Absorption Microscopy**”
2. Tetsuro Katayama, Asian Photochemistry Conference 9–13, Nov. 2014, *short invited lecture*. “**Observation of Inhomogeneous Deactivation Processes in Lead Iodide Perovskite – based Solar Cell by Means of Femtosecond Transient Absorption Microscopy**”
3. 日本化学会第 94 回春季年会優秀講演賞(学術)、「広視野フェムト秒顕微過渡吸収測定による不均一固体光電変換系における電子移動反応ダイナミクス」4th, Apr, 2014.
4. 宮坂 博、片山哲郎「光誘起電子移動」“**発光の事典**” (太田信廣ら編)、朝倉書店、2014 年 6 月

研究報告書

「機能性結晶粒界による超高品質シリコン結晶の実現」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 沓掛健太郎

1. 研究のねらい

本研究は、複合種結晶により構造を制御して形成した結晶粒界の機能を利用して、シリコン(Si)結晶中の転位、点欠陥、不純物、歪みを極限まで低減した、太陽電池用の超高品質シリコン結晶の作製を目指すものである。シリコン結晶中のある種の粒界は、転位、点欠陥、不純物、歪みを吸収することが知られており、もし、このような機能を持つ結晶粒界を制御して配置することができれば、チョクラルスキー(CZ)法で作製した単結晶シリコンを越える、超高品質のシリコン結晶を実現できる。本研究では、キャスト法をベースにして複合種結晶を用いることで結晶粒界の制御を試みる。まず、系統的に構造を変化させた一連の粒界の評価を行なうことで、結晶粒界の機能(転位・点欠陥・不純物・歪みとの相互作用)を統一的・総合的に明らかにする。次に、複合種結晶を用いて結晶粒界を制御するため、中型の結晶で結晶粒界の形成メカニズムを調べ、粒界制御法を明らかにする。最終的には、中型の結晶で粒界機能の効果を実証し、将来の大型実用化に向けた指針、課題を示す。

以上が研究開始当初のねらいである。本研究の開始と時期を同じくして、太陽電池用のモノライクSiが非常に大きな注目を集め、全世界を巻き込んで研究開発が大きく加速した。その結果、モノライクSiの課題が明確となった。モノライクSi法とは種結晶を用いて単結晶を作製するキャスト法をベースにした結晶成長法であり、本研究で想定した結晶成長法である。本研究ではこのような研究背景の変化に対応し、本研究の機能性粒界の利用というコンセプトは崩さずに、より実状・実用に即した研究として、モノライクSiの課題解決を目指した。

具体的には、モノライクSiの課題:多結晶化の抑制、転位発生の抑制、不純物密度の低減、種結晶の再利用について、機能性粒界を利用して解決することを目指した。また同時に、世界的な研究の進展や産業化の速度に遅れをとらないため、当初中型(10cm角)としていた研究インゴットサイズを40cm角までに拡大し、本研究成果のインパクトを十分に発揮できるものとした。すなわち、産業用サイズのモノライクSiの結晶育成で機能性粒界の効果を実証することを目指した。

2. 研究成果

(1)概要

本研究の最大の成果は、機能性粒界を利用してモノライクSiの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズの大型結晶で成功したことである。モノライクSiの多結晶化は、結晶成長の過程で、種結晶とは方位の異なる結晶粒がルツボ側面に接する部分から発生し、その多結晶粒の領域が拡大することである(図1(a))。多結晶化した部分を含むウエハは、モノライクSiの利点を失っており、太陽電池変換効率も通常が多結晶ウエハと同程度にとどまる。本研究では、複合種結晶を利用してルツボ側面に沿って人工的に機能性粒界を形成し、この機能性粒

界によってインゴット内側への多結晶粒の進展を抑制することを提案した(図1(b))。この効果を実際の結晶成長実験によって実証した。粒界設計、結晶成長、機能検証のプロセスを繰り返すことで実験を行なうインゴットサイズを段階的に大きくし、最終的には40cm角のインゴットにて多結晶化の抑制効果を実証した。現在の産業用インゴットの標準サイズが80~100cm角であるため、本研究にて達成した40cm角インゴットでの成果は産業応用に近い段階での成果であり、関係分野に大きなインパクトを与えた。

また上記の研究と並行して、機能性粒界による多結晶化抑制のメカニズム解明、結晶粒界特性の定量評価法の開発とそれを利用した粒界評価、微細結晶粒多結晶との比較研究も進めた。これらの研究によって得られた成果は、今後、本研究にて提案した方法も含めてモノライクSiが主要な結晶成長技術として普及するための基盤となるものと考えられる。

さらに、以上の機能性粒界について得られた知見は、Si結晶に限らず、多くの材料に応用でき、同じく粒界特性の評価法はモノライクSiに限らず粒界・界面などの面状欠陥全般の評価に適用可能である。このように本研究成果は、モノライクSiや太陽電池といった範囲を超えて広がる可能性を持つと考える。

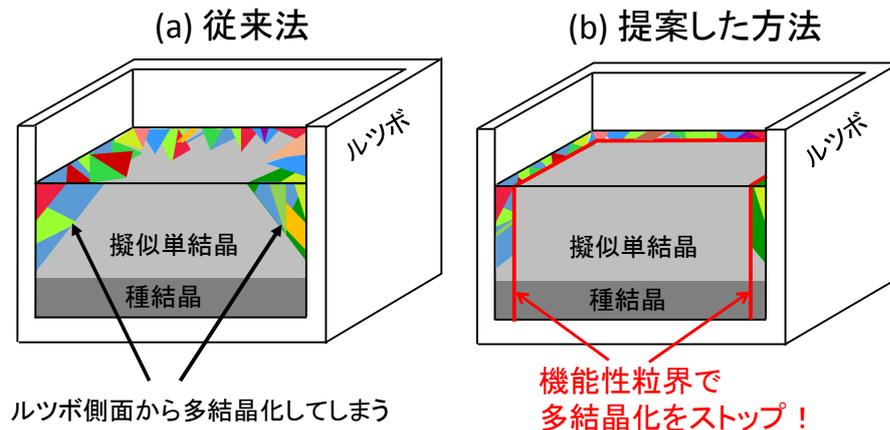


図1 モノライクSiのインゴット成長の模式図。(a)従来法、(b)本研究で提案した方法。

(2) 詳細

モノライク(モノキャスト、シードキャスト、擬似単結晶とも呼ばれる)Siは、ルツボ底に敷いた単結晶Siの種結晶を用いることで太陽電池用の擬似単結晶を得る結晶成長法である。この方法は従来の多結晶Si太陽電池とほぼ同一の製造装置・工程が利用できるなど既存ラインとの整合性が高く、産業導入への障壁が低いという利点を持つ。モノライクSiを用いた太陽電池の変換効率は一般的な多結晶Siに比べて向上が見込まれ、例えば、結晶品質が向上することにより約0.6%、結晶方位が $\langle 100 \rangle$ に揃い異方性エッチングによる表面テクスチャ形成が可能になることにより約0.8%の向上が得られると報告されている。このような背景から、世界各国でモノライクSiの激しい開発競争が始まった。その結果、モノライクSiインゴットの課題が、①転位密度、②多結晶化、③底面からの不純物拡散、④種結晶の再利用であることが明確となり、これらの課題の解決に争点に移っている。

研究テーマA「機能性結晶粒界によるモノライクSiの多結晶化抑制」

上記課題の中で多結晶化は、ルツボ内での一方向成長過程において、種結晶とは異なる方位の結晶粒がルツボ側面で核形成し、インゴットの内側に拡大することで生じる(図1(a))。多結晶化によって、一つのインゴットから得られる擬似単結晶ウエハの割合(歩留り)は大きく減少する。すなわち、上に述べた擬似単結晶化の恩恵を得られるウエハの割合が大きく低下する。多結晶化を抑制する方法としてこれまでに、固液界面形状の制御やルツボ中央に配置した単一種結晶からインゴットを成長する方法などが提案された。一方本研究では、機能性粒界の利用を提案した(図1(b))。この方法は、成長条件の自由度が高く、そのため、既存の条件がそのまま使え、実用化への障壁が低いという大きな利点がある。

本研究ではまず、ルツボ壁から発生する多結晶化の原因となる粒界の多数が、 $\Sigma 3$ と分類される粒界であることを見出した。 $\Sigma 3$ 粒界は $\{111\}$ が安定面であるため、インゴットの成長方向 $\langle 100 \rangle$ に対して 35.7° 傾いて発生する。このため、インゴット成長とともに $\Sigma 3$ 粒界はインゴットの内側に伸び、その結果、多結晶部分の面積が拡大する。本研究で提案した方法では、複合させた種結晶によって $\Sigma 5$ 粒界をルツボ壁に沿って形成する。 $\Sigma 5$ 粒界は $\{210\}$ が安定面であるため、インゴットの成長方向 $\langle 100 \rangle$ に平行に伸び、さらに、ルツボ壁から伸びた $\Sigma 3$ 粒界と反応して $\Sigma 15$ 粒界を形成する。 $\Sigma 15$ 粒界も同じく $\langle 100 \rangle$ に並行な配置が安定なため、インゴットの成長方向に沿って伸び、多結晶粒の拡大はこの時点で止まる。その結果、インゴットの中央部分は種結晶と同一方位の擬似単結晶が保持される。以上が結晶粒界の特性を機能的に利用することによって多結晶化を抑制する機構(図3(b))である。この機構は小型インゴット(3cm ϕ)の成長と評価に基づく結晶粒界の基礎的研究[論文1]によって明らかにされた。

機能性結晶粒界による多結晶化の抑制を産業用サイズのインゴット成長で検証するため、粒界設計、結晶成長、機能検証のプロセスを繰り返し、3cm ϕ (90g)、10cm角(1.7kg)、G2サイズ(40cm \times 40cm \times 20cm、70kg)と、段階的に実験のインゴットサイズを大きくした(図2)。以下ではG2サイズの結果[論文2]を例に多結晶化抑制の効果を示す。

G2サイズの成長では、インゴットのルツボ壁に沿った4つの側面うち、2側面のみに $\Sigma 5$ 粒界を配置し、 $\Sigma 5$ 粒界の有無による多結晶化の進展度合いを比較した。なお、G2サイズの結晶成長実験は株式会社シリコンプラスにて委託実施された。図3(a)に成長後のインゴット縦断面のルツボ壁近傍部分の写真を示す。結晶粒の形状から明らかなように、 $\Sigma 5$ 粒界がない側ではルツボ壁で発生した多結晶粒がインゴット内部まで伸展した。 $\Sigma 5$ 粒界を配置した側では、ルツボ壁で発生した多結晶粒の伸展は $\Sigma 5$ 粒界で止まり、 $\Sigma 5$ 粒界より内側ではインゴットの底部から上部まで種結晶と同じ結晶方位の擬似単結晶が得られた。モノライクSiインゴットから太陽電池用ウエハを切断する際には、一般的な多結晶Siインゴットの場合と同様に、ルツボからの不純物汚染のためルツボ壁から数cmの領域は用いられない。したがって、多結晶化してしまう領域を $\Sigma 5$ 粒界によってルツボ壁近傍のみに留めることで、擬似単結晶Siウエハの歩留りが大幅に向上する。本研究の結果では、G2サイズのインゴットから得られたインゴット上部のウエハで、機能性粒界を用いない場合では多結晶化した面積の割合が50%に達したのに対し、機能性粒界を用いた場合では多結晶化した部分はわずか5%程度に抑えられた。

以上のように、機能性粒界を利用してモノライクSiの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズ(40cm角)の大型結晶で成功した。またその抑制メカニズムを粒界反応と粒界配置

の安定性に基づき解明した。

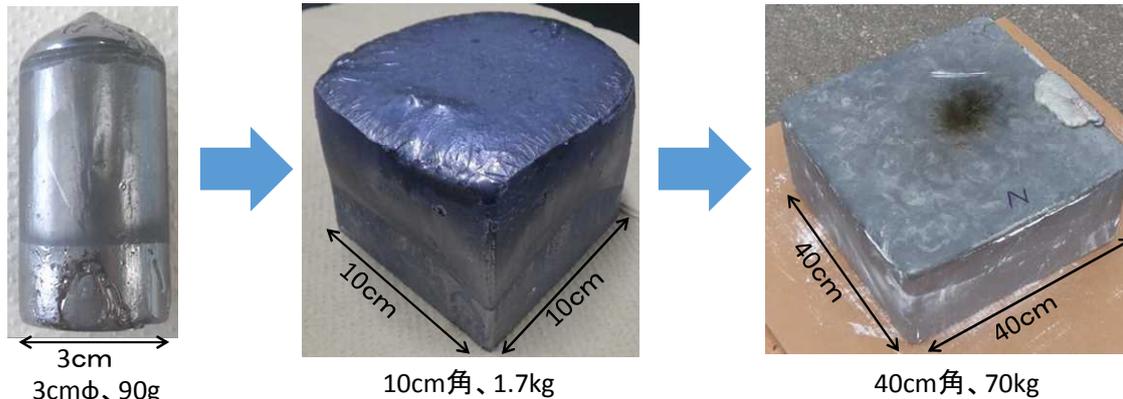


図2 本研究の実験インゴットサイズの変遷

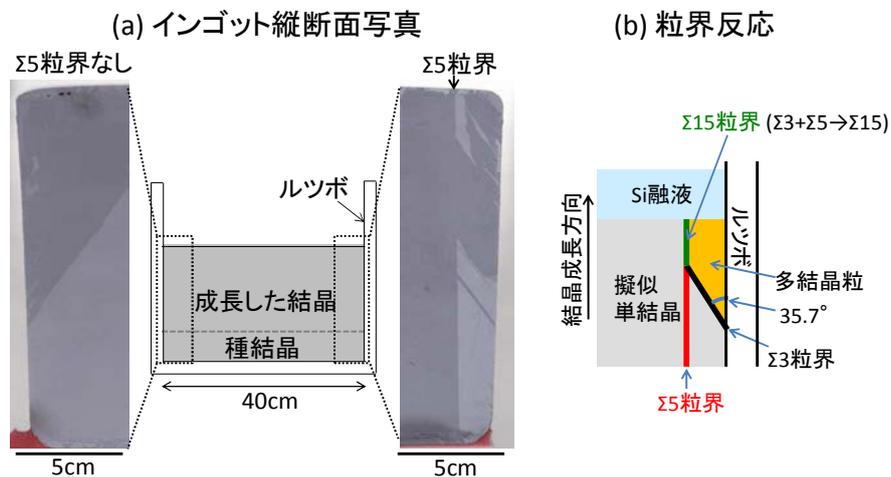


図3 G2 サイズインゴットの(a)縦断面写真と(b)粒界反応の模式図

研究テーマB「顕微発光イメージングによる結晶粒界特性の定量評価法の確立」

電気的特性(キャリア再結合特性)を定量評価するためには、光や電子線などによって注入したキャリアの粒界周囲での分布を測定する必要がある。測定方法として従来は光線や電子線を走査する方法が用いられて来たが、キャリアの注入密度や局所注入の点で太陽電池の動作環境とは異なる。本研究では、太陽電池の動作環境に近いキャリア注入(均一かつ適切なキャリア密度)にて測定を行なう顕微発光イメージングに注目し、同方法を用いた粒界電気特性の定量評価法を確立した。キャリア注入の仕方が異なる Electroluminescence (PL)と Photoluminescence (PL)の両方法にて定量法を確立したが、以下ではPLを例に成果を述べる。

図4は複数の視野を連結した試料全体のPLイメージおよび、粒界周囲を拡大したイメージを示す。拡大図の中央を縦に走る黒い線は粒界に起因する。本研究では顕微鏡を通して発光イメージングを行なうシステムを構築し、高い空間分解能(1ピクセル≒0.65μm角)を実現し、

粒界特性の定量評価を可能にした。図5は図4中の赤い点線Aに沿ったPL強度のプロファイルと、数値計算結果を示す。数値計算では、発光イメージ測定時のキャリア分布を、粒界および表面でのキャリア再結合速度、キャリア拡散長をパラメータとして、差分化したキャリア拡散方程式の時間積算により求め、キャリア分布から発光強度プロファイルを計算した。数値計算結果を実験結果にフィッティングすることで、粒界でのキャリア再結合速度、キャリア拡散長を定量的に求めた(図の例では約 3.3×10^3 cm/s と約 230 μ m、)。さらに、本方法の定量測定法としてのポテンシャルを明らかにするため、励起光ゆらぎに起因する誤差、顕微鏡光学系に由来する誤差、計算過程に生じる誤差をそれぞれ定量的に検討した。その結果、本研究で提案した発光イメージングによる方法は、粒界の電気的特性の評価方法として、従来の方法と同程度もしくはより高い精度を持つことがわかった。

以上のように、発光イメージングを用いることで、太陽電池動作時に近い条件下での粒界の電気的特性を高感度かつ高精度で定量する方法を確立した。

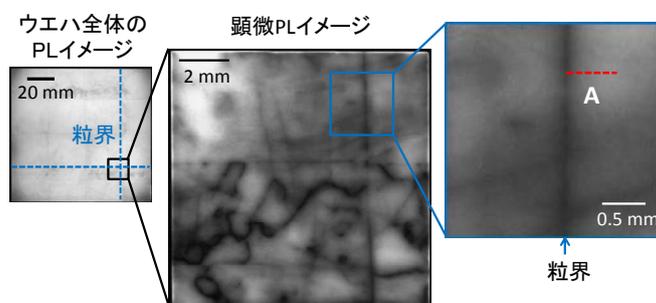


図4 ウエハ全体と粒界周囲を拡大した PL イメージ

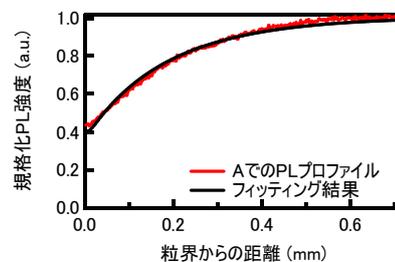


図5 PL強度プロファイル

3. 今後の展開

本研究の対象であるモノライクSiも含めて、太陽電池用のSi結晶の研究開発は、現在も全世界で活発に行なわれている。むしろ、この10年でのSi太陽電池市場・産業の急拡大に伴って、Si結晶研究に対する投資も同規模で拡大しただろう。これらの活発な研究開発の影響や産業の変化に同期して、本研究を取り巻く世界的な研究開発の潮流も、本研究の4年弱の期間で大きく変わった。そのことは太陽光発電技術ロードマップ(ITRPV)に良く現れている。本研究開始当初の2012年3月のレポートでは、太陽電池用Si基板の材料シェア予測にて、将来のモノライクSiウエハの大きなシェア拡大が予測されていた。しかし、2013年3月と2014年3月のロードマップでは、モノライクSiの将来の予測シェアは大きく減少した。この大きな変化には、①モノライクSiの品質課題(多結晶化、転位、不純物)とコスト課題(種結晶)が明確になったこと、②微細粒多結晶(HP多結晶)が急速に普及したことが、大きな要因として挙げられる。すなわち、本研究の開始時に大きく膨らんでいた産業界からのモノライクSiへの期待が、現在は大きくしぼんでいる。

