

平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「高効率有機薄膜太陽電池のプリンタブル量産化基盤技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成26年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公立大学法人大阪府立大学

【目 次】

	頁
第 1 章 研究開発の概要	
1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標	2
1-2. 研究体制	5
1-3. 研究成果概要	8
1-4. 当該プロジェクトの連絡窓口	10
第 2 章 研究開発内容および成果	
<u>2-1. 高分子系有機半導体材料の合成基盤技術開発</u>	
(ダイトーケミックス株式会社、公立大学法人大阪府立大学)	
2-1-1. 可視領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料の開発	11
2-1-2. 近赤外領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料の開発	13
<u>2-2. プリントブルセルの作製に適した光電変換層インクの開発</u>	
(ダイトーケミックス株式会社、公立大学法人大阪府立大学)	
2-2-1. 光電変換層インクの調製とセル評価	15
<u>2-3. 微細三次元配線印刷を利用した低抵抗透明電極の作製基盤技術開発</u>	
(鷹羽産業株式会社、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所)	
2-3-1. 印刷用銀ナノおよび ITO ナノ粒子ペーストの調製	17
2-3-2. 微細三次元配線印刷による低抵抗透明電極の作製	17
2-3-3. リフトオフ法による金配線の ITO 電極中への埋め込み	18
<u>2-4. セル作製における印刷プロセスの最適化</u>	
(鷹羽産業株式会社、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所)	
2-4-1. 成膜均質化技術の開発	18
2-4-2. セル実装技術の開発	18
<u>2-5. プリントブルセルの大面积化・量産化の基盤技術開発</u>	
(鷹羽産業株式会社、公立大学法人大阪府立大学、大阪府立産業技術総合研究所)	
2-5-1. プリントブルセルの大面积化基盤技術の開発	19
2-5-2. プリントブルセルの量産化基盤技術の開発	19
第 3 章 全体総括	20
付録 (専門用語の解説)	23

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の背景・研究目的及び目標

【背景】

有機工業化学製品の需要は、二次電池や太陽電池などのエネルギー分野においても高まりつつある。石油や天然ガスなどの化石燃料に代替する再生可能エネルギー（太陽光、風力、水力など）への注目は、資源の保全や低炭素社会の実現の観点から、世界的に大きくなっている。また、平成23年3月に発生した東日本大震災による原子力発電施設への被害からも、再生可能エネルギーへの関心はさらに高まっている。実際、シリコン系ならびに化合物系太陽電池は、電力供給用ソーラーパネルとしてすでに実用化されている。しかしながら、2000年代半ばには日系企業の太陽電池生産シェアは一時期世界トップになったものの、その後の開発および生産競争においてベンチャーも含めた欧州系ならびに中国系企業の後塵を拝している。よって、我が国が次世代光電変換デバイス分野で主導権を獲得し、経済的な優位性を維持するには、有機太陽電池の開発において、材料開発・調達から製造システムの構築まで、戦略的に基盤技術の高度化を行う必要がある。

有機薄膜太陽電池は、光電変換層の部材として高分子系有機半導体を用いることで溶液塗布法により作製できる。全固体型であり、プラスチック基板などを用いることでフレキシブルかつ軽量の太陽電池を作製することも原理上可能であることから、将来的には世界中で大きな需要が見込まれる。最近、有機薄膜太陽電池の光電変換効率の最高値は、製品化へのボーダーとされる10%に印刷技術でようやく達した。しかしながら、コストや性能を無視した試験サイズのセルを作製することは可能であるが、実用的な大面積セルを低コストで作製するための製造プロセスは未だ確立されていない。よって、有機薄膜太陽電池の実用化に向けた課題として、(1) 光電変換効率向上のための部材開発と、(2) 高効率セルを実用的な面積で大量生産できる製造技術の開発が挙げられる。

(1) について強く要請されているのは、高分子有機半導体の開発、ならびに、低い抵抗値を有する透明電極の開発である。加えて、これら部材を印刷技術によるセル作製((2)の技術開発に対応)に適応させることが求められる。すなわち、単なる化合物合成のみならず、印刷技術に対応した物性値を持つ印刷用インクを高品質で迅速に調製する高機能化学合成技術が求められる。このような観点からも、部材開発と製造技術開発が連携することによって、双方の開発が効果的に推進され、社会ニーズへの対応が迅速化し、中国・インドなどのアジア諸国や欧米に対する我が国の環境・エネルギー分野における高機能製品の優位性を勝ち取ることができる。

以上のような有機薄膜太陽電池の実用化に向けた研究開発動向のもと、ダイトケミックス株式会社、鷹羽産業株式会社、地方独立行政法人大阪府立産業技術研究所および公立大学法人大阪府立大学は共同で、経済産業省の戦略的基盤技術高度化支援事業の公募研究課題について「高効率有機薄膜太陽電池のプリンタブル量産化基盤技術の開発」を提案し、採択されて委託研究を進めることとなった。

【目的】

本研究開発では、溶液塗布法で作製可能な固体有機薄膜太陽電池の性能向上、集積化、および量産化を目的として、実用的な大面積セルを低コストで作製するための部材開発技術および印刷製造技術の確立を行う。特に、プリンタブルな有機薄膜太陽電池の光電変換効率向上のための高機能化学合成技術として、可視～近赤外の太陽光を効率的に捕捉できる優れた高分子系 p 型有機半導体の