しかし、単結晶と低コストが両立可能なモノライクSiは、いつかは多結晶Siと入れ替わると研究代表者は考える。モノライクSiの“単結晶”という特徴は、太陽電池の高い変換効率を実現するための必要条件であり、HP多結晶も含めた多結晶Siでは実現できない要件である。事実、モノライクSiの単結晶への期待の証拠として、ITRPVの予測では2024年の太陽電池変換効率に

において、モノライク Si は P 型の CZ 単結晶 Si にほぼ匹敵するとされている。また、低コストでの生産が可能なルツボ内で結晶を育成するウエハへの需要は高い。なぜなら、最終的な太陽光発電コストに占める、太陽電池製品コスト、またその中の基板 Si ウエハのコストの割合は年々低下していると言われているが、それでもまだ少なくない部分を占めるからである。したがって、上記のような状況にはあるが、モノライク Si は継続して研究開発すべきテーマと考える。実際、モノライク Si の研究開発は現在も世界各国の企業・研究機関において引き続き活発に行なわれている。

現状のモノライク Si の課題は、品質課題（多結晶化、転位、不純物）とコスト課題（種結晶）である。品質課題のうち、多結晶化については本研究で提案した機能性粒界を用いる方法で極めて効果的に改善できることを示した。また他の方法として、結晶成長条件の制御によって多結晶化を抑制できることも報告されている。したがって、残る品質課題は転位と不純物である。これらはいずれも粒界と相互作用する。したがって、本研究で提案した結晶粒界の機能を使うというコンセプトによって、転位と不純物の課題も解決できると考える。またコスト課題（種結晶）に対しても、様々な方策が考えられるが、機能性結晶粒界からのアプローチを模索したい。いずれにしても、研究交流や研究成果の認知といったことも含めた本研究の成果を基盤として、今後も太陽電池用のモノライク Si の研究を継続して進めたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

上の本研究の成果に記したように、本研究の最大の成果は、機能性粒界を利用したモノライク Si の多結晶化の抑制を提案し、40cm 角という産業用に近いサイズの Si インゴットで実証したことである。4 年弱という、さきがけ研究の期間で、ここまで実用に近いところで実証できたことは、将来的な社会実装を目的とする JST 戦略的創造研究推進事業 さきがけの趣旨とも合致し、大きな成果として捉えている。このような成果を得られた理由として、上記の研究内容以外に 2 点が挙げられる。

① さきがけアドバイザーからの助言：研究開始当初は、基礎研究を中心として小型インゴットでの実験を計画しており、最終目標を 10cm 角インゴットでの実証としていた。しかし、結晶 Si 太陽電池の状況や産業でのウエハサイズ(15.6cm 角)、インゴットサイズ(80cm)を鑑みて、アドバイザーからより大きなインゴットで研究を進めるよう助言をいただいた。企業からの発表が多く、産業スケールでの報告がスタンダードとなりつつある結晶 Si 太陽電池分野においては、成果のインパクトとして 10cm 角(1.7kg)インゴットと 40cm 角(70kg)インゴットでは極めて大きな違いがある。この点で、本研究の成果は大きなインパクトを得たと考える。

② 企業からの技術支援：このように産業に近いスケールでの実験を実施できたことは、インゴット育成の技術を有する企業からの支援のおかげである。通常、結晶成長炉を導入して、インゴット成長を良好に実施できる条件を得るまでには、多くの実験を繰り返し行なわなければならない。これには長い時間と多大な経費が必要とされる。また、本研究で作製した 70kg のインゴットはすでに人が抱えて持てる重量ではなく、搬入・取り出しを含めて、専用の機器、ノウハウを必要とする。つまり、本研究で行なった実験は、大学の実験規模、さきがけの予算規模では困難なものであった。しかし本研究では、すでにモノライク Si のインゴット育成技術を有する企業にインゴ

ットの育成実験を外注委託した。このような企業の技術支援をいただけたことは幸運であった。このような技術協力・技術支援は、研究を効率よく、また効果的に進めるための重要な要素であったと考える。

以上のように本研究の成果として、おおむね満足できる成果を得たと自己評価する。

しかし、研究課題の設定とタイミングという点では心残りがある。上記の今後の展望のように、世界的なモノライクSiへの期待は、2012年のはじめ頃にピークに達し、2013年のはじめには大きくしぼんでしまっていた。本研究の主な成果は2013年の中盤に得られ、すぐに様々な形で発表を行なったが、すでにモノライクSiへの期待が低下してしまっている中での成果発表であったため、発表への反響はモノライクSiへの期待の低下を反映したものであった。この成果発表が1、2年早くできていれば、より大きな反響があったのではと推測する。つまり、研究課題やその成果発表には適切な時期があることを強く学んだ。今回の場合では、さきがけに応募する段階で、より綿密な情報収集やより情勢を反映した課題設定が必要であったと考える。これらのことは今後の研究を進める上でも、重視していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題では、不活性粒界を活用するキャストインゴットの成長を目指しており、複合種結晶や機能性粒界という新しい概念を導入し、独創性が高い。これまでのキャスト法の経験を通して、チョクラルスキー法(CZ法)を凌駕するシリコン結晶の高品質化は、競合国との差別化を図ることのできる分野であり、多結晶シリコンの限界に挑戦しようとしている。

本研究の最大の成果は、機能性粒界を含む種結晶を利用してシリコンインゴットの多結晶化を抑制することに、産業用に近いサイズの大型結晶で成功したことである。加えて、研究開発の時間軸よりはるかに速い速度で産業界が変化していることを理解できたことも成果である。地味なテーマであるが産業の基盤を支える重要な課題に真正面から取り組んだ点は非常に意義がある。精密な材料評価に基づいた解析も重要であり、機能性粒界で多結晶成長を阻害するというアイデアを実証した点は高く評価される。多結晶化抑制のメカニズムについても詳細に解明し、顕微発光イメージングによる結晶粒界特性の定量評価法も確立した。

沓掛研究者は、研究の進捗よりも太陽電池市場の方向性が急変する中で、現在のシリコン太陽電池を取り巻く環境を十分理解した上での研究開発を実施している。機能性粒界を利用して、多結晶化の抑制法を提案したが、具体的には、ルツボ壁から発生する多結晶化の原因となる粒界の多数が、シグマ(Σ)3と分類される粒界であることを見出し、複合させた種結晶によってシグマ(Σ)5粒界をルツボ壁に沿って形成する新規方法を提案し、多結晶化を抑制することに成功した。機能性結晶粒界の発想は、ユニークであり、今後のシリコンインゴット成長に与える影響も大きい。これまでの自然発生粒界の観察に基づき、多結晶化の原因の解明と機能性粒界を利用した擬似単結晶Siの多結晶化の抑制を提案し、40cm角の産業展開が見えるサイズで実証できたことはインパクトが大きく、着実に研究成果を上げている。実用化の見込みに関しては未知数であるが、大型試料での結晶化制御に関してのノウハウを蓄積したという点で、この分野に大きく貢献した。

一方、技術課題として、太陽電池としての検証が十分でなかったことが挙げられる。材料だけでは測れないデバイス化の上での問題点等が十分検討されていない。転位密度の低減等、単結晶

シリコンの質の向上に繋がるような機能価値が付加されるとより魅力的な結晶成長技術になろう。多結晶化、転位、不純物の制御の点で改良・改善を有するが、機能性粒界を用いる方法で効果的に改善できることを示しており、材料としての完成度を高めて、モノライクシリコン結晶の可能性を極めてほしい。その上で太陽電池としての高効率化に挑戦してほしい。太陽電池市場は現在不安定な状況ではあるが確実に成長しており、低コストで高品質のSiインゴットの開発・実用化は不可避である。太陽光発電技術ロードマップ(ITRPV)では、少し将来の方向性が変化しつつあり、本技術の有効性の判断が難しいところであるが、単結晶シリコンヘシフトが進む中で、実用化を想定した低コストなどの課題を含めて、今後、地道に研究を継続して欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohono, Yuki Tokumoto, and Ichiro Yonenaga. Control of Grain Boundary Propagation in Mono-like Si: Utilization of Functional Grain Boundaries. Applied Physics Express. 2013, 6, 025505-1-3.
2. Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohono, Yuki Tokumoto, and Ichiro Yonenaga. Mono-Like Silicon Growth Using Functional Grain Boundaries to Limit Area of Multicrystalline Grains. IEEE Journal of Photovoltaics. 2014, 4, 84-87.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件

1.
発明者: 沓掛健太郎
発明の名称: シリコンインゴットの製造方法
出願人: 国立大学法人東北大学
出願日: 2012/7/27
出願番号: 特願 2012-166979

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

1. Kentaro Kutsukake, Noritaka Usami, Yutaka Ohono, Yuki Tokumoto, and Ichiro Yonenagam, "Grain Boundary Engineering for Mono-like Si", 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Tampa, USA, 2013/6/16-21.
2. 沓掛健太郎、米永一郎、「太陽電池用モノライクSiの現状と課題」、Electronic Journal 第1807回 Technical Seminar、東京、2013/7/29.
3. 沓掛健太郎、「太陽電池用モノライクSi結晶の課題と展望」、第6回つくばグリーンイノベーションフォーラム、つくば、2013/10/25.
4. 沓掛健太郎、大野裕、米永一郎、「高効率シリコン太陽電池に向けた機能性粒界の作製と制御」、2013年度東北大学金属材料研究所ワークショップ「格子欠陥が挑戦する新エネルギー・環境材料開発」、仙台、2013/11/18-19.
5. 沓掛健太郎、大野裕、出浦桃子、米永一郎、「太陽電池用シリコン結晶の材料研究」、平成2

6年度資源素材学会春季大会、東京、2014/2/26-28.

【受賞】

1. 沓掛健太郎、発表奨励賞（応用物理学会結晶工学分科会）、2011/12/15.
2. 沓掛健太郎、応用物理学会論文奨励賞、2014/9/17.

【プレスリリース】

1. 「太陽電池用の擬似単結晶シリコンインゴットの育成に成功 —結晶粒界エンジニアリングによる多結晶化要因の克服—」、東北大学・JST共同プレスリリース、2013/1/20.

【新聞・Web掲載】

1. 「東北大、太陽電池用の擬似単結晶シリコンインゴットの育成に成功」、マイナビニュース(Web)、2012/1/31.
2. 「東北大、太陽電池向け疑似単結晶Siインゴットの育成に成功」、日経BP Tech-On!(Web)、2012/1/31.
3. 「擬似単結晶シリコン 東北大太陽電池用育成に成功」、鉄鋼新聞、2013/3/1.
4. 「擬似単結晶シリコンインゴット ウエハー歩留まり 100% 東北大が新手法」、日刊工業新聞、2013/2/4.
5. 「歩留まり 100%に 東北大が疑似単結晶シリコン育成法」、化学工業日報、2013/2/21.
6. 「キラリ 研究開発 第 139 回「機能性結晶粒界」で挑む」、日刊工業新聞、2014/3/3.
7. 「キラリ 研究開発 第 140 回「機能性結晶粒界」で挑む」、日刊工業新聞、2014/3/10.

研究報告書

「ギャッププラズモンによる光学的に厚く物理的に薄い高効率太陽電池の創製」

研究タイプ：通常型

研究期間：平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者：久保 若奈

1. 研究のねらい

本研究の目的は高効率有機薄膜太陽電池の実現である。高効率化を実現するためには改善すべき重要な点がある。有機薄膜太陽電池の光電変換材料の光吸収を向上させること(光学的厚み)、そして生成した電荷を確実に捕捉して捕捉効率を向上させること(物理的薄さ)を同時に満たすことである。しかし一般的に、光学的厚みを実現するために光電変換層の厚みを増大すれば、生成した電荷の拡散距離は増大し、電荷捕捉効率は著しく低下する。一方で、物理的薄さを実現するために光電変換素子を薄膜化すれば電荷の捕捉効率は向上するが、活性層は十分に太陽光を吸収することができない。つまり、これら二つの条件はトレードオフの関係にある。

このような光学的厚みと物理的薄さを同時に実現するために、本研究では金属ナノ構造体のプラズモン共鳴に着目をした。プラズモン共鳴は、太陽光を金属ナノ構造体のプラズモン増強場に変換して、電池デバイス内に比較的長い時間閉じ込めることができる。プラズモン共鳴による光閉じ込め効果は光電変換層と光との相互作用時間を拡大して、結果的に光電変換材料の光吸収量を向上させることができると期待される。つまり、プラズモンを利用すれば、光電変換層の膜厚を変えずに、光電変換材料の光吸収量が向上する可能性がある。場合によっては光電変換層の薄膜化も可能になり、光学的厚みと物理的薄さを同時に充足できる可能性も考えられる。

そこで本研究では、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴による光電変換材料の光吸収量の向上に着目をし、プラズモニック太陽電池の発電増強機構の解明に取り組んだ。発電特性に対するプラズモンの役割を明確にし、その知見を元に、今後のプラズモニック太陽電池のデバイスの設計指針を提案して、さらなる高効率化を実現し得るプラズモニック太陽電池の実現を目標とした。

2. 研究成果

(1)概要

光学的な厚さと物理的薄さを実現するプラズモニック太陽電池の増強機構を解明して今後の設計指針を得るために、プラズモン共鳴を示す、様々なサイズ、形状、配置の金属ナノ構造体を作製した。そしてそれら金属ナノ構造体を有機薄膜太陽電池に埋没して光電変換特性を評価した。どのような光学特性及び物理的特性の金属ナノ構造体を利用すれば発電特性が向上するか明らかにすれば、プラズモニック太陽電池における発電増強機構の解明につながる知見が得られるためである。

実際に埋没した金属ナノ構造体は、直径が 120nm と、比較的大きいサイズを有する金属ナ

ノピラー配列構造、直径 10nm 程度の微小な金属ナノ粒子、そして直径数十 nm 程度に制御された金属ナノドット配列構造である。それぞれの金属ナノ構造体の配置場所や密度を変化させた際のデバイスの発電特性を評価した。その結果、わずかな発電増強は得られたものの、劇的な特性の向上は確認できなかった。一方、サイズが 100nm 程度の比較的大きい金属ナノ構造体を利用すると、発電特性が低下する様子を確認した。

この結果は、プラズモニックナノ構造体のプラズモン共鳴波長が光電変換材料の光吸収波長と一致し、プラズモン共鳴による光吸収量の増加が期待できる状況であったとしても、埋没したナノ構造体の物理的性質によって、必ずしも電池の発電特性が向上する訳ではないことを示している。つまり、太陽電池デバイス内へのプラズモニック構造体の埋没は、光電変換材料の光吸収を促進するという光学的利点のみならず、生成した電荷を消失させてしまうなどの電氣的欠点を招く可能性があると言える。この結果から、プラズモニック太陽電池の設計のためには、プラズモニック構造体の光学的特性の適切な設計のみならず、電池が元々有する発電特性を阻害しないナノ構造体の利用と埋没が必須条件であるという結論に至った。これらの知見を元に、金属ナノ構造体を太陽電池デバイス内に埋没することなく、プラズモニック効果を光電変換層に付与できる伝搬型プラズモンを利用した太陽電池の発想に至った。

研究を推進する中で、極めて微小なサイズでありながら、形状や配置場所が精密に制御された金属ナノ構造体を作製する必要性に駆られた。従来、そのような微小な金属ナノ構造体は電子線リソグラフィ法で作製されるのが一般的であるが、電子線リソグラフィ(EBL)法はスループットが極めて低く、プラズモニック太陽電池を実用化する際に障害となる。そこで、微細なナノ構造体を迅速かつ大面積で作製できる微細加工技術を独自に開発し、EBL法による加工時間を 1/100 以下に短縮することに成功した。新たな技術の開発によって作製が可能になったナノ構造体のサイズや形状にバリエーションが増大し、今後のプラズモニック太陽電池の開発研究に大きく貢献すると期待された。

(2) 詳細

研究テーマ A「金ナノピラー配列構造を埋没した有機薄膜太陽電池の発電特性の評価」

配列した金ナノピラー構造は、強いプラズモン共鳴を示し、周囲に増強された電場を形成することから、太陽電池に埋没すれば光電変換材料の光吸収量を増加する光学素子として期待できる。実際に、参考文献では、太陽電池内への金ナノピラー配列構造の埋没によって光電変換材料の光吸収量が増大する結果をシミュレーションによって求めており、金ナノピラー構造の発電特性への寄与が期待された。

薄膜の塗布とエッチングを組み合わせた微細加工技術、ナノコーティングリソグラフィ法を利用して金ナノピラー配列構造を作製し、有機薄膜太陽電池の光電変換層に埋没した。その結果、開放電圧値、短絡電流値ともに低下し、フィルファクターの低下率は 4%と、セル特性が悪化している様子を確認した。金ナノピラー構造が光電変換層内で生成した電荷を消失したこと、そして光電変換層に埋没したことで、シャント抵抗が低下したことなどが要因と考えられた。

そこで、金ナノピラー構造の埋没部分を正孔輸送層に変更した。光電変換層への埋没よりも、電荷の消失が低減できると期待したためである。また、金ナノピラーサイズも直径 120nm と極力縮小してシャント抵抗の低下を抑制するように工夫した。その結果、開放電圧値の低下は回避できたが、依然、短絡電流値が 4%程度低下する様子を確認した。埋没部分を変更したことでセル特性の維持は可能になったが、短絡電流値の向上は実現できなかったと言える。金ナノピラーによる光電変換特性の向上が得られなかったことの原因は特定できていないが、他の論文と比較して、サイズが大きいことが要因の一つと推測した。

研究テーマ B「蒸着法により作製した金ナノ微粒子による有機薄膜太陽電池の発電効率の向上」

研究テーマ A において、比較的サイズの大きい金ナノピラーの利用では光電変換特性の向上が確認できなかった。そこでどのようなサイズのプラズモニック構造体であれば光電変換特性が向上するか調査するため、極端に小さい金ナノ粒子を利用してプラズモニック太陽電池の作製を試みた。金ナノ粒子の作製手法には、熱蒸着法を採用した。蒸着法は簡便で制御性も比較的高く、量産化にも適した加工法と言える。