合成とそれらを用いた光電変換層の印刷用インク化について、独自の基盤技術をもとに開発を行う。また、印刷技術によって光透過性に優れた低抵抗電極の作製を可能にするために、金属ナノ粒子ペーストの開発を行い、独自の基盤技術である微細三次元配線印刷によって低抵抗透明電極を作製する。さらには、得られた光電変換層インクと低抵抗透明電極を用いて、高効率有機薄膜太陽電池を実用的な面積で大量に生産できる印刷製造技術を開発する。

【目標】

可視から近赤外の太陽光を効率的に捕捉できる優れた有機半導体を開発し、有機薄膜太陽電池の光電変換性能を向上させる。また、有機薄膜太陽電池に用いられる透明電極の電気抵抗値は高く、高効率化の妨げとなっているため、抵抗値を低減化できる透明電極用ナノペーストを開発する。さらに、新規創製した有機半導体材料から印刷用インクを開発し、完全印刷技術による有機薄膜太陽電池パネルの大量生産技術を確立する。具体的な研究開発内容および目標値を以下に示す。

【1】高分子系有機半導体材料の合成基盤技術開発

ダイトーケミックス株式会社が可視領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料を開発する。既存のポリチオフェン系 p 型有機半導体を構造基盤として、分子量・分子量分布の調節および末端官能基の修飾によって、インク溶剤への溶解性と印刷後の乾燥過程におけるバルクヘテロ接合形成能（結晶成長性）を最適化した材料の創製を行う。セル作製時の光電変換効率として7%を達成できる高分子系有機半導体材料の創製を目指す。

公立大学法人大阪府立大学が近赤外領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料を開発する。近赤外領域に強い吸収帯を有するスクアリリウム色素を基盤骨格として、電子ドナー性ヘテロ環化合物との共重合ポリマーを合成し、650～1000 nm の光を吸収することが可能な高分子系 p 型有機半導体を開発する。適切な官能基の導入や重合度の制御によって、インク溶剤への溶解性を調節するとともに、成膜時の結晶成長性の最適化を行う。セル作製時の光電変換効率として3%を達成できる近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体材料の創製を目指す。

【2】プリンタブルセルの作製に適した光電変換層インクの開発

公立大学法人大阪府立大学およびダイトーケミックス株式会社が、開発した高分子系 p 型有機半導体と n 型フラーレン誘導体（PCBM）からなる光電変換層のインクを調製する。印刷技術による光電変換層の成膜に適したインク物性（粘度、乾燥時間）が得られるように、チクソ性や乾燥特性を考慮しながらインク溶剤を種々探索するとともに、最適な有機半導体材料の濃度に調整する。印刷プロセスへの適応性、ならびにセル特性との相関性を考慮しながら、高分子系有機半導体材料が10 g/L以上の溶解性を示すインク溶剤の探索を目指す。また、開発した高分子系 p 型有機半導体とPCBMの混合薄膜を光電変換層とする試験セルを作製する。作製した試験セルのセル特性を評価するとともに、最適な光電変換層の部材組成比を探索する。

【3】微細三次元配線印刷を利用した低抵抗透明電極の作製基盤技術開発

金属ナノ粒子ペーストを用いた微細三次元配線印刷を駆使して、ITO 電極内に銀線を埋め込んだ、光透過性に優れた低抵抗電極の作製を目指す。鷹羽産業株式会社および地方独立行政法人大阪府立

産業技術総合研究所が、粒径 10~20 nm 程度の銀ナノ粒子が分散した印刷用銀ナノ粒子ペーストを調製し、微細三次元配線印刷技術に適用できるように、銀ナノ粒子ペーストのベースとなる溶剤を種々検討し、ペーストの粘度、焼成時間・乾燥速度などのパラメーターを最適化する。また、ITO ナノ粒子ペーストを銀配線上に平滑に印刷するために（超フラット印刷）、ITO ナノ粒子ペーストの物性パラメーターの最適化を行う。

鷹羽産業株式会社が、調製した印刷用銀ナノ粒子ペーストを用いて、微細三次元配線印刷技術によって銀配線のパターンニングを行う。印刷装置の転写ブランケットを改良することで線幅 10~50 μm 、高さ 30 nm 程度の銀線の印刷を目指す。

地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所がリフトオフプロセスによる ITO 基板への金細線の埋め込みを検討し、欠陥の少ない低抵抗透明電極の作製技術を開発する。

これら微細三次元配線印刷技術およびリフトオフ配線技術によって作製した低抵抗透明電極について、太陽電池に応用可能な透明電極としての最適化を行うことで、 $1\Omega/\text{sq}$ 以下の表面抵抗値の達成を目指す。

【4】セル作製における印刷プロセスの最適化

完全に印刷技術によって作製できるセルを作製するために、積層構造の成膜プロセスについて条件最適化を行う必要がある。本項目では、作製した低抵抗透明電極上へ、印刷装置を用いてバッファー層、光電変換層を高い精度で順次積層する技術の開発を目指す。

低抵抗透明電極上にバッファー層および光電変換層を平均表面粗さ 1% 以下の平滑性で均質に成膜する技術を確立する。膜厚と膜厚分布精度を左右する制御因子として印刷インクの粘度、チクソ性、濃度、乾燥性などが考えられるが、実際の印刷状況を評価しながら成膜条件の最適化を行う。特に、低抵抗透明電極上にバッファー層と光電変換層を積層できるように、転写ブランケットの改良・調節を行いながら、印刷速度や乾燥時間などの印刷条件の最適化を行う。

【5】プリンタブルセルの大面积化・量産化の基盤技術開発

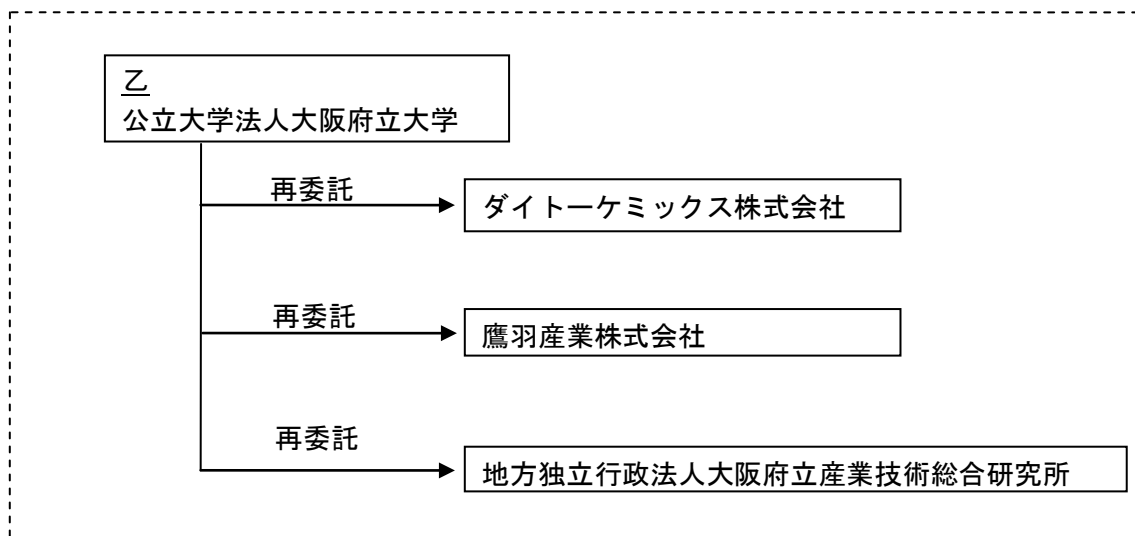
本計画の最終目標は完全に印刷技術で作製できる有機薄膜太陽電池の開発と実用化に向けての大面积化・量産化である。開発した有機半導体を含む印刷用インクと低抵抗透明電極を用いて大面积セルの作製を行うとともに、生産の高速化を目指して素子作製プロセスの最適化とセル製造システムの開発を行う。

鷹羽産業株式会社、公立大学法人大阪府立大学、および地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所が、印刷装置を用いて実際にセルを作製する。まずは、5 cm×5 cm 角サイズの試験セルを作製する。試験セルの段階では陰極の成膜は真空蒸着によって行う。作製したセルの性能を評価し、基準を満たせば順次セルサイズを上げ、20 cm×20 cm 角サイズを目標に設定する。

鷹羽産業株式会社、公立大学法人大阪府立大学、および地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所が、量産工程を考慮した大面积セルを精度良く均質に生産するための装置化技術を確立する。陰極成膜をも印刷工程によって行い、プリンタブルセルを量産できる新製造技術・製造装置の開発を進める。