酸化インジウムスズ(ITO)電極上に $0.1\text{\AA}/\text{sec}$ という蒸着レートにおいて金ナノ粒子を形成した。形成した金ナノ粒子の平均粒径は約 10nm であった。空気下における金ナノ粒子のプラズモン共鳴は 590nm であった。正孔輸送層と光電変換層塗布した後、そのプラズモン共鳴波長は 634nm にシフトした。これは、金ナノ粒子のプラズモン電場が光電変換層の塗布による屈折率変化を検出している証拠で、プラズモン電場が光電変換層まで到達していることが推測された。

太陽電池の電極上の一部にのみ、金ナノ粒子を形成し、金ナノ粒子含有部と非含有部の発電特性を比較した。その結果、金ナノ粒子含有部の電流密度値が $6.18 \pm 0.30 \text{mA}/\text{cm}^2$ だったのに対し、非含有部は $5.85 \pm 0.29 \text{mA}/\text{cm}^2$ と、5%程度の電流密度値の増加を確認した(図 1)。また、分光感度特性を測定すると、金ナノ粒子含有部は、500-800nm の波長範囲において、わずかに高い分光感度特性を示した。そこで、分光感度比 $\text{IPCE}_{\text{Au NPs 含有部}}/\text{IPCE}_{\text{Au NPs 非含有部}}$ を算出し、デバイス内に埋没した金ナノ粒子のプラズモン特性と比較した(図 2)。その結果、IPCE 比が向上した波長領域は金ナノ粒子のプラズモン共鳴波長と相関があることを確認し

た。この結果は、金ナノ粒子のプラズモン共鳴が光電変換特性の向上に寄与していることを示唆している。しかし、今回の結果からは、プラズモン電場増強効果と光散乱効果のどちらが発電増強に寄与しているかを言及できなかった。利用した金ナノ粒子のサイズや配置を蒸着法では制御ができないためである。プラズモニック太陽電池の増強機構においてより精密な検討が必要であることが改めて示唆された。

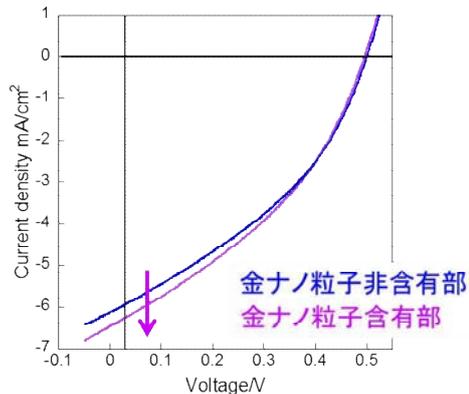


図1 金ナノ粒子を含有する有機薄膜太陽電池の発電特性。金ナノ粒子含有部は非含有部よりも高い電流密度値を示した。

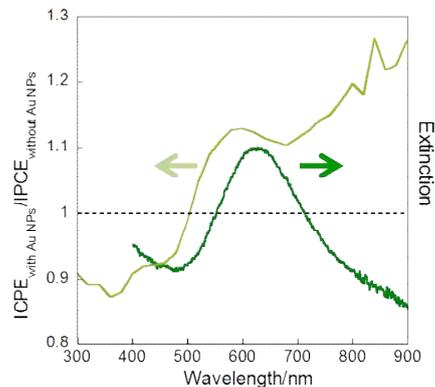


図2 $IPCE_{Au\ NPs\ 含有部}/IPCE_{Au\ NPs\ 非含有部}$ 比(左軸)と、太陽電池デバイス内に埋没した金ナノ粒子のプラズモン消光スペクトル(右軸)との関係。

研究テーマ C「金ナノドット構造を埋没した有機薄膜太陽電池における、金ナノドットの光学・物理的特性と発電特性との相関」

有機薄膜太陽電池の発電特性におけるプラズモンの役割を明らかにし、今後のプラズモニックデバイスの設計指針を得るために、サイズ、形、そして配置を精密に制御した金ナノドット構造を作製し、有機薄膜太陽電池の正孔輸送層に埋没して、発電特性を評価した。

金ナノドット構造のサイズを 36, 54, 95nm と変化させたときの太陽電池デバイスの電流密度値の変化を測定した。その際の金ナノドットの体積比は正孔輸送層に対し 0.61vol/%である。その結果、金ナノドットのサイズが 95nm の時、電流密度値が約 5%低下する様子を確認した(図 3)。一方で、サイズが 54nm または 36nm では電流密度値の増減は確認できなかった。この検討は同じ金ナノドットの密度で比較を行っているので、金ナノドットのサイズが発電特性に影響を及ぼすことを明確に確認した。

また、金ナノドットのサイズを 54nm に統一し、ドット間のピッチを制御して正孔輸送層に対する金ナノドットの体積比を変化させたところ、体積比が 1.41vol/%では、電流密度値が 6%低下した。一方、体積比 0.61vol/%以下では、電流密度値の増減は確認できなかった(図 4)。スペクトル測定から、いずれの体積比における金ナノドット構造のプラズモン共鳴波長も光電変換材料の吸収波長域と一致し、光電変換材料の光吸収波長における消光率は向上していることから、光電変換材料の光吸収が向上し得る状況である可能性が高い。しかしながら、ナノドット構造の体積比が増加すると発電特性が低下したため、ナノドット構造による電荷の消失などの失活過程が存在するのではないかと推測された。

現時点では、金ナノドット構造の埋没による発電特性低下の原因を明確に特定できてはい

ない。金ナノドットによる電荷の消失量などを明確に検出できないためである。しかし、金ナノドットの物理及び光学的特性と発電特性との相関に関する知見が部分的ではあるものの得られているため、より詳細な知見を得るために引き続き検討を行っていく。

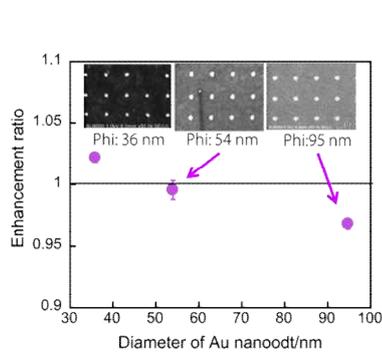


図 3 太陽電池デバイスに埋没した金ナノドットのサイズと電流密度値 (Enhancement ratio) の関係。

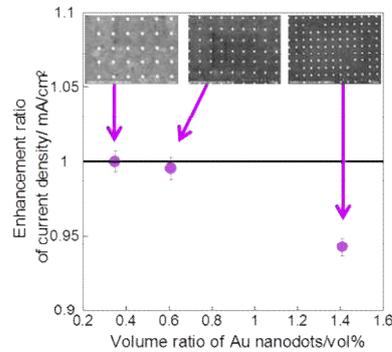


図 4 太陽電池デバイスに埋没した金ナノドットの体積比と電流密度値 (Enhancement ratio) の関係。

研究テーマD 「伝搬型プラズモン共鳴を利用した有機薄膜太陽電池の開発」

研究テーマ A-C の検討から、太陽電池デバイス内へのプラズモニックナノ構造体の埋没は、光学的作用を与えるだけでなく、電気的な作用をももたらすことが明らかとなった。この知見から、金属ナノ構造体を太陽電池デバイスに埋没することなく、プラズモン効果を光電変換材料に与えられれば、発電特性に対する電気的作用を回避したまま光学的作用のみを与えるという発想に至った。

そこで、太陽電池デバイスの電極に微細構造を導入して伝搬型プラズモン共鳴を誘起し、その伝搬型プラズモンによって光電変換材料の光吸収量を向上させる試みに着手した。伝搬型プラズモンは電極表面の微細構造によって誘起される。つまりデバイス内にプラズモニック構造体を埋没することがない。さらに、本来電極表面で消失していた反射太陽光を、電極表面を伝搬する伝搬型プラズモンに変換し、光電変換材料と太陽光との相互作用時間を拡大することが可能になる。

実際に、電池デバイスの電極表面に微細構造を施し、反射率を測定すると、微細構造を施した電極では、可視光域において著しく反射率が低下して、入射光が電極表面を伝搬する伝搬型プラズモンに変換された様子を確認した。発表前なので詳細については割愛するが、今後詳細な検討内容について報告を行う予定である。

研究テーマE「ナノインプリント法によるメタマテリアル構造の作製」

物質の透過、吸収、屈折などの光学的特性を任意で制御できる人工物質をメタマテリアルと呼び、今後、太陽電池の高効率化に寄与する材料として期待される。例えば、空気と太陽電池基板界面における急激な屈折率変化を緩慢な変化に補整するメタマテリアルを作製して太陽電池表面に装着すれば、太陽電池表面における光の反射が完全に抑制されて、より多くの太陽光が太陽電池に照射される、などの効果が期待できる。

メタ材料の実用化には課題もある。課題の一つは、メタ材料は駆動する波長に対し 1/10 程度のサイズが必要となるため、可視・近赤外領域に対応するメタ材料は一辺のサイズが 100 nm 以下と、極めて小さいサイズと設計された精密な構造を有することである。そこで多くの場合は電子線リソグラフィ(EBL)法によって作製されている。しかし、1mm 角の描画に数時間を要するスループットの低い EB 法を用いている限り、メタ材料を実用展開することはできない。

そこでナノインプリントという鋳型の型押し技術を用いて、短時間かつ大面積でメタ材料を作製する技術を開発した。従来にもナノインプリント法を用いてメタ材料構造を作製する報告はあったが、それらに対し本研究の新規性は、幅 28nm という極めて微細なギャップ構造をナノインプリントで複製できた点であり、これほど微細な幅のギャップ構造をナノインプリントで作製できた例はない(図 5)。作製した構造の光学特性を評価すると、作製した構造は Fano 共鳴を示し、メタ材料として駆動することを確認した。現時点におけるメタ材料の作製サイズはまだ 2cm 角ほどなので、大面積という点においてはまだ改善が必要であるが、従来 EBL 法で作製していたメタ材料の実用的な加工法を提案・実現したことで、メタ材料の実用展開を後押しし得る結果であると期待している。本研究テーマは当初計画にはなかったが、形や配置が制御された極めて微細な金属ナノ構造体を太陽電池に埋没する研究を進めたところから、微細構造の迅速かつ大面積での作製の必要性を強く感じ、取り組むに至った。

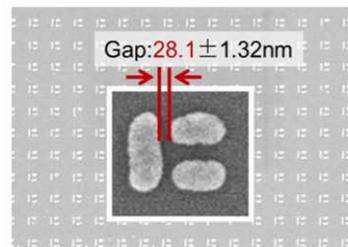


図 5 ナノインプリント法によって作製したメタ材料構造。ギャップ幅 28nm という微細な構造配列を均一に作製した。

3. 今後の展開

プラズモニック太陽電池の発電機構を完全に解明するまでには至っていないが、引き続き検討を行い、機構に関する知見を収集し続ければ、より最適なプラズモニック構造体やその利用方法の提案、現状よりも高効率化が見込めるプラズモニック太陽電池の設計指針の提示などに発展していくと期待している。

プラズモニック構造体が太陽電池の発電特性に及ぼす効果について、部分的ではあるが複数の知見が得られた。少なくとも、本プロジェクトにおいて発電特性を低下させる金属ナノ構造体のサイズ、密度、配置場所などは明確になった。

本研究で得られた結果は、すでに報告されている関連文献と異なる部分が多い。例えばサイズに関しては、参考文献では、数 nm という微細な金属ナノ構造体から 2, 300nm と比較的大きな構造体まで幅広く利用されているが、いずれも発電増強を実現している。一方、本研究では一辺 100nm 程度のサイズのナノ構造体では必ず発電特性が低下した。

これらの比較から、プラズモニック太陽電池における発電機構に関する要因が推察される。例えば、金属ナノ構造体の作製方法や構造体の表面状態が、太陽電池の特に電気的特性に大きく寄与している可能性である。また、プラズモン電場増強効果の寄与ではなく、ナノ構造体

による光散乱効果が、発電増強において主要な役割を果たしている可能性なども推測される。このように詳細に比較検討していけば、発電増強の核心に迫ることが可能になり、最終的に高効率化を実現するプラズモニック太陽電池の実現につながると期待している。

研究の途中で微細な金属ナノ構造体を作製する必要に駆られて開発した、メタマテリアルの大面積かつ迅速な作製技術は、現在、基礎研究に留まっているメタマテリアルの応用展開における実用的な作製手法として貢献すると期待している。メタマテリアルは光電変換デバイスの高効率化にも寄与し得る材料であるので、今後、メタマテリアルを利用した太陽電池デバイスの開発が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

プラズモニック太陽電池の発電増強機構を解明し、プラズモニック太陽電池のデバイス設計指針を示して、光学的厚さと物理的薄さを満たす高効率太陽電池のデバイスを開発するという目的の点においては、残念ながら達成状況は道半ばである。しかし、発電増強機構が不明であったプラズモニック太陽電池の発電機構を、形やサイズを制御したプラズモニック構造体を用いて解明しようという試みは萌芽的かつ先駆的な取り組みであり、発電機構に関する知見が少なからず得られたこと、そしてその知見を元に、より高効率化に適したプラズモニック太陽電池を提案し、実現しつつあることを鑑みるとある程度の進捗はあったと評価している。

一般の見解として、プラズモニック太陽電池に対し漠然とした期待が浸透しているが、その根拠の多くは電磁界計算で算出された、光学的視点のみを重視した見解に基づいている。しかし、実際に発電させると、金属ナノ構造体の併用によって必ずしも発電増強が起こらないことが本プロジェクトの研究より判明した。つまり、プラズモニック太陽電池の設計においては、元々の電池活性を阻害しない金属ナノ構造体の利用条件が必須なのだ。

これらの知見が得られた理由は、実際に微細加工技術を用いて金属ナノ構造体を作製してデバイスに的出し、電池特性を評価したためである。微細な金属ナノ構造体を利用し、発電増強機構を解明するという地味であるが重要な検討は従来行われたことがなく、この点においては先駆的な研究であったと言える。本研究期間内では大きな発電増強は得られなかったが、今後もプラズモニック太陽電池の設計指針に関わる重要な知見を収集し続け、デバイス設計指針へとつながり、発電増強につながる結果を近いうちに達成できると期待している。

現状では、プラズモニック構造体やメタマテリアルを利用した太陽電池は実用化には至っていないが、これらの光学素子は、今後太陽電池デバイスの高効率化に寄与する重要な素子である。本研究プロジェクトで明らかになりつつあるプラズモニック太陽電池の設計指針は、今後の科学技術発展と光電変換デバイスの開発において十分に波及効果を及ぼすと期待している。

本プロジェクトの機会を与えられたことで、それまで従事していた微細加工及び光学分野に加え、太陽電池について学習することができた。この経験によってプラズモニック太陽電池の光学的視点に加え、発電プロセスを重視する視点も併せて持つことができ、大局的な分析に取り組むに至った。結果的に研究分野の拡張と研究者としての成長につながり、本プロジェクトの機会を与えて頂いたことに心から深く感謝している。プロジェクト終了後も引き続き本研究

テーマに従事して、関連研究分野に貢献し、さらにプラズモニックエネルギー分野における先駆的研究者に成長できるよう、精進していくつもりである。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題は、ギャップ構造体の光学的・物理的特徴を利用し、光学的に厚く物理的に薄い新規太陽電池を、ギャップ間だけに光電変換素子を充填した際のギャッププラズモン特性の活用とギャップ電極の構築によって、電荷の拡散距離が短い薄膜セルでありながら、光吸収効率の高い新規太陽電池を目指している。

久保研究者は、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴による光吸収量増大による有機薄膜セル特性向上を目標に、光電変換層、正孔輸送層、電極へのナノ構造埋込セル試作評価などを推進し、各種のプラズモン構造体(局在型、伝搬型)を用いて有機薄膜太陽電池を作製し、変換効率と構造の関係を検討した。また、ナノ構造体の作製技術として、ナノインプリント技術を確立するなど、プラズモン太陽電池の地道な作製・解析で成果を上げている。また、電極に微細構造を施すことにより、高効率化に繋がる可能性のある伝搬プラズモンの発生に成功し、プラズモニック太陽電池について、微細加工技術を用い、金属ナノ構造体を作製し、サイズや作成方法、デバイスへの組み込み法などに工夫を凝らして太陽電池特性を評価している。本研究では、金属ナノピラー配列構造、微小な金属ナノ粒子、制御された金属ナノドット配列構造などの複雑な構造を有機太陽電池内に埋め込む技術を開発した。多くのナノ構造を実際に有機太陽電池内に埋込み、独創的発想の、金属ナノ構造体のプラズモン共鳴に着目し、形やサイズを制御したプラズモニック構造体を用いることにより、プラズモニック太陽電池において、ある程度の発電機構に関する知見を得た。

しかしながら、現状では、金ナノピラー、金ナノ粒子、金ナノドットを用いた何れの有機薄膜太陽電池においても、わずかな発電増強は得られたものの、プラズモンの効果はほとんど見られず、最終目標の高効率化には至っていない。新しい試みなので、じっくり課題を一つ一つ解決し、着実に進んで欲しい。ナノインプリントなど新しい手法を見出しており、それにより実験のスループットを高められる可能性があり、さらに実験データを蓄積して手がかりを得てほしい。当初のテーマであるプラズモンセルの発電機構の解明、同セルの設計指針の提案を進めることが重要であり、これを進めてほしい。これまで得られた知見をもとに詳細に検討を進め、ナノメートルギャップの存在がもたらす効果についての検証を再考するなど、高効率化に向けた新規アイデアを創出してほしい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、新規なプラズモン構造体を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化の達成を期待したい。プラズモン効果は太陽電池に有効であるかは、確認されていないので、さらに研究を進めて、この点も検証してほしい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. X. Fang, S.Yaginuma, **W. Kubo**, T. Tanaka, “Resonance enhancement of difference-frequency generation through localized surface plasmon excitation” *Applied Physics Letters*, **2013**, 102, 203101–203103.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件

1.
発明者:久保若奈,田中拓男
発明の名称:光起電力素子およびその製造方法
出願人:独立行政法人理化学研究所
出願日:2012/9/11
出願番号:2012-199796

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

[解説論文]

1. **久保若奈**, “エネルギーデバイスに向けた光メタマテリアルの加工技術” 月刊オプトロニクス, 392, 50–54, **2014**.
2. **久保若奈**, “ナノコーティングリソグラフィ法による金二重ナノピラー構造の作製と展開” *Colloid & Interface Communication*, 37, 28–29, **2012**.
3. **久保若奈**, 藤川茂紀, 田中拓男 “金ナノフィンによるフレキシブル透明導電膜” ナノ学会会報, 10(2), 63–67, **2012**.
4. **久保若奈**, 藤川茂紀 “ナノコーティングリソグラフィによるナノギャップ型プラズモンセンサ素子の大面積作製” プラズモニクス-光電子デバイス開発最前線-, p.147–155, **2011**.
5. **久保若奈**, 藤川茂紀 “ナノコーティングリソグラフィによる金二重ナノピラー配列の作製とプラズモンセンサーへの展開” 未来材料, 11, 60–63, **2011**.

[招待講演]

1. **久保若奈**, “インプリントによる新規光学素子の作製と展開” SCIVAX 株式会社セミナー, 東京, 2013.12.13
2. **W. Kubo**, “Metal Nanostructures for Energy Materials” SJTU-RIKEN Workshop, Shanghai, China, 2013.10.26
3. **W. Kubo**, “Large-scale Fabrication of Nanostructures with Metals and Metal Oxides.” The 7th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics(STAC-7), Yokohama, Japan, 2013.6.19
4. **W. Kubo**, “Large-scale Fabrication of Plasmonic Nanostructures toward Practical Device” The 7th International Conference on Nanophotonics (ICNP)/ The 4th Conference on Advances in Optoelectronics and Micro/Nano Optics (AOM), HongKong, China, 2013.5.20
5. **久保若奈**, “大面積プラズモニックデバイス” 第3回先端フォトニクスシンポジウム, 東京, 2013.4.26

6. W. Kubo, “Plasmonic Nanostructures Fabricated by Nanocoating Lithography” The 2nd Korea-Japan Metamaterials Forum, Tsukuba, Japan, 2012.6.28
7. 久保若奈, “金属ナノ構造体配列の作製と展開” 光・電子デバイス技術委員会, 東京, 2012.6.4
8. 久保若奈, “金属ナノ構造体配列の作製” ナノ学会ワークショップ, 東京, 2012.3.22
9. 久保若奈, “ナノコーティングリソグラフィー法によるナノ構造体アレイの作製” 北海道大学 the 5th HPAPS, 北海道, 2011.11.30

[受賞]

1. 田中貴金属グループ 貴金属に関わる研究助成金 MMS 賞 2012.5.31

研究報告書

「放射光を利用した有機薄膜太陽電池のエネルギー損失解析」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 櫻井 岳暁

1. 研究のねらい

有機薄膜太陽電池を構成する界面(ドナー・アクセプタ界面、金属電極界面)は、励起子再結合、接触抵抗などエネルギー損失要因が集中しており、デバイスの高効率化に不可欠な研究対象である。ところが、有機薄膜太陽電池の界面物性は複雑かつ評価が困難であり、エネルギー損失の原因が未だ明らかになっていない。

このエネルギー損失機構を解明するため、本研究では放射光を利用した計測法に着目した。放射光は、物質構造、電子状態、電子スピンの検出など、複雑な物理現象を解明するのに優れたプローブとして現代科学の進展に貢献してきた。特に、最近開発の進む新世代の放射光は、短パルス・広帯域・高輝度化など光の制御が急速に進み、触媒における化学反応追跡や光記録材料における高速相転移の検出など、適用範囲を急速に広げている。これを有機薄膜太陽電池に利用すると、他の実験室環境下の計測法では得られない界面構造や界面相互作用に関する情報が取得できる。

本研究では、(1)種々の放射光解析法を有機薄膜太陽電池の界面物性研究に適用し、(2)得られた結果を有機薄膜太陽電池の作製プロセスにフィードバックすることにより、デバイスの高効率化に結び付けることを狙いとし、研究を進めた。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、有機薄膜太陽電池における(i)電極界面、(ii)バルクヘテロ相分離構造、(iii)ドナー・アクセプタ界面でのエネルギー損失抑制につながる物理機構を明らかにすることを目指し、放射光計測法を利用した以下の4つの研究テーマに取り組んだ。

(i) 電極界面

研究テーマ A 「有機/電極界面でのエネルギー準位接続ならびに電荷移動速度」

研究テーマ B 「アクセプタ/有機電極緩衝層のヘテロ界面でのエネルギー準位接続」

【利用した放射光計測法】紫外・軟 X 線光電子分光(UPS、XPS)、吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)、Core-Hole-Clock 分光

(ii) バルクヘテロ相分離構造

研究テーマ C 「軟 X 線顕微鏡による高分子太陽電池の構造特性評価」

【利用した放射光計測法】軟 X 線顕微鏡(STXM)

(iii) ドナー・アクセプタ界面

研究テーマ D 「時分割光電子分光によるドナー/アクセプタ界面光起電圧の時定数計測」

【利用した放射光計測法】時分割軟 X 線光電子分光

上記の研究テーマを進めた結果、①電極界面においてエネルギー損失を減らすために不可欠な有機緩衝層設計指針の構築、②バルクヘテロ構造ドメイン内部の混合状態の観測、③新規ドナー/アクセプタ界面再結合評価技術の提案という成果を得ることができた。

(2) 詳細

研究テーマ A 「有機/電極界面でのエネルギー準位接続ならびに電荷移動速度」

有機/金属電極界面は、光生成キャリアの選択的抽出(電子もしくは正孔のみ抽出)、励起子失活の抑制などが求められており、制御が必要な界面である。この有機/金属界面で特に問題になるのが1 eVを超える電気二重層の出現(図1)であり、分子の種類によりこの値は極端に変化する。この電気二重層の出現が界面エネルギー準位接続を複雑化し、太陽電池を設計するにはどのように界面分子を選択すれば良いのか指針が立たないという問題があった。本研究では①界面電気二重層出現の法則性を見出し、続いて②これが電子物性にどのような影響を与えるのか確認することを目指した。

①有機/金属界面のエネルギー準位接続に関する研究

本研究では分子構造ならびに電子物性のコントロールが容易であることが知られるカルバゾール系化合物(CBP, DCBP, 26DCzPPy, 35DCzPPy: 図2)をターゲットに、有機/金属界面での電気二重層形成に関する研究を進めた。まず、カルバゾール系化合物/Au 界面での界面電気二重層を紫外光電子分光(UPS)により測定した。その結果、界面電気二重層の大きさは、35DCzPPy だけ 1.5 eV と突出しており、他の CBP, DCBP, 26DCzPPy は 0.8 eV であった。構造異性体である 35DCzPPy と 26DCzPPy で電気二重層の差が 0.7 eV も生じる理由を調べるため、X 線光電子分光(XPS)を用いて有機/金属界面の化学相互作用を分析した。その結果、35DCzPPy ではピリジン基に由来した窒素、ならびに炭素領域で負に帯電した

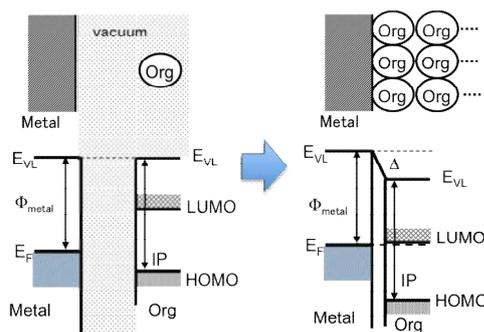


図 1. 有機/金属界面のエネルギー準位接続
(左: 接触前、右: 接触後)

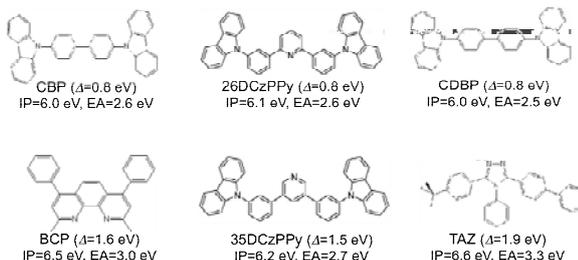


図 2. 解析に用いた有機分子

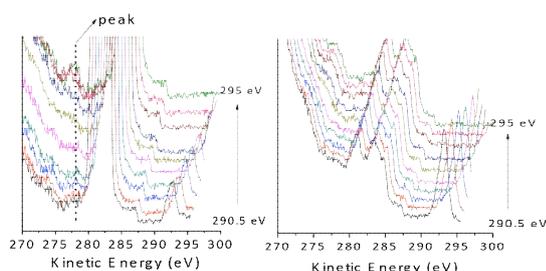


図 3. 35DCzPPy/金属の Core-Hole-Clock 分光
(左: Ag; 右: Au; Ag のみ高速電荷移動を示す Spectator Auger 信号を観測)

成分を観測した。一方、26DCzPPyでは顕著に負に帯電した成分は確認できなかった。これより、35DCzPPy/Au 界面では強い化学的相互作用が生じており、これが電気二重層の差を誘起したことが判明した。さらに吸収端近傍 X 線吸収微細構造(NEXAFS)を用いて詳細な解析を行ったところ、35DCzPPy では窒素の孤立電子対が主に Au と相互作用していることが判明した。これより、孤立電子対から Au への電子供与、さらに Au から LUMO への電子受容が起こり強い相互作用ならびに大きな界面電気二重層を誘起したことが推測される。一方、このような強い相互作用は 26DCzPPy では確認されなかった。

なお、同様に窒素元素を介した金属との化学結合形成が界面電気二重層を増大させる効果は、BCP、TAZ など窒素元素を含むアクセプタ分子(図2)で確認された。よって、上述した効果は一般的な分子にも現れることが確認された。

②有機/金属界面での電子抽出速度に関する研究

項目①の研究において、有機/金属電極界面で生じる電気二重層が化学結合の影響を受けることが明らかになった。この効果が電荷抽出速度にどのように影響を与えるのか明らかにするため、Core-Hole-Clock 分光を用いて電荷移動速度を測定した(図3)。その結果 Au 基板上では 35DCzPPy, 26DCzPPy ともに炭素のオージェ緩和時間である 6 フェムト秒より速い成分を確認することができなかった。一方、これを Ag 基板に置き換えると、35DCzPPy/Ag 界面で 6 フェムト秒より速い成分が確認された。なお、Ag 基板上の 35DCzPPy は、LUMO 準位が Ag のフェルミ準位と一致し、オーム性接触が達成されている。これより、界面での電荷移動速度は、化学結合よりむしろエネルギーアライメントに影響を受けることが明らかになった。

③解析結果の太陽電池設計への適用

以上、項目①②で得られた解析結果より、陰極に接触する有機層(電極緩衝層)に、窒素や酸素など電気陰性度の高い元素を π 軌道に含むアクセプタ分子を用いると、

- (i) 電気二重層の形成により電子注入障壁を下げる事が可能になる。
- (ii) 高仕事関数の金属(酸化しにくい)を電極に用いても、電子注入障壁が小さくなる。

などの効果が現れ望ましいことが明らかになった。

研究テーマ B 「アクセプタ/有機電極緩衝層のヘテロ界面でのエネルギー準位接続」

研究テーマ A で取り組んだ『有機/金属電極界面の電子物性制御法』を発展させ、アクセプタ/有機緩衝層/Ag 電極ヘテロ構造を作製し、アクセプタ/有機緩衝層界面のエネルギー準位接続について評価を行った。これにより、有機薄膜太陽電池における有機緩衝層の選定指針を明らかにすることを目指した。有機緩衝層の膜厚は一分子層程度の 0.8 nm に設定した。これは金属/有機分子界面の電子構造変化(電子がドープされた状態)が、上層のアクセプタ層に伝わる効果を検証するためである。なお、アクセプタには C_{60} ならびに SubPc(図4)を選択した。得られた結果は以下の通りである。

(i) 電子輸送性材料であるペリレン系分子(PTCDA, PTCBI),TCNQ 系分子(TCNQ,

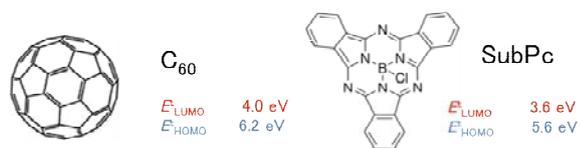


図 4. C_{60} と SubPc の化学構造

F₄TCNQ)、BCP、TPBi の全てにおいて、Ag 電極との間でフェルミ準位近傍に電子準位（ギャップ内準位）が存在し、電子で占有されていることが明らかになった。この光電子スペクトルからは、緩衝層材料の全てで Ag から緩衝層への電子ドーピングが十分に行われ、電気特性が金属的になっていることが伺える。

(ii) (i)の各種緩衝層上に C₆₀ を蒸着形成すると、緩衝層の仕事関数の大きさに応じて C₆₀ 層との電子準位接続が変化することが判明した。具体的に、仕事関数の小さな BCP、TPBi の場合、C₆₀ の HOMO 準位は 2.0 eV 程度のところでピンニングされ、これを LUMO 準位の障壁高さ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)に換算すると 0.2 eV とほぼゼロに近かった(図5)。一方、緩衝層の仕事関数が大きくなる(ペリレン誘導体、TCNQ 類)のに伴い、C₆₀ の HOMO 準位がフェルミ準位に近づき、C₆₀ の LUMO 準位と緩衝層の LUMO 準位の間にエネルギー障壁が形成される様子が明らかになった。

(iii) C₆₀ を SubPc に置き替えると少し異なる描像が見られた。具体的に、SubPc では低仕事関数の緩衝層を導入しても、HOMO 準位が 1.6 eV にピンニングされ、このとき、 $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ は 0.4~0.5 eV となるため、どの緩衝層を選んでも明らかに電子注入障壁が大きくなることが明らかになった(図5)。この原因として、

SubPc では C₆₀ に比べ、HOMO-LUMO 準位間に構造乱れによるギャップ内準位が形成され、アクセプタ電極界面にエネルギー障壁を形成してしまうというモデルを考えた。この現象が SubPc をアクセプタに用いた太陽電池で変換効率が伸びない原因と予測される。

(a) C₆₀/buffer (low Φ_{buff}) (b) SubPc/buffer (low Φ_{buff})

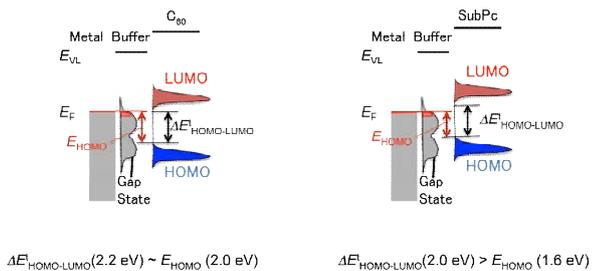


図 5. C₆₀ ならびに SubPc/有機緩衝層(低仕事関数)のエネルギー準位接続

解析結果の太陽電池設計への適用

アクセプタ層への電子注入を行いやすい緩衝層材料としては、緩衝層/Ag ヘテロ構造の仕事関数の小さな系を選択すると良いことが明らかになった。この仕事関数を小さくする緩衝層は、比較的電子親和力の小さな分子が多く、電子注入特性まで含めて考えると BCP、TPBi、TAZ など窒素や酸素を π 軌道に含み、かつ電子親和力の小さな分子が望ましいという結論が得られた。ただし、アクセプタ/緩衝層界面のエネルギーアライメントは、緩衝層の仕事関数だけでなく、アクセプタ分子の凝集状態や電子構造などの物性も影響を与えることが明らかになり、この制御をどのように行うかが今後の課題である。

研究テーマ C「軟 X 線顕微鏡による高分子太陽電池の構造特性評価」

有機薄膜太陽電池を構成するバルクヘテロ構造のドメイン内部の分子の分布が太陽電池特性に与える影響を調査するため、高分子太陽電池の光電変換層の軟 X 線顕微鏡観察に取り組んだ。測定はモデル系として変換効率 1-3%を示す高分子 F8T2 と PC₇₁BM で構成されたバルクヘテロ構造太陽電池を選択し、製膜後のアニール温度を 80°C(変換効率約 3%)~240°C(変換効率約 1%)に変化させた際、相分離構造がどのように変化するか観

測した。その結果、アニール温度 80°Cでは約 2:1 程度の異物混入(ドナーへのアクセプタの混入)が確認されたが、アニール温度が上昇すると、試料のモフォロジー構造を、ほぼそのまま保ちながら、異物の混入度が減少する様子が明らかになった。具体的には、(i)アニール温度 190°C未満ではガラス転移点以下なため、特にポリマーの物質移動はほとんど観測されない(ii)一方、アニール温度が上昇すると、同種分子の凝集が促進され、異相の混入度合いが減少していく。アニール温度が 240°Cになると高分子のガラス転移点を超え、完全な相分離状態になることが明らかになった(図 6)。

本実験ははじまったところであり、具体的な方針まで提案することは現時点ではできない。ただし、高効率ポリマー太陽電池におけるバルクヘテロ構造のドメイン内部に異相が混入していることをはっきりと示唆することができた。これらの実験法は今後、バルクヘテロ構造の内部構造と光電変換特性の相関を得る上で重要な実験になると思われる。

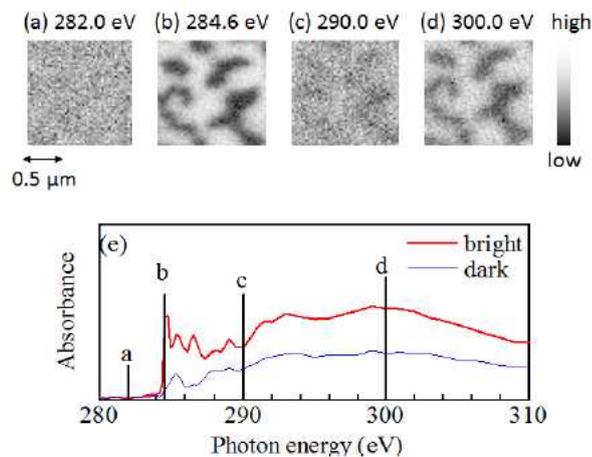


図 6. F8T2:PC₇₁BM バルクヘテロ構造(アニール温度 240°C)の STXM イメージ

研究テーマ D「時分割光電子分光によるドナー/アクセプタ界面光起電圧の時定数計測」

有機薄膜太陽電池におけるドナー・アクセプタ界面は、電荷生成・再結合を引き起こし、デバイス特性に多大な影響を与える。このうち再結合ダイナミクスの計測を目指し、時分割光電子分光による C₆₀/亜鉛フタロシアン(ZnPc)界面光起電圧測定に取り組んだ。ITO 基板上に CuI もしくは MoO₃ を形成すると、オーム性接触状態を保ちながら ZnPc の配向を垂直、平行に制御することが可能になる。この膜上に C₆₀ 薄膜を 0.8 nm、3 nm と膜厚を制御した試料について、フェムト秒レーザーを照射した後の光起電力変化を時分割光電子分光法により追跡した。その結果、CuI バッファ形成後、ZnPc(平行配向)を膜厚 20 nm、C₆₀ の膜厚を 3 nm 形成した試料について、約 370 mV の起電圧をレーザー照射 100 ps 後に観測した(図 7)。この起電圧は 1 ns 程度で徐々に消失する様子を確認した。一方、MoO₃ バッファを導入した ZnPc(20 nm)/C₆₀(3 nm)構造では、光起電圧が 210 mV しか確認できなかった。この違