1-2. 研究体制

【研究組織】

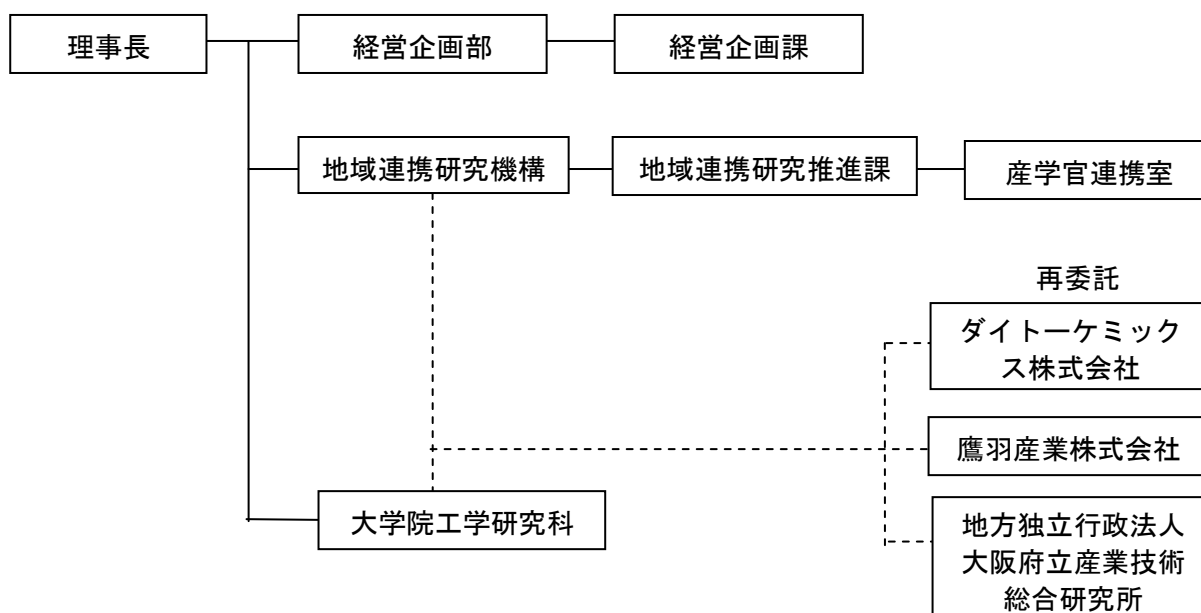


総括研究代表者（PL）
 所属：公立大学法人大阪府立大学
 大学院工学研究科
 役職：准教授
 氏名：八木 繁幸

副総括研究代表者（SL）
 所属：ダイソーケミックス株式会社
 技術開発センター
 情報・電子材料開発グループ
 役職：課長
 氏名：坂本 雄輝

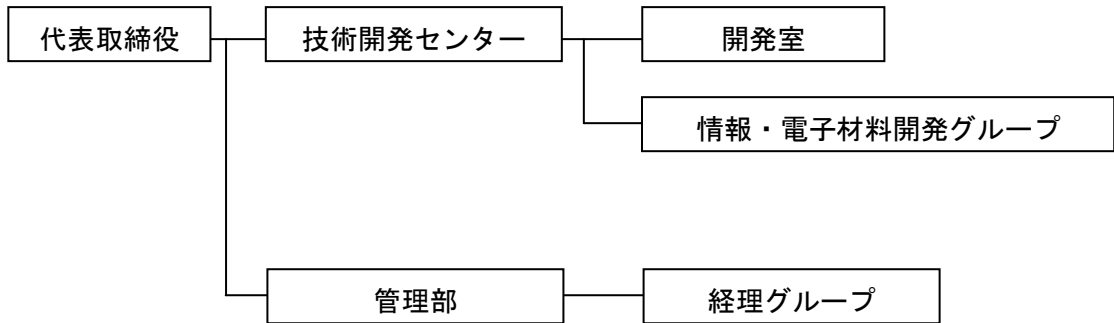
【管理体制】

① □事業管理機関 [公立大学法人大阪府立大学]

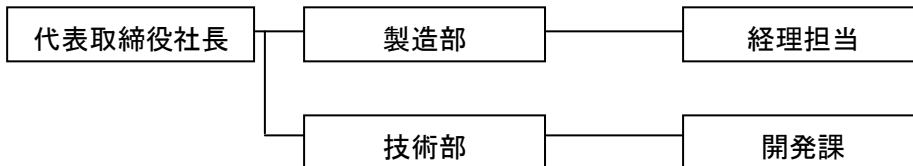


②再委託先

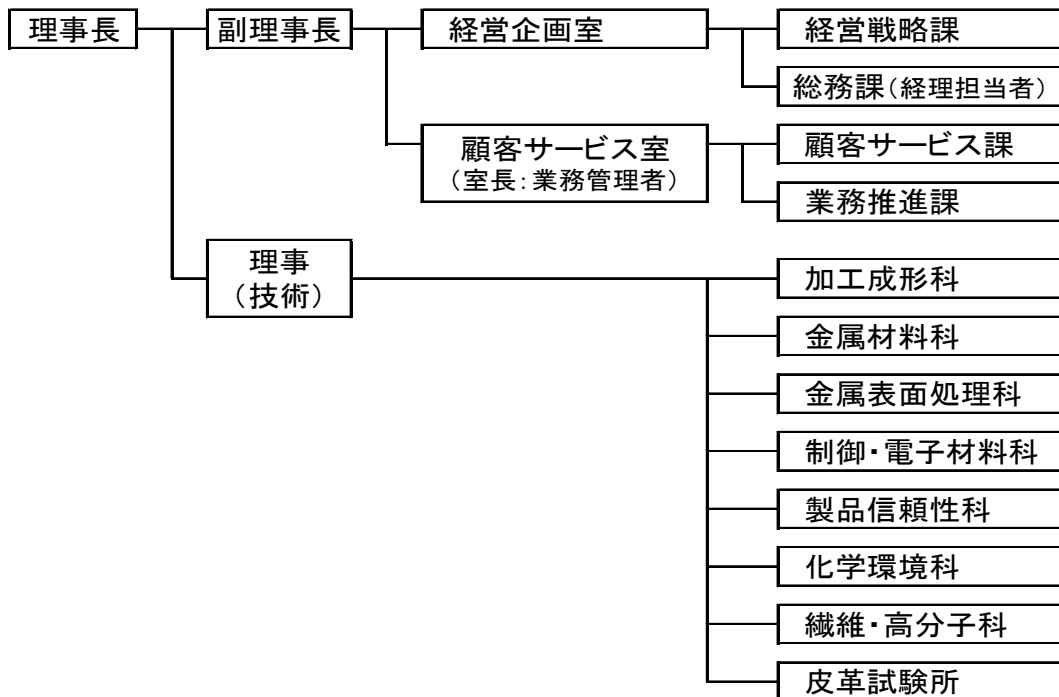
ダイソーケミックス株式会社



鷹羽産業株式会社



地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所



【研究者】（所属・役職は就任期間終了時のものである）

【公立大学法人大阪府立大学】

氏名	所属・役職	就任年度
中澄 博行	大学院工学研究科・教授	H23～H25
八木 繁幸	大学院工学研究科・准教授	H23～H25
前田 壮志	大学院工学研究科・助教	H23～H25