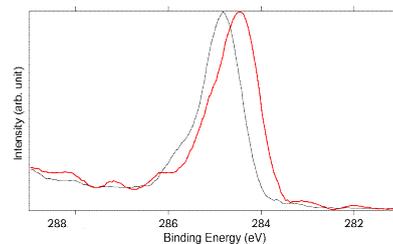


図 7. C₆₀/ZnPc ヘテロ構造上で発生した光起電圧 (赤:パルス光照射直後、黒:パルス光照射後 342 ns 経過)

いは、分子の吸収係数の異方性により、励起子形成密度が変化したことによるものと予想される。

本研究テーマでは、ドナー/アクセプタ界面再結合過程を直接観測可能な新しい評価技術となる可能性を検証することができた。ただし、実験は現在はじまったところであり、具体的な物理機構の解明までは至っていない。今後、実験を重ね分子配向レベルでの再結合メカニズム追求を行いたい。

3. 今後の展開

種々の放射光解析を用いることにより、有機薄膜太陽電池における界面物理現象ならびにエネルギー損失過程が明らかになりつつある。今後は、研究を進展させることにより、詳細な物理機構の解明を行うと同時にデバイス動作ともリンクさせ、高効率有機薄膜太陽電池の実現に向け、克服すべき課題を提案できるよう尽力する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初の目標から若干修正があり、ドナー/アクセプタ界面を対象とした研究テーマから、対象を広げた形で研究が進むことになった(電極界面、バルクヘテロ相分離)。チャレンジしたが十分な結果が得られなかった実験もあり、その点見通しが甘かったと感じている。一方、多数の放射光解析を有機薄膜太陽電池に適用し、エネルギー損失原因がどこにあるのか、また、デバイス設計をどのようにすれば良いかというところまで踏み込んだ結論が得られたのは、大きな収穫だった。特に研究テーマBについては、さきがけ領域会議で他の研究者より挙げた疑問に答えるべく研究を開始しており、現在ではベルギーIMECとの共同研究にまで発展した。このデバイス研究者と連携した共同研究は、有機薄膜太陽電池の研究を進展させる意味で大きな価値を持つ。他にも、研究テーマAはMRS Best Poster Nomineeに選ばれ、研究テーマCはプレスリリースにつながった。ただし、どの研究テーマも太陽電池特性と完全にリンクさせるには至っていないので、基礎物理を追究するだけでなく、デバイス動作につなげていくことが、今後課せられた課題と考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機薄膜太陽電池(OPV)の高効率化のためには、エキシトン解裂が起こるドナー/アクセプター界面での電荷移動機構の解明が必要であり、電荷移動反応の配位座標空間でのポテンシャル曲面に関する情報が得られれば、OPVの高効率化について重要な研究指針となる。本研究では、ドナー/アクセプター界面における電荷分離過程に対して、放射光を利用することにより、p/n界面情報のみを取り出し評価・解析できるユニークな手法を採用している。

本研究において、ともすればトライアンドエラーになりがちなOPVの設計指針につながるミクロな界面評価法に取り組み、OPVセルに内在する電極界面、バルクヘテロ層分離構造、ドナー

アクセプター界面でのエネルギー損失について着目し、放射光解析法を適用して、数多くの有益な成果をあげることができた。具体的には、放射光解析法を OPV の界面物性研究に適用し、電気二重層の形成により電子注入障壁を下げる事が可能になること、また、緩衝層/Ag ヘテロ構造の仕事関数の小さな系を選択すると良いことを見出した等、有機薄膜太陽電池の設計指針を提示することができた。多数の放射光解析を OPV セルに適用し、エネルギー損失原因がどこにあるのか、また、太陽電池設計指針を提案して、デバイス設計をどのようにすれば良いかという結論まで踏み込んだ点は高く評価される。放射光を利用した研究は、誰でもできるわけではなく、さきがけ研究の枠組みの中で重要な成果が得られている。研究成果を論文に発表しており、受賞、招待講演も多く、評価されており、研究は堅実に進められている。

一方、太陽電池特性における検討において、モデル系とした太陽電池の変換効率が低いセルを解析して、「高効率化」とリンクできる有用な結果が得られるのか、もっと高い変換効率を有する太陽電池に対して評価すべきではないかとの指摘もある。高効率有機太陽電池の材料選択に有用な全体を一般化できる「汎用性のあるガイドライン」の作成についても検討してほしい。地道だが基礎的な研究の継続が必要であり、解析研究者自らが、太陽電池セル作成のスキルを保有するか、セル作製エキスパートと組むことで新規な高効率セルを設計、実現することに是非、挑戦してほしい。電気二重層の評価などはさまざまな材料系に対して行い、データベース化されると良いと思う。セル作成研究者は期待していた解析評価情報を入手することで、高効率化につながる成果をあげることができる。今後、基礎物理の追求のみならず、有機系太陽電池の高性能化に貢献できるレベルに達することを期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. X. Hao, S. Wang, W. Fu, T. Sakurai , S. Masuda, and K. Akimoto, "Novel cathode buffer layer of Ag-doped bathocuproine for small molecule organic solar cell with inverted structure" <i>Organic Electronics</i> , 2014, vol.15, pp.1773-1779. |
| 2. Y. Moritomo, T. Sakurai , T. Yasuda, Y. Takeichi, K. Yonezawa, H. Kamioka, H. Suga, Y. Takahashi, Y. Yoshida, N. Inami, K. Mase, and K. Ono, "Molecular mixing in donor and acceptor domains as investigated by scanning transmission X-ray microscopy", <i>Applied Physics Express</i> , 2014, vol.7, Art.052302. |
| 3. S. Wang, T. Sakurai , X. Hao, W. Fu, S. Masuda, and K. Akimoto, "Favorable electronic structure for organic solar cells induced by strong interaction at interface" <i>Journal of Applied Physics</i> , 2013, vol.114, Art.183707. |
| 4. S. Wang, T. Sakurai , K. Komatsu, K. Akimoto, "Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene", <i>Journal of Crystal Growth</i> , 2013, vol.378, pp. 415-417. |
| 5. S. Wang, T. Sakurai , R. Kuroda, K. Akimoto, "Energy band bending induced charge accumulation at fullerene/bathocuproine heterojunction interface", <i>Applied Physics Letters</i> , 2012, vol.100, Art.243302. |
| 他、原著論文1件(投稿中3件)、プロシーディング1件 |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- | |
|--|
| 1. (プレスリリース)“太陽電池のエネルギー変換効率のカギは分子混合” <u>筑波大学</u> 、物質・材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、広島大学、産業技術総合研究所、平成26年4月17日 日刊工業新聞. |
| 2. (受賞) <u>櫻井岳暁</u> 、Best Poster Nominee “Investigation of electrical properties at organic buffer layer/metal cathode interfaces for highly efficient small molecule based solar cells” (2012 MRS Fall Meeting, Boston, USA). |
| 3. (著作物) <u>櫻井岳暁</u> (分担執筆)、“有機薄膜太陽電池における界面電子構造評価” 有機薄膜太陽電池の研究最前線 第3章4節、CMC出版、154頁-164頁、2012年. |
| 4. (招待講演) S. Wang, <u>T. Sakurai</u> , K. Komatsu, K. Akimoto, “Effect of Ag-doped bathocuproine on the recombination properties of exciton in fullerene”, <i>Journal of Crystal Growth</i> , 2013, vol. 378 , pp. 415-417. |
| 5. (招待講演)S. Wang, <u>T. Sakurai</u> , R. Kuroda, K. Akimoto, “Energy band bending induced charge accumulation at fullerene/bathocuproine heterojunction interface”, <i>Applied Physics Letters</i> , 2012, vol. 100 , Art.243302. |
| 他、招待講演(海外)2件(国内)14件、学会発表(国際)11件(国内)15件 |

研究報告書

「酸化チタンとジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた新型有機系太陽電池の開発」

研究タイプ: 通常型(増額無)

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 藤沢 潤一

1. 研究のねらい

太陽光エネルギーの持続可能な有効利用の実現に向けて、太陽電池の効率・コスト・耐久性面における大幅な性能向上が必要である。具体的には、現在の結晶性シリコン(Si)太陽電池並みのエネルギー変換効率を低コストで実現することが必要であり、そのためには、これまでの概念や方法論に固守せず、新しい発想に基づいた光電変換機構や光電変換材料に関する研究に挑戦していくことが重要である。本研究では、このような立脚点に立ち、光電変換のための新規動作原理と新規材料の研究に取り組んだ。本研究では、無機-有機界面を一つの光吸収場として捉えることという新規コンセプトのもと、無機-有機材料界面における電荷移動遷移に着目した。界面電荷移動遷移は、無機-有機間における電子遷移により光吸収が起こるために、低コストな無色材料の可視光応答化が可能であり、無機半導体の広いバンド幅を反映した幅広い波長領域での光吸収が可能である。さらに、内部量子収率 100%の電荷分離とエネルギー損失を伴わない電荷分離が可能である。このような特徴を有する界面電荷移動遷移を光電変換に有効に応用することができれば、低コストで高効率な太陽光発電に向けての重要な一歩となりうると期待される。本研究では、このような考えに基づき、プロジェクト採択前に見出した酸化チタンとジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を主要物質として用いて、①界面電荷移動遷移の発現機構の解明、②界面電荷移動遷移の吸収波長領域の制御、③高効率光電変換の実現、④無機-有機複合材料の開拓、⑤高効率光電変換のための基礎理論の構築を目的に研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究の成果の概要を上述の研究目的に沿って述べる。1 番目として、無機-有機複合材料における界面電子混成が界面電荷移動遷移の発現と吸収強度の増強に重要な役割をしていることを理論的に明らかにした。2 番目として、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を用いて、ビスジシアノメチレン化合物の π 共役系の拡張効果を調べた結果、 π 共役系の拡張方向によりイオン化ポテンシャルを制御することで、界面電荷移動吸収の立ち上がりを可視から近赤外領域で制御できることを見出した。3 番目として、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を太陽電池に用いることで、可視域で約 75%の入射光-電流変換効率(IPCE)を実現した。この値は、これまで、報告された数少ない界面電荷移動遷移による光電変換の IPCE(10%)と比べると非常に高い値であり、界面電荷移動遷移により高効率光電子変換が可能であることを実証した初めての結果である。4 番目として、酸化チタンにアントラセンをはじめとする芳香環化合物がカルボキシレー基を介して化学吸

着した無機-有機複合材料において界面電荷移動遷移が発現し、界面電荷移動遷移により 87%という高い IPCE が実現することを見出した。この値は、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス基板)入射面での光反射ロスを考慮するとほぼ 100%で電荷分離が起きていることを示しており、内部量子収率 100%で電荷分離することを実証した初めての実験結果である。5番目として、Marcus 理論を用いてこれまで報告された界面電荷移動遷移による IPCE 値を包括的に理解することに成功した。この理論的解析により界面電荷移動遷移による高効率光電変換のための理論的な指針を提示した。

(2) 詳細

研究テーマ 1「界面電荷移動遷移の発現機構の解明」

酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料は、酸化チタン表面に化学吸着しているアニオン性のビスジシアノメチレン分子の最高占有軌道(HOMO)から酸化チタンの非占有軌道への界面電荷移動遷移を示す。本研究テーマでは、なぜ、この無機-有機複合材料において界面電荷移動遷移が発現するのかを解明することを目的に研究を行った。密度汎関数理論(DFT)計算により、酸化チタンの表面水酸基がテトラシアノキノジメタン(TCNQ)の α 位の炭素に求核付加する反応過程における電子状態変化を計算した結果、反応が進行するに連れて、表面水酸基の酸素の p 軌道と TCNQ の π 軌道が大きく変化し、求核付加反応による無機-有機界面で強い電子混成が生じることを見出した。この結果は、界面電子混成が界面電荷移動遷移を発現している大きな要因であり、他の有機材料でも界面電子混成が起これば界面電荷移動遷移が強く発現する可能性を示した。

研究テーマ 2「界面電荷移動遷移の吸収波長領域の制御」

界面電荷移動遷移の吸収波長領域、特に、吸収の立ち上がりの制御は、界面電荷移動遷移を光吸収機構として用いる際に非常に重要な課題である。本研究では、ビスジシアノメチレン化合物の π 共役系の拡張と吸収波長領域の変化について系統的に研究を行った結果、TCNQ 分子の長軸方向の π 共役系の拡張により界面電荷移動遷移が長波長化し、短軸方向の π 共役系の拡張では短波長シフトするという π 共役系拡張方向の特異性を見出した。紫外光電子分光測定により、酸化チタン表面に化学吸着しているアニオン性のビスジシアノメチレン化合物のイオン化ポテンシャルを見積もった結果、長軸方向の π 共役系の拡張によりイオン化ポテンシャルが低下し、一方、短軸方向の π 共役系の拡張では、イオン化ポテンシャルが増加することがわかった。このイオン化ポテンシャルの変化は、界面電荷移動遷移の吸収の立ち上がりと良く一致した結果であり、ビスジシアノメチレン化合物の π 共役系の拡張方向に依存して、界面電荷移動遷移の吸収波長領域を制御できることを初めて見出した。

研究テーマ 3「高効率光電変換の実現」

酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を太陽電池に応用し、正孔輸送材として用いたヨウ素電解液の電解質組成依存性(Li^+ 等)や酸化チタンの共吸着剤効果を検討することで、界面電荷移動遷移により IPCE 値が約 75%を超える高効率光電流変換が起こることがわかった。この値は、これまで報告された数少ない報告例の IPCE(約 10%)と比較して非常に高い値であり、界面電荷移動遷移では高効率光電流変換が起こることを実証し

た初めての結果であると言える。

研究テーマ 4「無機-有機複合材料の開拓」

研究テーマ 1 により、界面電荷移動遷移の発現には、無機-有機界面における大きな電子混成が必要であることが示された。この指針をもとに、界面電荷移動遷移を発現する他の有機材料について検討を行った結果、アントラセンカルボン酸をはじめとするカルボン酸基を有する芳香環化合物が酸化チタンに化学吸着することで可視域に界面電荷移動遷移が発現することを見出した。さらに、これらの無機-有機複合材料を太陽電池に応用したところ、図 1 に示すように、界面電荷移動遷移により 87% という非常に高い IPCE が得られた。この値は、太陽電池の入射面における FTO の反射ロスを考慮すると、ほとんど 100% の内部量子収率で光電変換が起こっていることを意味しており、界面電荷移動遷移の特徴である内部量子収率 100% の電荷分離を実証する結果である。

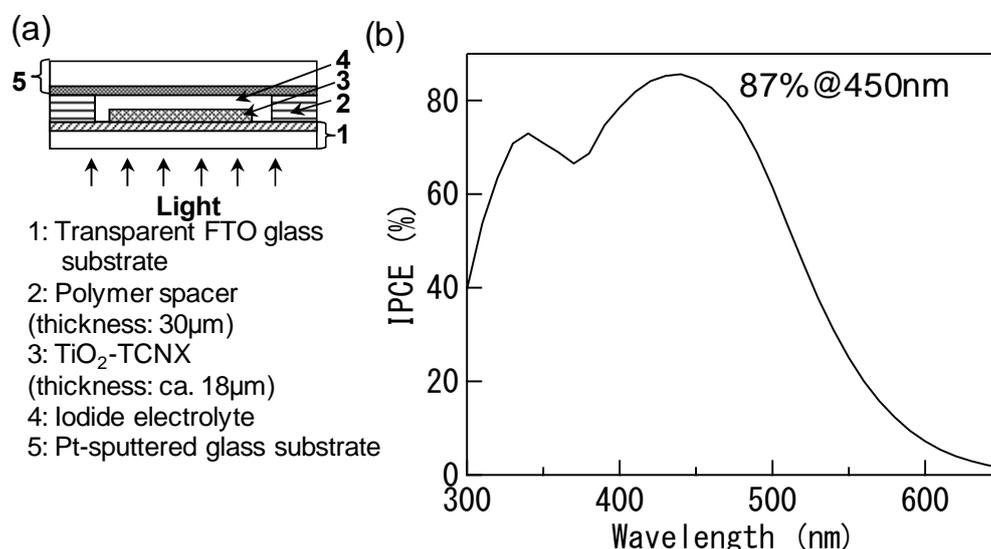


図 1. (a)TiO₂-OOC-AT 光電変換デバイスの構造と(b)IPCE 励起スペクトル。

研究テーマ 5「高効率光電変換のための基礎理論の構築」

界面電荷移動遷移による光電変換では、内部量子収率 100% で電荷分離が起こるため、光吸収量子収率が 100% の場合は、逆電子移動反応が光電変換効率を決めている。よって、界面電荷移動遷移後の逆電子移動過程の制御が非常に重要である。そこで、本研究テーマでは、電荷再結合過程を Marcus 理論により系統的に理解することを試みた。図 2 に示すように、界面電荷移動遷移による光電変換の量子収率は、図 2 に示すように、IPCE が低いアスコルビン酸 (AA) とカテコール (CA) と IPCE が高い TCNQ と 2-カルボン酸アントラセン (AT) にわけられるが、これまでなぜこのように IPCE が低いグループと高いグループが存在するのかが良くわからなかった。そこで、本研究テーマでは、モデル化合物を用いて DFT 計算によりそれぞれの無機-有機複合系の再配向エネルギー (λ) を見積もったところ、図 3(a) に示すように、IPCE が高いグループでは再配向エネルギーが小さく、IPCE が低いグループでは再配向エネルギーが大きいのことが明らかになった。この再配向エネルギーの計算値をもとに電荷再結合反応における活性

化エネルギー (ΔE_a)を見積もったところ、図 3(b)に示すように、IPCE が高いグループでは電荷再結合反応のための活性化エネルギーが大きく、IPCE が低いグループでは活性化エネルギーが小さいことが明らかになった。よって、本研究テーマにより、Marcus 理論により、これまでの実験結果を包括的に理解することに成功した。この結果は、これからの界面電荷移動遷移の研究に向けての重要な指針、すなわち、再配向エネルギーが約 0.4eV 以上という一般的な指針を示す重要な結果である。

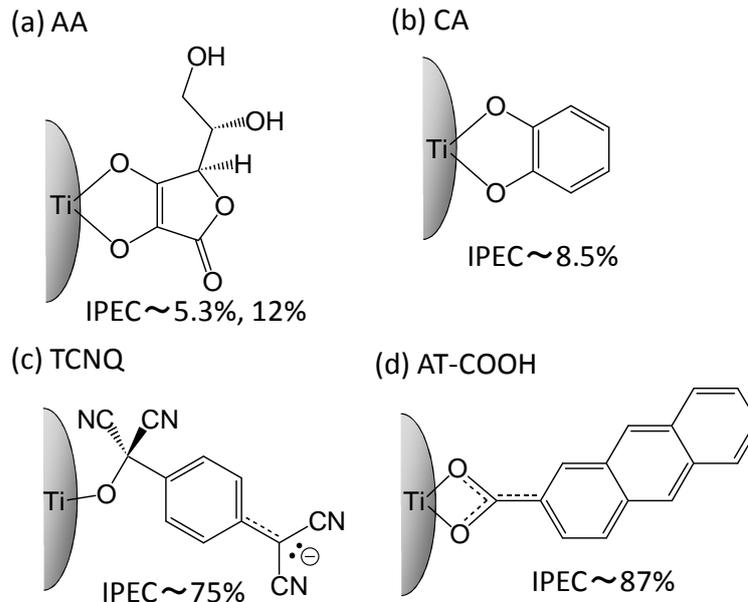


図 2.界面電荷移動遷移を示す無機-有機複合材料と報告されている IPCE.

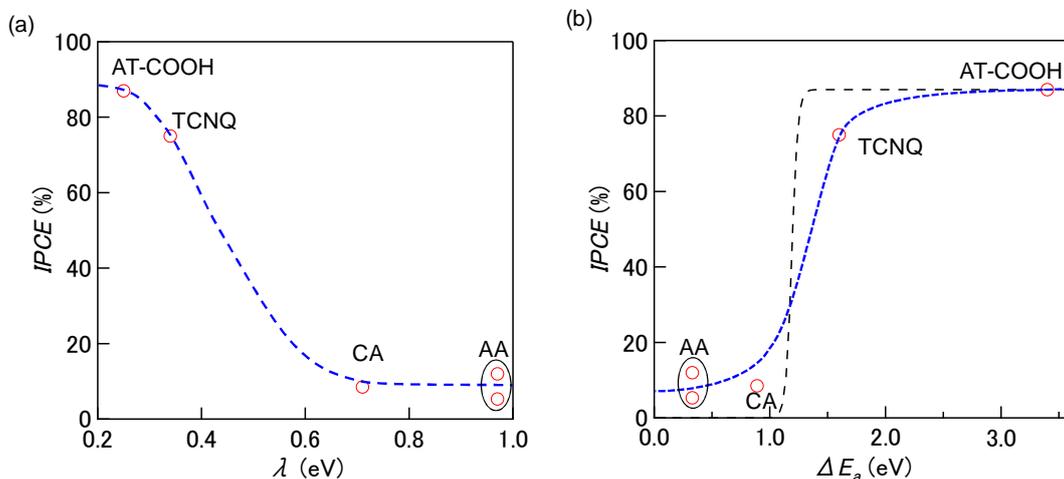


図 3.界面電荷移動遷移による光電変換の IPCE と再配向エネルギー (λ) (a) と逆電子移動反応の活性化エネルギー (ΔE_a) (b) との相関。

3. 今後の展開

本研究では、主に、酸化物半導体として酸化チタンを、有機材料としてビスジシアノメチレン化合物と芳香環カルボン酸化合物を用いた。今後の展開として、新しい無機、有機材料への取り組みにより新たな展開が起こることが期待されます。さらに、太陽光発電の他に、界面電荷移動遷移の別の光エネルギー変換への応用、例えば、光触媒への応用も期待されます。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、無機-有機界面電荷移動遷移による光電変換に関する研究と太陽電池への応用を行ったが、上述のように、界面電荷移動遷移と界面電荷移動遷移による光電変換および電荷再結合に関する科学的な理解は大幅に進んだ。さらに、界面電荷移動遷移による高効率光電流変換を世界で初めて実証したことは非常に大きなブレークスルーであると言える。一方で、太陽電池への応用に関しては、擬似太陽光下でのエネルギー変換効率は、電圧ロスにより約4%にとどまる結果となったが、個人研究であることと、3年半という短い研究期間を考えると、太陽電池の最適化まで時間に余裕がなく、太陽電池の最適化を行うよりも、新原理の理解と光電変換の素過程の理解と制御を最優先でおこなった。太陽電池の最適化は、今後の課題として研究していきたい。研究実施体制としては、第1年次と第2年次に一人の修士学生の協力を得た。研究費執行状況に関しては、無機-有機複合材料の構造と電子状態と光電変換過程の素過程の解析に必要な測定装置の購入を行った。研究成果の科学技術及び社会・経済への波及には、今後、さらなる研究が必要である。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究課題では、酸化チタン(TiO_2)とジシアノメチレン化合物(TCNX)からなる界面錯体を用いた新原理に基づく有機系太陽電池、具体的には、表面に化学結合したTCNX分子から TiO_2 伝導帯への電荷遷移により TiO_2 に直接電子注入ができる新型太陽電池の開発を目指している。

本研究において、界面電荷移動(CT)遷移による高効率光電流変換を、酸化チタンとビスジシアノメチレン化合物からなる無機-有機複合材料を用いて世界で初めて実証したことは高く評価できる。

実際の太陽電池では可視域で約75%の入射光-電流変換効率(IPCE)を実現した。研究内容のポイントがユニークであり、界面電荷移動遷移による光電変換および電荷再結合に関する基礎的理解を深めることができた点は高く評価できる。有機太陽電池高効率化に資する基礎理論が構築でき、有機-無機界面での高効率な電荷分離を実現した点も評価される。 TiO_2 と有機化合物の場合、IPCE87%、効率4%の高効率太陽電池が作製できることを示している。再配向エネルギーが小さい場合にIPCEが高くなることを、マーカス理論に基づき説明している。CT錯形成分子を比較し界面における光電変換と再配向エネルギー、逆電子移動反応の活性化エネルギーとの相関を明らかにし、本系の特徴を解明した。論文多く、特許も出願し、招待講演も多く評価されている。有機-無機界面におけるCT光吸収という新現象をベースに高効率な電荷移動系を実現しており、研究は着実に遂行されている。

一方、界面での電荷分離効率の評価は十分に行われているものの、具体的に太陽電池としての性能評価が不十分であるように思われる。今後、太陽電池セル特性の改善に向けた取り組みを行い、性能向上のためのデバイス構築を進めて頂きたい。そして、新しい有機系太陽

電池についての革新的な高効率化の進め方の提案が欲しい。この系の太陽電池の根本的な課題であるVocロスを克服することにより、より高効率な素子の実現につなげていただきたい。さきがけ領域内の共同研究が進み、このようなネットワークを通じてさらなる発展を期待する。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1 S. Manzhos, <u>J. Fujisawa</u> , H. Segawa and K. Yamashita, Isotopic Substitution as a Strategy to Control Non-adiabatic Dynamics in Surface Complex-based Photoelectrochemical Cells, <i>Japanese Journal of Applied Physics</i> , 2012, 51 , 10NE03. |
| 2 G. Giorgi, <u>J. Fujisawa</u> , H. Segawa and K. Yamashita, Unraveling the Adsorption Mechanism of Aromatic and Aliphatic Diols on TiO ₂ Surface: A Density Functional Theory Analysis” <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2013, 15 , 9761–9767. |
| 3 R. Jono, <u>J. Fujisawa</u> , H. Segawa and K. Yamashita, The Origin of the Strong Interfacial Charge-Transfer Absorption in the Surface Complex between TiO ₂ and Dicyanomethylene Compounds, <i>Physical Chemistry Chemical Physics</i> , 2013, 15 , 18584–18588. |
| 4 G. Giorgi, <u>J. Fujisawa</u> , H. Segawa and K. Yamashita, “Small Photocarrier Effective Masses Featuring Ambipolar Transport in Methylammonium Lead-Iodide Perovskite: A Density Functional Analysis” <i>The Journal of Physical Chemistry Letters</i> , 2013 4 , 4213–4216. |
| 5 <u>J. Fujisawa</u> , An Unusual Mechanism for HOMO-LUMO Gap Narrowing in a Minimal Near-IR Dye Generated by the Deprotonation of Bis(dicyanomethylene)indan” <i>Chemical Physics Letters</i> , 2014 608 , 355–359. |

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1. 発 明 者: 田中裕二、堀内保、新居遼太、瀬川浩司、内田 聡、藤沢潤一
発明の名称: 界面錯体型有機太陽電池及びその製造方法
出 願 人: 株式会社リコー
出 願 日: 2013/9/25
出 願 番 号: 特願 2013-198696

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【国内・国際学会における招待・依頼講演】

- 1 藤沢潤一, 酸化チタンとジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた有機系太陽電池の研究開発, 静岡大学薄膜基板研究懇話会 第 14 回研究発表会, 浜松, 1 月 (2011).
- 2 藤沢潤一, 新型有機系太陽電池の研究開発, PV EXPO 2011, 東京, 3 月 (2011).
- 3 藤沢潤一, 永田衛男, 中崎城太郎, 内田 聡, 久保貴哉, 瀬川浩司, 酸化チタンとジシアノメチレン化合物の界面錯体を用いた有機系太陽電池, 日本化学会第 91 春季年会, 横浜, 3 月 (2011).
- 4 J. Fujisawa, M. Nagata, J. Nakazaki, S. Uchida, T. Kubo and H. Segawa, Novel Organic Photovoltaics Using Surface Complexes of TiO₂ and TCNX Compounds, *Nano and Giga Challenges in Electronics, Photonics and Renewable Energy*, Moscow, Russia, September (2011).

- 5 藤沢潤一, 谷薫幸, 永田衛男, 中崎城太郎, 内田 聡, 久保貴哉, 瀬川浩司, 酸化チタンとジシアノメチレン化合物がつくる界面錯体を用いた有機系太陽電池, 日本化学会第 92 春季年会, 横浜, 3 月 (2012).
- 6 藤沢潤一, 界面錯体型太陽電池の最近の展開, 日本化学会第 93 春季年会, 草津, 3 月 (2013).

【著作物】

- 1 藤沢潤一, 界面電荷移動吸収を示す有機-無機複合材料の創製と太陽電池への応用, 超分子材料の設計と応用展開, 原田 明(監修) 第 3 章, pp. 188-196, シーエムシー出版, 東京 (2014).

【プレスリリース】

1. 日刊工業新聞 2013 年 1 月 23 日
記事内容: 東大、界面錯体太陽電池の変換効率を倍の 3.5% に
2. 朝日新聞 2013 年 1 月 23 日
記事内容: 東大、界面錯体太陽電池の変換効率を倍の 3.5% に

研究報告書

「ヘテロエピタキシーを基盤とした高効率単結晶有機太陽電池」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長無/増額無)

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 宮寺 哲彦

1. 研究のねらい

次世代のエレクトロニクスには、持続可能な社会の基盤となる環境配慮型の電子デバイスが求められる。本研究の対象となる有機薄膜太陽電池は抜本的な低コスト化が狙える太陽光発電システムの実現を可能とし、次世代のエネルギー源としての重要な役割を果たす。しかしながら有機薄膜太陽電池は作製技術や動作原理に関する基盤的な研究が開拓途上である。

そこで本研究では有機薄膜の新規結晶化手法を開拓し、発電層の精密制御による高効率化を目指す。このことにより、これまで経験則や総当たりで頼っていた薄膜作製条件の設定を精密に制御して行うことができるため、分子設計を基本とする材料開発と薄膜構造制御を基本とする素子開発の研究を独立・相乗的に行うことが可能となり、有機薄膜太陽電池の研究サイクルが一気に加速される。下記に示す有機ヘテロエピタキシー法を基盤とした先駆的な有機薄膜太陽電池作製プロセスを開拓する。

① 単結晶電極形成による有機太陽電池の結晶構造制御

規則構造をもつ透明電極上での有機ヘテロエピタキシーおよび、自己組織化を利用した単結晶電極形成手法を新規に開拓する。本手法により結晶構造の制御された有機太陽電池を作製するプロセスを確立する。

② エネルギーバンド制御・励起子拡散制御

精密に制御された有機ヘテロ界面に対する物性解析や太陽電池動作原理の解明を行う。これをもとにエネルギーバンド制御や励起子拡散の制御による高効率電荷輸送・取り出しを実現する。有機太陽電池の素子設計指針を確立し、高効率太陽電池に発展させる。

素子作製手法の確立と、有機半導体の基礎メカニズムの解明により高効率有機薄膜太陽電池を実現する。表面科学からデバイス物理にわたる融合領域として本研究を遂行し、基盤となる技術や理論を確立する。これにより、世界最高効率の有機薄膜太陽電池を実現するとともに、将来にわたって有機太陽電池を発展させる礎を築く。

2. 研究成果

(1) 概要

有機薄膜太陽電池はバルクヘテロジャンクションと呼ばれる構造が主流であるが、ランダムな構造[図1(a)]をとるため、励起子・電荷輸送が阻害され、効率向上の妨げになってきた。本研究ではヘテロエピタキシー法を用いた結晶構造制御手法を駆使して制御された構造を構築

し、太陽電池特性を向上させる手法を開拓した。

まず、グラフェンや自己組織化テンプレート層上に有機薄膜を成長させることで構造制御された有機薄膜を構築する手法を検討した。亜鉛フタロシアニン为例に挙げるとグラフェン上では分子は寝た状態で配向し、ビフェニルビチオフェン自己組織化テンプレート(BP2T)上では分子が立って配向することが分かった。さらに BP2T 上での成長様式を詳細に観察すると、テンプレートのない基板上への成長様式(α 相)とは異なり、安定な β 相で結晶成長し、針状の大きな結晶を形成することを明らかにした。

BP2Tを用いた構造制御手法を太陽電池素子作製に適用した。BP2Tテンプレート層上に亜鉛フタロシアニン/ C_{60} 積層構造の素子[図1(b)]を構築する事で素子特性が向上することを明らかにした。大阪大学佐伯さきがけ研究者との共同研究を行い、マイクロ波分光法および過渡電流測定を行ったところ、素子特性の向上はトラップの減少による電荷寿命の増大に起因することを明らかにした。

次に、BP2Tテンプレート層上に亜鉛フタロシアニン: C_{60} 共蒸着構造を構築したところ、ドナー/アクセプター相分離構造と高結晶化を同時に実現することに成功した[図1(c)]。構造制御された理想的なバルクヘテロジャンクション構造が構築され、太陽電池特性を向上させることに成功した。

以上のように有機結晶成長手法の開拓から素子作製、解析までを一貫して行うことで、従来困難であった有機薄膜太陽電池の薄膜構造制御に成功した。特に理想的なバルクヘテロジャンクションの構築は当初計画を超えた成果であるといえる。

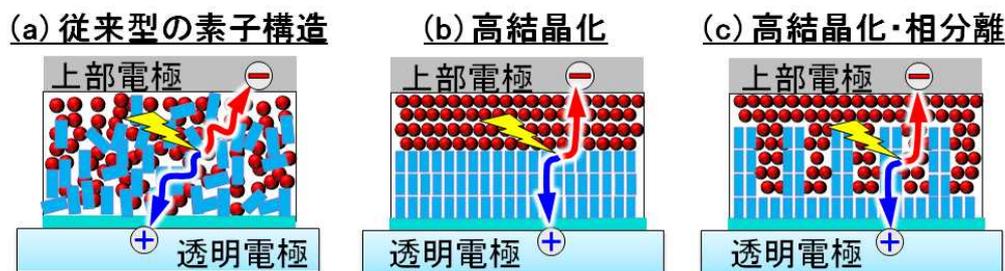


図1: 共蒸着ヘテロエピタキシーによる有機発電層の構造制御と太陽電池特性の向上

(2) 詳細

研究テーマ A 「ヘテロエピタキシーによる結晶配向制御」

有機薄膜太陽電池に導入可能な、透明で規則構造を持つテンプレート層の探索を行い、テンプレート上で有機薄膜の結晶成長を試みた。ビフェニルビチオフェン(BP2T)、グラフェンをテンプレート層とすることで有機薄膜の構造制御を実現可能であることを見出した。BP2T 上に亜鉛フタロシアニン(ZnPc)を成長させることでテンプレートのない基板上への成長様式(α 相)とは異なり、安定な β 相で結晶成長し、針状の大きな結晶を形成することが明らかとなった。グラフェンテンプレート層上に ZnPc を成長させたところ、分子面が基板と並行となる Lying モードで成長することが明らかとなった。結晶相やオリエンテーションの異なる有機結晶が構