【ダイソーケミックス株式会社】

氏名	所属・役職	就任年度
山田 基昭	執行役員・技術開発センター長	H23～H25
多和 啓圭	技術開発センター・センター長付	H23～H24
坂本 雄輝	技術開発センター・情報・電子材料開発グループ・課長	H23～H25
市岡 孝基	技術開発センター・開発室長	H24～H25
庫本 伸哉	技術開発センター・開発室主幹	H25
桑村 勝二	技術開発センター・副主幹	H23～H24
空中 一之	技術開発センター・副主幹	H23
内田 真規子	技術開発センター・FPD・先端電子材料グループ・副主事	H24
針原 誠	技術開発センター・開発室副主事	H23～H25

【鷹羽産業株式会社】

氏名	所属・役職	就任年度
阪本 行	代表取締役社長	H23～H25
阪本 順	常務取締役	H24～H25
河井 幸一	技術部・研究員	H23～H25
大石橋 英治	技術部・研究員	H23～H25
西田 秀明	製造部・研究員	H23～H25
亀田 徹也	製造部・研究員	H23～H25

【地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所】

氏名	所属・役職	就任年度
櫻井 芳昭	繊維・高分子科・科長	H23～H25
田中 剛	繊維・高分子科・研究員	H25

【協力者】（所属・役職は就任期間終了時のものである）

氏名	所属・役職	就任年度
馬場 文明	三菱電機株式会社先端技術総合研究所・技術統轄	H23～H25

1-3. 研究成果概要（平成 23～25 年度）

本研究では、プリンタブル有機薄膜太陽電池（プリンタブルセル）に適した高分子系有機半導体材料の合成基盤技術開発を目指して、可視および近赤外領域に吸収帯を有する高分子系 p 型有機半導体材料の新規開発を行った。可視光吸収型 p 型有機半導体の開発では、プリンタブルセルの作製に向けた光電変換層インクの調製について、P3HT の分子量と溶解性やインク粘度との関係に注目しながら、インク物性の最適化を行った。開発した高分子系 p 型有機半導体については、n 型フラーレン誘導体と混合した光電変換層インクを調製して実際に試験セルを作製し、有機薄膜太陽電池用 p 型半導体材料への適応性について評価した。低抵抗透明電極の開発については、ITO 電極内に金属細線を埋め込んだ透明電極の作製を目指して、銀ペーストおよび ITO ペーストの印刷技術の開発について検討した。また、リフトオフ法を用いて、ITO ガラス基板に金線を埋め込んだ低抵抗透明電極の作製について検討した。セル作製における印刷プロセスの最適化については、成膜均質化とセル実装技術の確立を目指して、印刷による PEDOT:PSS 分散液を用いた正極バッファ層の成膜技術、ならびに P3HT 含有インクを用いた光電変換層の成膜技術の確立について検討した。さらには、セル作製の面積化・量産化に対応した印刷技術開発の一環として、これまで検討してきたブレード、ブランケットの耐摩擦性に加え、金型（版）の耐久性について検討した。

【1】高分子系有機半導体材料の合成基盤技術開発

高い変換効率を示すプリンタブルセルを得るためには、インク溶剤への溶解性や薄膜形成時における結晶成長性を最適化した材料を大量スケールで供給できる技術が不可欠である。本項目では、可視領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料の基本骨格としてポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) を選択し、分子量・分子量分布の制御技術および大量スケール合成技術の開発を行った。その結果、触媒の添加量の最適化や触媒投入操作の工夫によって、ラボレベルながら大量合成が可能となった。一方で、触媒添加時の僅かな操作の違いで、ロット毎の品質のばらつきが生じることもわかった。そこで、重合プロセスの最適化や原料の混合方法の改良を行ったところ、理論分子量からの乖離が小さく分子量分布が狭い P3HT の量産が可能となった。さらに、量産時の精製工程において P3HT の固液分離時の濾過速度の遅さが課題であったが、高速遠心分離機の導入によって濾過操作を回避し、生産性の大幅な向上につながった。

本項目ではまた、プリンタブルセルに応用可能な近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体として、スクアリリウム骨格と π 共役ユニットとの共重合体の合成を検討した。合成した共重合体のうち、スクアリリウム骨格とジチエノジケトピロロピロール骨格からなる新規共重合体 **poly-CNSQ-DTPP** は近赤外領域に強い吸収を示し、フィルム状態で最大吸収波長は 816 nm に達した。当該材料の HOMO・LUMO 準位はともに、フラーレン系 n 型有機半導体の HOMO・LUMO 準位よりも浅く、効率的な電荷分離を達成するのに適切な関係にあることがわかった。

【2】プリンタブルセルの作製に適した光電変換層インクの開発

プリンタブルセルの作製プロセスに対応した材料開発の検討事項として、高分子系 p 型有機半導体の印刷インク溶剤への溶解性、バルクヘテロ接合（光電変換層）の形成の容易さなどの材料物性の最適化が挙げられる。本項目では、実際に試験セルを作製し、開発した高分子系 p 型有機

半導体のプリンタブルセルへの適応性について検討した。まず、P3HT の各種溶媒への溶解度を調べたところ、開発した P3HT は一般的にバルクヘテロ接合型セルの作製に用いられる溶剤 A に対して十分な溶解性を示した。この結果をもとに、光電変換層インク用溶剤を溶剤 A に絞ってオフセット印刷への適応性を調べたが、さらに高粘度のインクが必要であることが判明した。そこで、インク溶剤を溶剤 B に変更したところ、量産可能な分子量 6~8 万程度の P3HT でも十分に高粘度なインクが得られた。最終的には、印刷面への親和性を考慮して、溶剤 A と溶剤 B の混合インク溶剤を調製し、印刷に適したインクを提供した。

本項目ではまた、開発した高分子系 p 型有機半導体を用いて光電変換層インクを調製し、実際に試験セルを作製してプリンタブルセルへの適応性を検討した。可視光吸収型高分子系 p 型有機半導体 P3HT と PC₇₁BM からなる光電変換層を用いたセルでは、最高で 3.1% の光電変換効率を得られた。近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体については、poly-CNSQ-DTPP と PC₇₁BM からなる光電変換層インクに DIO を添加し、さらに光電変換層成膜時に DIO を添加したインク溶剤 A を用いて溶媒アニーリング処理を施すことで、光電変換効率 1.5% を得た。

【3】微細三次元配線印刷を利用した低抵抗透明電極の作製基盤技術開発

有機薄膜型太陽電池に応用可能な透明電極の作製を目的として、ITO 電極内に銀および金線を埋め込んだ、光透過性に優れた低抵抗電極の作製を目指し検討を行った。

微細三次元印刷および積層印刷を実施するため、凹版オフセット印刷にて使用するブランケットロールに対する印刷再現性、印刷安定（積層）性ならびに同印刷に利用する導電性銀ペーストおよび ITO ペーストのブランケットロールに対する適性について検証の結果、候補となるペーストを 12 種類まで選定した。

印刷用銀ナノ粒子ペーストを用いた微細三次元配線印刷によって、透明電極の補助電極として銀線の印刷を検討した。調製した印刷用銀ナノ粒子ペーストを用いて銀配線のパターンニングを行ったところ、印刷装置の転写ブランケットを改良することで、線巾 20 μm に対して印刷高さは約 20 nm となり、本年度の目標数値（高さ 30 nm）にほぼ近い数値を達成することに成功した。

ITO 透明電極の抵抗値の低減を目的として、半導体プロセスの一手法であるリフトオフ法を用いて、ITO 電極中への金配線の埋め込みを行った。作製プロセスの中で、ITO 膜のエッチング処理方法を精査することで、ITO 透明電極の抵抗値 2 Ω/sq まで引き下げることに成功し、目標値である表面抵抗値（1 Ω/sq）に近い値まで低抵抗化することができた。

【4】セル作製における印刷プロセスの最適化

本項目ではまず、印刷装置を用いて正極バッファ層（PEDOT:PSS）、光電変換層に使われる P3HT を高い精度で、印刷するために必要な技術について検討した。プリンタブルセルを作製するためには、ITO 膜などの透明導電膜表面へ PEDOT:PSS などバッファ層および P3HT などの光電変換層を平滑に積層する必要がある。印刷技術によりセルを作製するための印刷条件を確立することを目的として、ITO 膜上への PEDOT:PSS 膜と P3HT 膜の作製をオフセット印刷によって実施した。ブランケットのパターン、印刷速度および印刷インクの希釈方法を調整することで、それぞれの材料をムラなく印刷することに成功した。

本項目ではまた、PEDOT:PSS 膜に対する P3HT 溶液のぬれ性について検討した。オフセット

印刷を行うにあたり、印刷インクは粘度が大きいことが望まれるため、光電変換層インク用溶剤として、インク溶剤 B を用いた。その結果、P3HT を少量のインク溶剤で溶かすことができ、インクの粘度を向上させたが、PEDOT:PSS 膜上に P3HT 膜を成膜することができなかった。そこで、溶剤 A と溶剤 B、およびこれらの混合溶剤を用いて調製した P3HT インクの PEDOT:PSS 膜に対する接触角を測定した。その結果、溶剤 B のインクは、溶剤 A のインクに比べ、PEDOT:PSS 膜に対して濡れにくいことが判明した。以上の結果をもとに、ぬれ性の良い P3HT インク（溶剤 A と溶剤 B の混合溶剤によるインク）を用い、オフセット印刷法によって PEDOT:PSS 膜上に P3HT 膜の作製を検討したところ、効率良くオフセット印刷ができることがわかった。

【5】プリンタブルセルの大面积化・量産化の基盤技術開発

プリンタブルセルの実用化に向けてセルの大面积化技術の開発が望まれている。本項目では、任意の大きさのセルを作製し、その大きさの違いによる電池性能の違いについて検証した。その結果、セルの大面积化にともない、性能の低下が認められた。大面积化による性能低下を防ぐため、金埋め込み低抵抗 ITO 電極を陽極に用いたが、正極バッファ層および光電変換層が成膜できず、セル作製することができなかった。成膜できない原因は正極バッファ層の金配線パターンに対するぬれ性と正極バッファ層の凸凹であることがわかった。

プリンタブルセルの量産化においては、印刷装置の各消耗品の寿命が長いことが必須である。そこで、オフセット印刷装置の構成要素の重要な部分である金型（版）について、摩耗による寿命（耐擦性）を検証した。特殊表面処理を施した金型の耐擦性を検証した結果、耐擦性に優れることから 15 万回まで印刷することが可能となり、量産化における金型のコーティング処理として有望であることがわかった。