築され、結晶構造が有機薄膜太陽電池特性に与える影響を評価する基盤が整ったと言える。

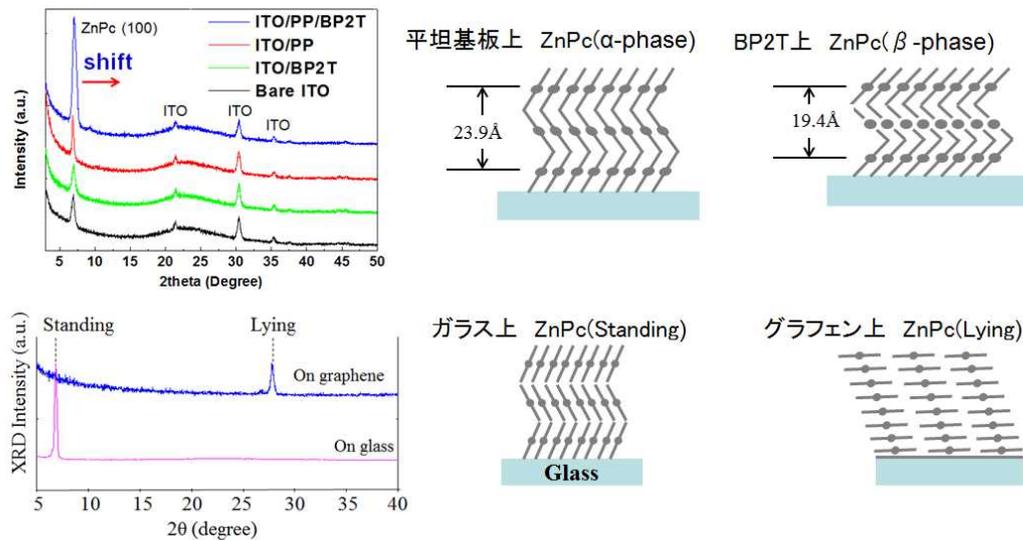


図2:各テンプレート上での ZnPc 分子の結晶成長様式の相違

研究テーマ B 「結晶構造の制御されたプラナー型素子の開発」

テンプレート層を用いた結晶成長手法の中で特に BP2T 上への結晶成長制御に注目し、結晶構造が太陽電池特性へ与える影響を評価した。

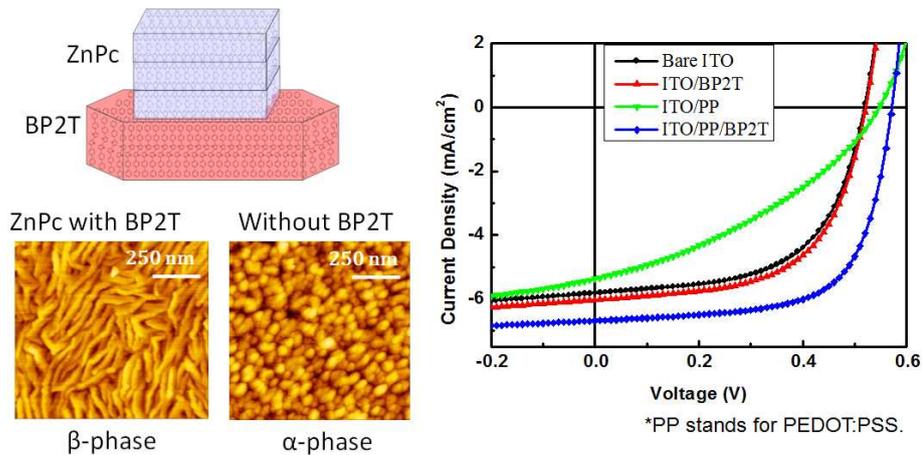


図3:BP2T テンプレートを用いた ZnPc 結晶相制御と太陽電池特性評価

亜鉛フタロシアニン/ C_{60} 積層構造の素子に対し、ホール輸送層である PEDOT:PSS の有無、BP2T テンプレート層の有無の影響を調べた。PEDOT:PSS によりホール輸送性だけでなく、構造平坦性にも寄与し、成長した BP2T や ZnPc 薄膜の構造にも影響を与えることを明らかにした。PEDOT:PSS および BP2T の両方を挿入することで平坦で構造制御されたテンプレート層が構築され、針状で結晶サイズの大きな ZnPc β 相結晶が得られた。この条件において太陽電池特性が最も高いことを確認し、構造制御により素子特性を向上させることが可能であることを実証した。素子内での電荷輸送メカニズムを解明するため、大阪大学佐伯さきがけ研究者との共同研究を行い、マイクロ波分光法および過渡電流測定を行ったところ、素子特性の

向上はトラップの減少による電荷寿命の増大に起因することを明らかにした。[論文2]

研究テーマC「結晶性および相分離構造の制御されたバルクヘテロ型素子の開発」

BP2T テンプレート層が有機薄膜太陽電池の薄膜構造制御に有用であることが実証されたため、2成分共蒸着での有効性を検証した。BP2T テンプレート層上にZnPc:C₆₀共蒸着構造を構築したところ、ZnPcはテンプレート上に、C₆₀は結晶粒界に成長し、さらにZnPcは高い結晶性を持つことが示され、構造制御された理想的なバルクヘテロジャンクション構造の構築に成功した。本手法を用いて太陽電池を作製したところ、素子特製の向上と再現性の向上が確認された。[論文1]

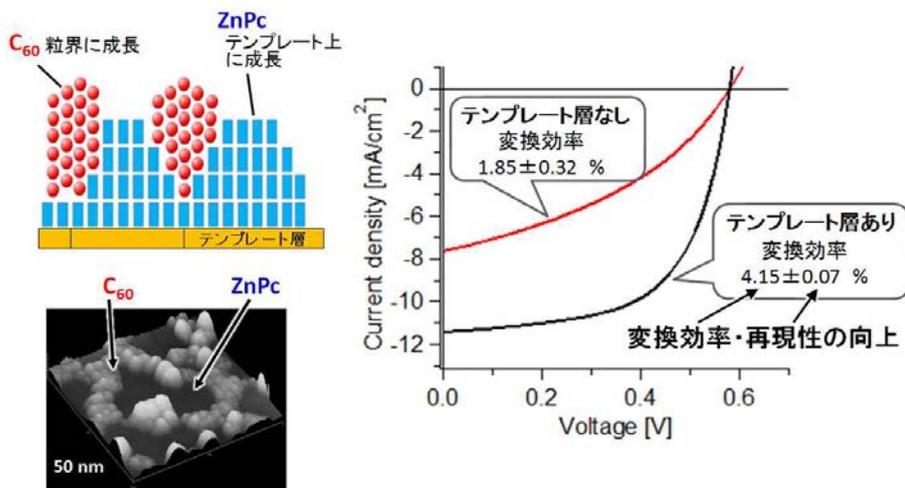


図4:BP2T テンプレートを用いた ZnPc:C₆₀ バルクヘテロ膜の制御と太陽電池特性評価

研究成果結集プロジェクト

本研究領域に参画する研究者は、研究総括の指導の下、平成 25 年度より、さきがけ成果結集プロジェクト「ペロブスカイトを用いた高効率有機-無機ハイブリッド太陽電池の創製と機構解明」に取り組んだ。ペロブスカイト型太陽電池は、新たな高効率太陽電池として平成 25 年に大きく注目され、高効率化の機構解明が急務となっており、本研究領域で特別に取り組んだ。

成果結集プロジェクトにて、本さきがけ研究で導入したレーザー蒸着手法を活用してペロブスカイト薄膜の構造制御を試みた。本手法によりPbI₂とCH₃NH₃Iを組成制御して共蒸着させることに成功した。

3. 今後の展開

結晶成長の検討においてはグラフェンおよびBP2T テンプレートの両方で結晶成長制御を実現した。一方で、素子作製及び評価に関してはBP2T テンプレートを用いた検討のみ行っているのが現状である。これはグラフェンを透明電極として用いることに技術的な困難があるためであるが、今後はグラフェンを透明電極として用いる技術を開拓して太陽電池素子を作製し、これまでに確立した構造制御手法を基に薄膜構造が素子特性に与える影響を評価する。

また、BP2T テンプレートを用いることで理想的なバルクヘテロ構造を構築することに成功しているため、さらなる高効率化を実現すべく、様々な新規有機半導体材料を用いて構造制御を実現させる。そのためのツールとして、レーザー蒸着システムを開発する。これまでにレーザー蒸着法により蒸着の制御性や材料の汎用性の高さに関して端緒を見出しており、当該手法を発展させることであらゆる有機材料で構造制御を実現し、高効率有機薄膜太陽電池を実現する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究課題では、ヘテロエピタキシー技術を用いた先進的な結晶成長技術の開拓により新規有機薄膜太陽電池作製プロセスの開拓と太陽電池の高効率化を目指した取り組みを行った。その結果、テンプレート層上での結晶構造制御と、開発した技術を用いた太陽電池の素子構造制御で成果を挙げた。

大挑戦型の挑戦目標として、これまでにない新しい結晶成長技術による有機薄膜太陽電池の素子構造精密制御を目指した。その結果、世界で初めて共蒸着ヘテロエピタキシーを実現し、構造制御された発電層によって有機薄膜太陽電池の特性を向上させた。この成果は高結晶化のみを狙っていた研究計画の当初目標を超え、ドナー／アクセプターの相分離構造(混ざり具合)も同時に制御することができたため、挑戦目標を超える成果が得られたと言える。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果の観点では、本研究で得られた手法は蒸着系有機薄膜太陽電池の構造制御手法として汎用性のあるものであり、実用化の際には主要な技術となると考えられる。今後、有機薄膜太陽電池を実用化させるためには高効率化が不可欠となるが、本研究では材料の制約を受けるため、効率は4.15%であった。それに対し、本研究遂行過程で導入したレーザー蒸着法を用いることで、適用可能な材料を拡張させることができることを示してきている。本研究で確立した技術を基に、様々な新規有機半導体材料で結晶構造制御による高効率化を実現していくことで、有機薄膜太陽電池の実用化が推進されていく。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機薄膜太陽電池の高効率化のためには、有機半導体の相構造制御が重要となり、特に高結晶性の有機薄膜ではエキシトン拡散長の問題をクリアできるため、大変興味深い。宮寺研究者はデバイス作製技術、解析技術に高い能力を有している。規則性構造を有する電極にエピタキシー成長させた有機単結晶を用いたALL単結晶太陽電池の提案は、これまでのバルクヘテロジャンクションと異なる攻め口の提案としてブレークスルーの可能性がある。

本研究では、有機ヘテロエピタキシー法を基盤とした先駆的な有機薄膜太陽電池作製プロセスの開拓を目指して、有機ヘテロエピタキシー法を用いた活性層の相構造制御により、高効率化のアイデア検証に成功した。具体的には、BP2T(ビフェニルピオチオフェン)、ZnPc(亜鉛フタロシアニン)のヘテロエピ結晶成長における、基板の影響を明らかにし、素子構造作製に成功し、優れた研究成果を挙げた。BP2T テンプレート層を用いて ZnPc:C60 型太陽電池を作製する

ことにより、変換効率 4.15%を達成できた。これは、テンプレート層なしの太陽電池に比較して 2 倍以上変換効率が上昇している。レーザー蒸着法による有機薄膜形成手法の開発から、蒸着法によるヘテロエピタキシー設計評価まで着実に研究を進展させ、学術的には興味深い成果が得られた。

一方、興味深い基礎的知見は得られているものの、結果的には高効率化は達成できていない。従来の有機太陽電池の性能を超える性能が得られていないので、今後は、これまで得られた知見を検討し、新しいアイデアを創出して、低効率に留まっているメカニズムの解明が進むことを期待している。有機単結晶薄膜積層デバイスの構築は長期的な研究活動が必須であり、引き続き様々な検討を進めて頂きたい。新しいデバイス構成や材料を開発することにより、有機ヘテロエピタキシー法を用いて有機薄膜太陽電池の高効率化を達成してもらいたい。有機半導体材料の単結晶エピタキシー技術は将来のエレクトロニクス分野で今後益々重要になると考えられ、今後の展開が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Z. Wang, T. Miyadera, T. Yamanari, Y. Yoshida “Templating effects in molecular growth of blended films for efficient small-molecule photovoltaics” ACS Applied Materials and Interfaces, (2014) 6 (9), p.6369
2. Z. Wang, T. Miyadera, A. Saeki, Y. Zhou, S. Seki, Y. Shibata, T. Yamanari, K. Matsubara, Y. Yoshida, “Structural influences on charge carrier dynamics for small-molecule organic photovoltaics”, (2014) J. Appl. Phys. 116, 013105.
3. T. Miyadera, Z. Wang, T. Yamanari, K. Matsubara, Y. Yoshida “Efficiency limit analysis of organic solar cells: model simulation based on vanadyl phthalocyanine/C₆₀ planar junction cell”, Jap. J. Appl. Phys. (2014) 53, 01AB12.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1件(但し、非公開)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

1. T. Miyadera, Z. Wang, T. Yamanari, Y. Yoshida, “Organic photovoltaics with highly controlled organic crystals”, Energy Materials Nanotechnology East Meeting, Beijing, China, 2014/5/12-15
2. 宮寺 哲彦, 他, 平成 25 年度顕微鏡学会走査型プローブ顕微鏡分科会オープン研究会 ~先端プローブ顕微鏡と共用プラットフォーム・有機材料解析の最近の展開~, NIMS, 2014 年 3 月
3. T. Miyadera, “Organic photovoltaics with well-controlled organic crystals”, Faculty seminar of Michigan University. Ann Arbor. Sep, 2013.

4. 宮寺 哲彦, 大橋 昇, 山成 敏広, 吉田 郵司「有機薄膜デバイスの電場・光変調解析」
第二回 有機太陽電池ワークショップ, 金沢大学, 2013年1月.
5. 宮寺哲彦, 大橋昇, 當摩哲也, 山成敏広, 吉田郵司, 「単結晶を用いた有機太陽電池」
エネルギー変換の物性科学, 東京大学, 2011年11月.
6. T. Miyadera, “Organic photovoltaic cells - use of single crystal and
modularization”, Faculty seminar of Soochow University. SuZhou. Oct, 2011.

【著書】

宮寺哲彦, 吉田郵司「単結晶太陽電池の作製」第6章, 『有機太陽電池の研究最前線』, CMC
出版, (2012) .

【プレスリリース】

2014年5月8日 「結晶成長制御により理想的な構造の有機薄膜太陽電池を実現」

研究報告書

「赤外線集中加熱による太陽電池用単結晶シリコンの作製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 綿打 敏司

1. 研究のねらい

単結晶シリコン等の太陽電池の一層の普及には、変換効率の向上と製造コストの低減が必要である。変換効率については、基板として n 型シリコンを用いるタイプが p 型シリコンを用いるものに比べて高いことから、n 型シリコンの低コスト化研究が効果的な状況にある。従来の低コスト化研究は、基板として用いるシリコン単結晶の薄片化に関係するものが中心で、バルクシリコン単結晶の低コスト化を目指したものはほとんどなかった。これは、バルクシリコン単結晶の育成技術として工業化されたチョクラルスキー(Cz)法や高周波誘導加熱浮遊帯溶融(rf-FZ)法にそれぞれ 40 年前後の大きな実績があり、改善の余地はないと考えられてきた可能性が高いと研究代表者は考えた。

低コスト化の観点でこの二つの手法を改めて考察すると次のような問題が推察された。原料のすべてを一旦溶融し、その一部から結晶化させる Cz 法では、偏析制御が困難である。偏析係数が 1 に近いドーパント(ホウ素)を利用可能な p 型シリコンでは、大きな問題とならないが、変換効率の高い太陽電池に利用される n 型シリコンでは、偏析係数が 0.35 程度のドーパントしか利用できないため、育成結晶中にドーパントの偏析が生じる。そのため、結晶育成過程での固化率を制限せざるを得ず、n 型シリコンは、p 型シリコンに比べて低コストの量産が困難である。また、安定な育成には安定した誘導電流による加熱が必要な rf-FZ 法では、ポイドやクラックのない真円柱状の高価な原料が必要であることから、太陽電池の普及に資するような安価なシリコン単結晶の製造が困難である。

本研究は、こうした状況を踏まえてバルクシリコン単結晶の製造技術として赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法の可能性を検討したものである。IR-FZ 法は、rf-FZ 法と同様に偏析制御が可能な帯域溶融法として開発されていた。しかし、大口径の単結晶育成が困難であったために工業的に用いられることは皆無に近く、研究用に多様な化合物単結晶の少量育成に用いられるにすぎなかった。研究代表者が IR-FZ 法を傾斜鏡型に改造することで、酸化チタン(ルチル)の大口径化が可能となったことを踏まえ、IR-FZ 法でも工夫することでシリコン単結晶の大口径化を実現できれば、n 型シリコンにも対応した安価な製造法となりうると考え、本研究では育成結晶の大口径化を目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究で用いた IR-FZ 法と工業化されている rf-FZ 法はともに溶融帯を重力と表面張力のバランスにより中空に保持し、それを移動させながら結晶育成を行う浮遊帯溶融法である。IR-FZ 法が工業的にほとんど用いられないのは、既報の口径がシリコン結晶の場合大きくても 15 mm 程度にすぎないためである。本研究では、この両者の相違点が溶融帯に熱を供給

する方式に過ぎない点に着目し、IR-FZ 法でも加熱方法を工夫することで工業的製法となりうる水準まで育成結晶を大口径化できるかを検討した。

「研究のねらい」で言及したように従来の赤外線集中加熱法を見直し、傾斜鏡型とすることで、ルチル単結晶の育成では固液界面形状の制御に成功し、それが酸化チタン結晶の大口径化に寄与した。本研究では、その点を踏まえ、IR-FZ 法によるシリコン結晶育成において従来の赤外線集中加熱法を見直す効果を検証するにあたって固液界面の形状を含む熔融帯形状の変化にも着目し、育成結晶の大口径化を目指した。

従来の赤外線集中加熱法の見直し点は、酸化チタン結晶の場合と同じ回転楕円鏡の傾斜効果に加えて水平移動効果、加熱光源のサイズ効果、ランプ出力の効果等である。ルチルの育成では、固液界面形状制御と育成結晶の大口径化の両方に有効であった回転楕円鏡の傾斜効果は、シリコン結晶の育成では、劇的な効果を見出せなかった。固液界面の形状には有意な変化を確認することができないだけでなく、熔融帯保持に必要なランプ出力が増加し、加熱効率が低下した。有益な効果が見出したのは、回転楕円鏡の水平移動効果であった。大口径の原料棒を用いることで育成結晶の大口径化を目指した場合、回転楕円鏡の集光位置が従来の赤外線集中加熱と同じ原料および育成結晶の回転中心にある条件では、育成結晶の直径が 30mm になると育成形状がスパイラル状になった。これに対し、集光位置を数ミリメートル移動し、熔融帯表面近傍に近づけると育成結晶の形状が円筒状となった。集光位置、原料棒径を系統的に変化させた結果、直径 40mm までの円筒状の育成結晶を得ることに成功した。しかし、固液界面を初めとした熔融帯形状には回転楕円鏡の水平移動による有意な変化を見出すことはできなかった。