1-4. 当該プロジェクトの連絡窓口

【プロジェクト全体に関すること】

公立大学法人大阪府立大学 地域連携研究機構 地域連携研究推進課
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1 番 2 号
Tel:072-254-9686 Fax:072-254-9874
担当： 角谷 佳則

【研究開発内容に関すること】

公立大学法人大阪府立大学 大学院工学研究科 物質・化学系専攻応用化学分野
〒599-8531 大阪府堺市中区学園町 1 番 1 号
Tel : 072-254-9324 Fax : 072-254-9910
担当： 八木 繁幸

第2章 研究開発及び成果

2-1. 高分子系有機半導体材料の合成基盤技術開発

(ダイトーケミックス株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

2-1-1. 可視領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料の開発

有機太陽電池の中でも、高分子系有機半導体を用いたバルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は素子構造が簡素であり、また印刷技術で作製可能なことから実用化が期待されている。一方で、実用化に向けた高分子系有機半導体の構造最適化と大量供給が可能な大スケール合成技術の検討は、いまだ手がつけられていない。ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) に代表されるポリチオフェン系高分子半導体は、優れた p 型半導体特性に加え比較的合成が容易であることから、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池に応用されてきた。本研究開発では、P3HT を基本ポリマー構造に選択し、その大スケール合成にむけた基盤技術開発を行った。

ポリチオフェン類の合成は、クロスカップリング反応による多段階的な手法よりもニッケル触媒重合法を用いた方が効率的であるが、重合反応スケールは数 g レベルと小さく、大量供給が求められる実用レベルには達していない。平成 23 年度は、重合反応の鍵となるグリニヤール反応を高い品質で管理できる手法を開発することで、P3HT の合成スケールがラボレベルではあるが 10 g レベルまで可能となった。しかし、重合反応のキープロセスであるニッケル触媒の投入は、本来高度な脱水・脱酸素の条件で行われるべき反応系を解放して実施するものであり、大きな課題となっていた。さらにバッチ式の反応装置には、スケールを大きくすればするほど容器内部の酸素濃度管理や水分管理が難しくなるという問題点も存在していた。平成 24 年度以降は上記の問題点を根本的に改良するべく、反応装置や反応試剤の見直しを行い、大量合成への適性改善を実施した。

従来法の P3HT 合成法では、リビングラジカル重合のキープロセスであるニッケル触媒添加時の僅かな操作の違いにより、生成するポリマーの分子量や分子量分布が大きく変化する事が分かっている。大型の反応装置では原料の投入口から液面までの距離が長くなり、粉体の舞上がりや壁面付着などの影響を受けやすい。そのため、粉体投入を毎回全く同等に実施する事は非常に困難であり、大スケールの量産化時ほど不良ロットが生じるリスクが大きくなる。また、大型の反応装置では反応液の容量も増大するため、小スケールの場合に比べて触媒の溶解から均一化までの時間が長くなる。この事は、原理的に分子量分布が広い P3HT が生成しやすい事も示している。

本研究では、使用原料及び重合プロセスの最適化、原料混合方法の改良等を実施することで、スケールを上げた場合でも理論分子量からの乖離が小さく分子量分布が狭いポリマーの製造を達成した (表 1、図 1 参照)。重合スケール及び収率に関しては、現時点では従来法の実績に及ばず更なる改良が必要であるが、P3HT の安定生産に向けてのブレイクスルーを達成した。

表 1. 改良法と従来法との比較

Run	原料仕込み量	理論分子量	分子量 (M_w)	PDI	収量	収率
改良法	15.0 g	35,000	39,200	1.63	3.5 g	46%
従来法	25.0 g	35,000	118,000	2.44	11.5 g	90%

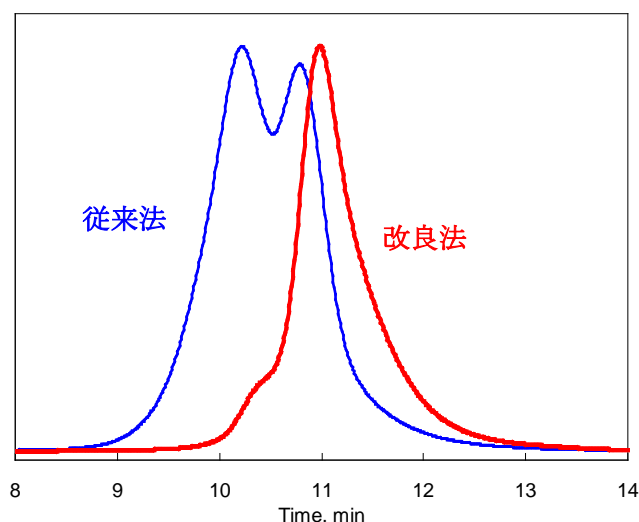


図 1. P3HT の GPC プロファイル比較.