(2) 詳細

研究テーマ A「シリコン熔融帯界面形状の評価法の確立と回転楕円鏡の傾斜効果の検証」

ルチルの熔融帯形状の評価にルチルに対する偏析係数が 3×10^{-4} と小さな Y を異種元素として添加した熔融帯に添加した条件で結晶を 20mm 程度の長さまで育成した後、急冷固化させ、その急冷固化体中の異種元素の分布を調べることに有効であった。そこでシリコンの熔融帯界面形状を評価するにあたってシリコンに対する偏析係数が 8×10^{-6} と小さな Fe を異種元素として添加する手法を試みた。急冷固化体中の Fe 分布から熔融帯形状を明瞭に確認することができたが、当初、固液界面形状の再現性に問題があり、熔融帯形状に対する回転楕円鏡の傾斜効果など従来の IR-FZ 法を見直した効果を議論することは困難であった。熔融帯に形成に必要なランプ出力は、本研究で計画した回転楕円鏡の傾斜角度だけでなく、原料や育成結晶の径をはじめ、原料供給速度、結晶育成速度、原料や育成結晶の回転数など様々な要因で変化する。しかし、一般に熔融帯保持が可能なランプ出力には幅があることは経験的に知られている。ランプ出力が熔融帯保持の下限を下回ると、原料と育成結晶が接触する。一方、上限を上回ると熔融帯保持が困難になり、融液が垂れてしまう。熔融帯保持に必要なランプ出力に影響すると思われるパラメータを可能な限り一定に保ち、ランプ出力を熔融帯形成に必要なランプ出力の下限に近い状態から上限に近い状態まで変化させた形状を調べた結果を図1に示した。従来の IR-FZ 法の配置でのランプ出力の変化に伴う熔融帯形状の変化からわかるように、熔融帯形状は、ランプ出力により、大きく変化することがわかった(論

文 1)。このことから、溶融帯形状に回転楕円鏡の傾斜効果を調べるためには、ランプ出力の効果を除くような条件で行うことが必要であるとわかった。しかし、溶融帯形成中に界面形状を観察することは困難である。ランプ出力が上限に近いと融液だれによ

って急冷固化した界面形状の観察が困難になる可能性が高い。一方、溶融帯形成に必要なランプ出力の下限近くであれば、溶融帯中心近傍の溶融帯と原料棒あるいは育成結晶との界面の距離を最小の条件で評価できる。そこで、下限に近い条件で回転楕円鏡の傾斜効果を調べた。図 2 に示した結果からわかるようにシリコンの場合ルチルの場合と異なり、界面形状に有意な傾斜効果を確認できなかった。界面形状の凸度をはじめとした界面形状を特徴付けるパラメータによる定量的な評価でも有意な変化を確認できなかった。しかし、回転楕円鏡の傾斜によってルチルの場合と同様に溶融帯が安定化されたような印象があったことから、溶融帯の安定性を適切に評価する手法を見出す必要があることがわかった。シリコンとルチルの間で固液界面形状に対する傾斜効果に大きな違いが見られた要因については明らかではないが、シリコンと酸化物では、融液の熱輸送が大きく異なることが大きな役割を果たしている可能性がある。シリコンでは一般的な酸化物に比べてプラントル数が小さいため、相対的に対流伝熱の効果が小さく、伝導伝熱の効果が大きい。この相違が固液界面形状に対する傾斜効果に現れたのではないかと考えている。

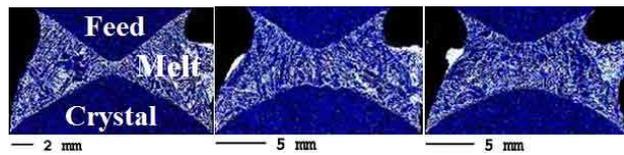


図 1. 溶融帯形状のランプ出力依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 集光位置: シャフト回転軸中心

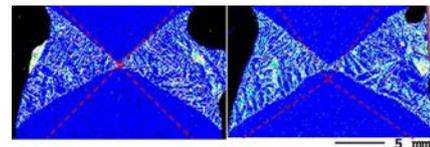


図 2. 溶融帯形状の回転楕円鏡傾斜角度依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 集光位置: シャフト回転軸中心

研究テーマ B「回転楕円鏡の水平移動効果と育成結晶の大口径化」

従来の IR-FZ 法では、複数用いる回転楕円鏡の集光点となる焦点位置は互いに重なり合っ

て同一となるように配置され、その集光点は、原料棒と育成結晶の回転中心の軸上を通る配置であった。一方、溶融帯の形成に必要な赤外線

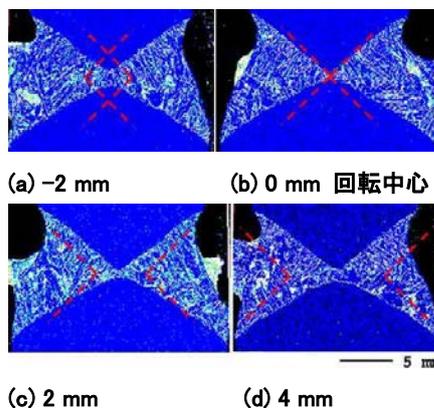


図 3. 溶融帯形状の回転楕円鏡水平位置依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg.

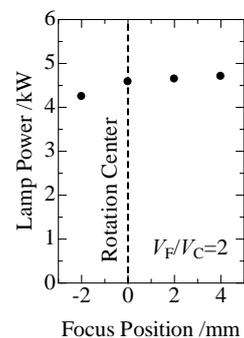


図 4. ランプ出力の回転楕円鏡水平位置依存性 原料径:15 mm, 結晶径: 20 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg.

が変化し、加熱効率が改善したり、溶融帯の縦幅が小さくなったりするなどの効果を期待した。回転楕円鏡の水平移動による溶融帯形状の変化を調べる場合も研究テーマAと同様にランプ出力の影響を除外するために溶融帯形成に必要なランプ出力の下限に近い条件で形成した溶融帯の界面形状を調べた。図3に回転楕円鏡の水平移動に伴う溶融帯形状の変化を示した。回転楕円鏡の傾斜効果と同じく、溶融帯形状に回転楕円鏡の水平移動に伴う有意な変化を確認することはできなかった(論文1)。図4に溶融帯形成に必要なランプ出力の下限の回転楕円鏡の水平位置依存性を示した。回転楕円鏡の集光位置を育成結晶および原料の回転中心から溶融帯表面近傍に近づけるに従って加熱効率はむしろ低下することがわかった(論文1)。この要因について、有限サイズのランプフィラメントの形状を無視した定性的な考察では説明することは、現状では難しい。フィラメントの体積を考慮した詳細なシミュレーション計算が必要であると思われる。集中加熱の効率は、回転楕円鏡の位置を集光点が育成結晶および原料の回転軸の中心となる位置よりもむしろ近づけるほうが高まることがわかった。この効果的な集中加熱を実現できる位置で大型原料によって育成結晶の大型化を試みたところ、育成結晶の形状がスパイラル状となった(論文2)。通常のIR-FZ法で操作する原料や結晶の移動速度や回転速度などのパラメータを変化させても育成結晶のスパイラル形状を抑制することは困難であった。しかし、図5に示したように回転楕円鏡の位置を移動させることで円筒状に再現性よく制御できた。また、図6に示したように原料サイズに対応して回転楕円鏡の位置を調整することで大口径の円筒状の結晶を育成することができた。現状での円筒状結晶の最大径は40mmである(論文2)。



図5. 育成結晶形状の回転楕円鏡水平位置依存性 原料断面: $20 \times 20 \text{ mm}^2$, 結晶径: 30 mm, 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg.

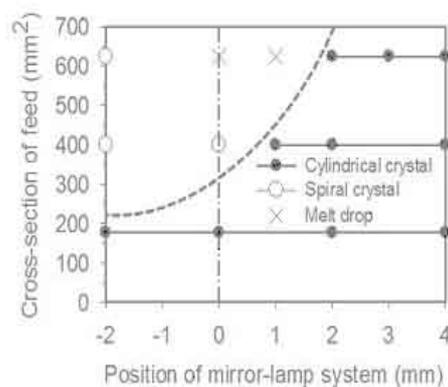


図6. 育成結晶形状の回転楕円鏡水平位置および原料断面積依存性 原料供給速度: 10 mm/h, 結晶育成速度: 5 mm/h, 傾斜角度: 0 deg. ●円筒状, ○スパイラル状, ×融液垂

研究テーマC「その他従来のIR-FZ法を見直した効果など」

研究代表者が利用可能であったIR-FZ法による単結晶製造装置は、加熱光源としてハロゲンランプを用いるものであった。装置に装着可能なランプの最大出力は、電源容量以下であれば用途に応じて変更が可能という特徴がある。そのため、大容量の電源を用いるほど最大出力が大きなハロゲンランプを用いた育成が可能となる。その一方、最大出力の大きなハロゲンランプほどフィラメントサイズが大きくなる。このことは、焦点位置から大きくずれた位置から発せられる加熱光の割合が多くなり、良好な集光とならないことを意味する。キセノンランプは高出力でも発光部分の体積がハロゲンランプに比べて非常に小さい。そのため、キセノンランプを用いれば、良好な集光になると期待された。最大出力3kWのキセノンランプ4つを光源とした装置を導入し、シリコン育成を試みた。直径30mmの結晶を育成し、2.5kWのハロゲン

ランプ4つ光源とした装置を用いた同様の育成と比較した。溶融帯保持に必要なランプ出力は、キセノンランプの装置で 11.3kW、ハロゲンランプの装置で 7.3kW とキセノンランプの装置でむしろ高かった。融点が 2080°Cとシリコンよりも高い $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ でも同様の実験を行ったところ、直径 10 mm の結晶育成の条件で溶融帯保持に必要なランプ出力は、キセノンランプの装置では 7.2kW 程度であったのに対し、ハロゲンランプの装置では最大の 10kW でも溶融が困難となった。物質により、赤外線吸収率、ランプにより赤外線のスペクトルが異なることに加えて、装置設計の都合で、集中加熱に用いている回転楕円鏡などの形状がキセノンランプの装置とハロゲンランプの装置で大きく異なるため、これらの結果の要因について系統的に議論することは困難である。しかし、この結果は、少なくとも現状では、キセノンランプの装置に比べてハロゲンランプの装置のほうがシリコン結晶育成には適していることを示唆している。

また、IR-FZ 法では回転楕円鏡に反射された光だけが集中加熱に利用できる。集中加熱に用いる回転楕円鏡の形をそのままに光源の数を多くすると、回転楕円鏡相互の干渉が生じやすくなる。そのため、個々の回転楕円鏡の欠落部分を多くする必要が生じ、加熱光の有効利用が困難になる。そこで 2.5kW のハロゲンランプ 4 本を用いる装置で回転楕円鏡の焦点間距離を 140mm で一定のまま、離芯率を 0.47 から 0.62 に変更することで鏡相互の干渉を低減し、その効果を調べた。直径 30 mm の結晶を育成する条件で溶融帯保持に必要なランプ出力を比較した結果、離芯率を大きくすることでランプ出力は 7.3 kW から 6.8 kW へ減少し、集中加熱の加熱効率を高めることができた。

3. 今後の展開

回転楕円鏡の水平移動や傾斜は溶融帯の界面形状には、ほとんど効果がなかった。しかし、回転楕円鏡を適切な位置に水平移動することによってスパイラル育成形状を円筒状に再現性良く制御できただけでなく、IR-FZ 法による結晶育成で直径 40 mm を越える大きさまで大口径化できた。40 mm の口径は、IR-FZ 法で育成されたシリコン結晶の既報の口径 15mm の 3 倍近い口径であり、Cz 法や rf-FZ 法によるシリコン結晶だけでなく、他の多くの結晶材料の草創期における結晶径に相当する。このように大口径化が困難とみなされていた IR-FZ 法でも育成条件の工夫によって大口径化を実現できたことには大きな意義がある。桁違いに大きな 400mm あるいは 200mm の結晶が量産されている Cz 法や rf-FZ 法でも 40 mm 程度から出発し、膨大な技術者・研究者の努力と工夫によって大口径化が実現されてきた。IR-FZ 法でも工夫の余地はまだ十分にあると考えられる。現時点では、一層の大口径化には溶融帯の安定化が不可欠であると考えており、溶融帯の安定化を実現する集光法を確立することに注力して装置開発を行っていく。新たな工夫を装置に施し、その効果の一つ一つ実証していくこれまでの手法では、費用と時間も要することからシミュレーション計算も取り入れ、着想した装置開発の改良の効果を検証する手法も取り入れる。本研究で実現した 40 mm の口径を更に 3 倍あるいは 4 倍まで大口径化できれば、CZ 法や rf-FZ 法に対抗できる単結晶の工業的製法として IR-FZ 法が認知されると期待される。また、IR-FZ 法は、赤外線を吸収する物質であれば、伝導性がなくても単結晶育成が可能な汎用性の高い手法である。これまでに実現した 40mm の口径は、多くの結晶材料の草創期における結晶サイズに相当することから、40mm 程度の結晶でも工業的に利用可能な結晶材料の生産にこれまでの開発してきた IR-FZ 法の技術を適用し、その量産化を目指すことにも取り組む。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

IR-FZ 法が n 型シリコンの量産化技術として認知されることを目標に可能な限り丁寧に本研究に取り組んだ。その結果、既報では、15 mm であった IR-FZ 法で育成されるシリコン結晶径を 3 倍近くの 40 mm まで大口径化できた。また、その過程で発表できた 2 報の論文の査読過程でも、非常に好意的な評価が得られた。太陽電池用基板として用いるには、更に 4~5 倍大口径化する必要があるだけでなく、無転位化やドーピング技術の開発、特性評価などを行う必要がある。研究の進め方としては、定性的な考察に基づく、装置改造を行い、その効果を検証する手法を用いた。改造部品の設計・製作には、想定以上に時間を要したことから、シミュレーション計算に基づく事前考察についても検討を開始した。輻射・対流・伝導のすべての伝熱過程と固液、気液、固気のすべての界面の物質移動の計算などを適切に行う必要性が高いことから、輻射伝熱、対流伝熱の各専門家の協力を求め始めた。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果としては、IR-FZ 法での一層の大口径化技術と従来の結晶育成技術との融合による IR-FZ 法における結晶欠陥やドーピングの制御技術によって p 型基板に偏った状況から n 型シリコン基板の普及が進展することが期待される。それによって、p 型基板を前提としたデバイス設計における制約がなくなる。また、rf-FZ 法と異なり、伝導性のない物質の結晶も均一に育成できることから、これまで量産が困難であったシリコン以外の物質の結晶育成に適用し、新たな結晶材料の製造に適用されることが期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

現在のシリコン太陽電池の効率を向上させるには、高品質化が必要であり、その製造技術として、FZ(浮遊帯溶融、フローティングゾーン)法が重要であるが、高価格が制限要素となっている。綿打研究者は、独自に考案した傾斜集光鏡型赤外線集中加熱による新規手法をシリコン結晶のFZ成長に適用することにより、シリコン結晶の高品質化を目指している。

本研究課題では、バルクシリコン単結晶の製造技術としてオリジナルな赤外線集中加熱浮遊帯溶融(IR-FZ)法を用いて大口径化を検討した。赤外加熱による単結晶n型シリコンの結晶成長装置を目標に、回転楕円鏡の傾斜、同水平移動による集光点位置などの工夫を重ね、回転楕円鏡を適切な位置に水平移動することによって、スパイラル育成形状を円筒状に再現性良く制御でき、直径40 mm を越える大きさまで大口径化できた。このように大口径化が困難とみなされていたIR-FZ 法でも育成条件の工夫によって大口径化を実現できたことには大きな意義があり、n型単結晶シリコンにおける偏析の問題を解決しようと新しいアプローチに挑戦した点は評価できる。

一方、シリコン結晶成長実験に長時間を要し、結晶品質の評価までたどり着けなかった。40mmの口径で単結晶成長に成功した点は評価できるが、その結晶性や不純物の分布に

ついでの評価が不足しており、結晶欠陥、不純物、ライフタイム、デバイスにしたときのパラメータなどが必要である。また、将来的には、均一な円柱部分の長さの確保、完成されたCZ(チョクラルスキー)法やFZ法との製造コスト、性能面での優位性が重要となるであろう。得られた結晶の評価を物性だけでなくデバイスに広げることが望まれる。今回の研究で当初の目論み通りの結果が得られなかった点を精査し、インゴット結晶成長は、時間とお金のかかる研究なので、一層の見通しを立てて、大口径化の可能性を追求して欲しい。今後は輻射伝熱、対流伝熱などの専門家の協力によるシミュレーションを取り入れた装置設計、効果予想にしたいということであり、成果が期待される。困難な研究課題への挑戦であり、継続して研究を推進させて、是非、その量産化を目指すことにも取り組んで頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Effects of lamp power and mirror position on the interface shape of the silicon molten zone during infrared convergent heating. CrystEngComm. 2014, 16, 4619-4623
2. Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao, and Isao Tanaka. Feed Size Dependence of Position Effects of Mirror-Lamp System on Shape of Silicon Crystal during Its Growth by Mirror-Shifting-Type Infrared Convergent-Heating Floating Zone Method. Crystal Growth & Design. 2014, 14, 5117-5121

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1件

1.

発 明 者: 綿打 敏司

発明の名称: 多光源集中加熱装置

出 願 人: 国立大学法人山梨大学

出 願 日: 2012/4/23

出 願 番 号: 特許出願 2012-97430

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1 Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Mirror Shifting and Lamp Power Effects on Solid-liquid Interface during Growth of Silicon Crystals by Infrared Convergent Heating Floating Zone (IR-FZ) Method. The 23th International Photovoltaic Science and Engineering Conference (Taipei, Taiwan) 1-P-48.

2 綿打敏司, ムクタール ホサイン, 長尾雅則, 田中 功. 赤外線集中加熱浮遊帯熔融(IR-FZ)法によるシリコン結晶育成における回転楕円鏡の移動効果. 2014年第61回応用物理学会春季学術講演会(相模原市) 19a-PG4-1.

3 Satoshi Watauchi, Md. Mukter Hossain, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Feed size dependence of suitable mirror position for silicon crystal growth by infrared convergent

heating floating zone method. 6th International Workshop on Crystal Growth Technology (Berlin, Germany) P1.11.

4 綿打敏司, エムディー ムクタール ホサイン, 長尾雅則, 田中 功. 育成結晶形状に対する IR-FZ 法における集光鏡の移動効果. 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (札幌市) 20p-A17-4.

5 Md. Mukter Hossain, Satoshi Watauchi, Masanori Nagao and Isao Tanaka. Effects of position of mirror-lamp system on silicon crystal growth by mirror-shifting-type infrared convergent-heating floating zone method. The Forum on the Science and Technology of Silicon Materials 2014 (Hamamatsu) PT04-1.

受賞

1 山梨大学平成25年度優秀教員特別表彰