合成装置にかかわらず、GRIM 法で重合して得られたポリマーは、ニッケル触媒やグリニヤール試薬由来の微量な金属成分を含んでいる。有機薄膜太陽電池では、光活性層に金属が含まれているとキャリアトラップとして働き、光電変換効率の低下につながるため、その除去が必要である。また、精製することにより発電に対する寄与が少ない低分子量の P3HT を効率的に除去できるため、より高性能な P3HT を得ることにもつながる。

過去の研究により、精製工程の P3HT 結晶は非常に細かく濾過時に目詰まりを起こすため、濾過性（濾過速度の速さ）が非常に悪くなることがわかっていた。濾過に必要な時間は、数グラムスケールであっても 10 数時間を要し、量産化の大きなハードルとなっていた。本研究では通常の濾過を実施する代わりに、高速遠心分離機による結晶沈降を導入した。遠心分離の条件を表 2 に示した。

表 2. 遠心分離の条件と収率

Run	回転数 (rpm)	遠心力 (g)	遠心時間	上澄みの液色	収率
1	8,000	12,090	20 min	濃褐色	50%
2	10,000	18,890	20 min	褐色透明	60%
3	10,000	18,890	60 min	薄い褐色透明	70%

結晶のほぼ全量が遠沈管の底部に沈降するため、上澄みを捨てることで容易に固液分離が可能となった（図 2 参照）。さらに、分離メカニズムの違いから P3HT の洗浄効率が向上する事も期待が出来る。通常の濾過ではその通液速度の遅さから洗浄の効果も低く、規定量の溶剤による洗浄が終了した段階でも濾液は黄色に着色している。遠心分離であれば遠沈管内に堆積した P3HT に溶剤を加えて攪拌することで洗浄効率の向上が期待できる。遠心分離が終了した後の固体を捕集するため、少量のアセトンで懸濁して濾過を実施したところ、その濾液は無色透明であり、期待通りに洗浄効果が向上していることがわかった。

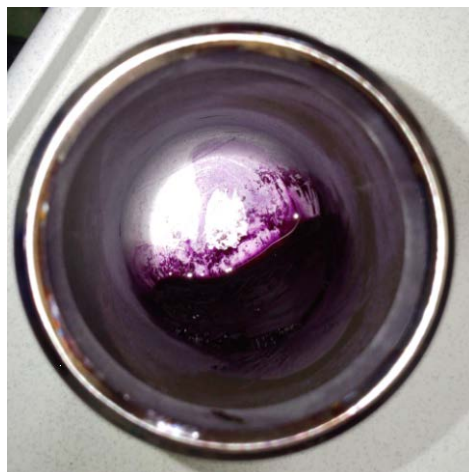


図 2. 遠沈管に沈降した P3HT.

遠心分離による微粒子の沈降度合いは、遠心力×遠心時間に比例する。Run 1 ~ 3 で遠心分離の条件を強くすることで、上澄みに残る微粒子の量が少なくなり、精製収率が向上することが確認出来た。精製収率は、精製する粗体の分子量とその分散度による影響を受けるが、Run 3 の 70% は通常の濾過法に比べても遜色のない値である。精製前と精製後の分子量及び分散度の比較を表 3 に示すが、精製効率は通常の濾過とほぼ同等であり、固液分離法の変更による精製効果への影響は無いことがわかった。

表 3. 精製の効果の確認

	分子量 M_w	PDI	外観
精製前	39,000	1.63	結晶性の粉体
精製後	37,000	1.45	パウダー状の粉体及び凝集体

2-1-2. 近赤外領域に吸収を有する高分子系 p 型有機半導体材料の開発

バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の高効率化において、高いホール移動度を有する高分子系 p 型有機半導体を選択し、その結晶化を制御することが重要である。上述のように、本研究では高分子系 p 型有機半導体である P3HT の量産化について検討した。P3HT は優れたホール移動度と結晶性を有するが、可視領域に吸収を示すため、P3HT を用いた有機薄膜太陽電池では太陽光エネルギーの約 40% しか利用できない。そこで本研究では、太陽光エネルギーの約 30% に相当する近赤外光エネルギーの有効利用を目指して、スクアリリウム色素と π 共役ユニットの共重合による近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体の開発について検討した。

スクアリリウム色素骨格とジチエノジケトピロピロール骨格との共重合による近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体 **poly-SQ-DTPP**、**poly-CNSQ-DTPP**、および **poly-CNBTSQ-DTPP** は、ジヨード置換スクアリリウムとジチエノジケトピロピロール骨格を有するボロン酸エステルとの鈴木・宮浦カップリング共重合により合成し、分子量は GPC 分析から求めた (表 4)。

表 4. 新規高分子系 p 型有機半導体の GPC による分子量分析結果

化合物	M_n	M_w	M_w/M_n
poly-SQ-DTPP	6600	149400	22.6
poly-CNSQ-DTPP	9700	31500	3.25
poly-CNBTSQ-DTPP	5100	7800	1.53

高分子系 p 型有機半導体 **poly-SQ-DTPP**、**poly-CNSQ-DTPP**、**poly-CNBTSQ-DTPP** のクロロホルム中およびスピコート薄膜の紫外可視吸収スペクトルを図 3 に示す。また、最大吸収波長 ($\lambda_{\max \text{ sol}}$)、エネルギーバンドギャップ (E_g)、モル吸光係数 (ϵ) を表 5 に示す。各高分子系 p 型有機半導体のクロロホルム中での $\lambda_{\max \text{ sol}}$ は近赤外領域に達し、1.5 eV 以下の狭い E_g を有する。さらに、スピコート薄膜では、溶液中と比較して 15–69 nm のレッドシフトが確認され、**poly-CNSQ-DTPP** では最大吸収波長が 816 nm にまで達した。

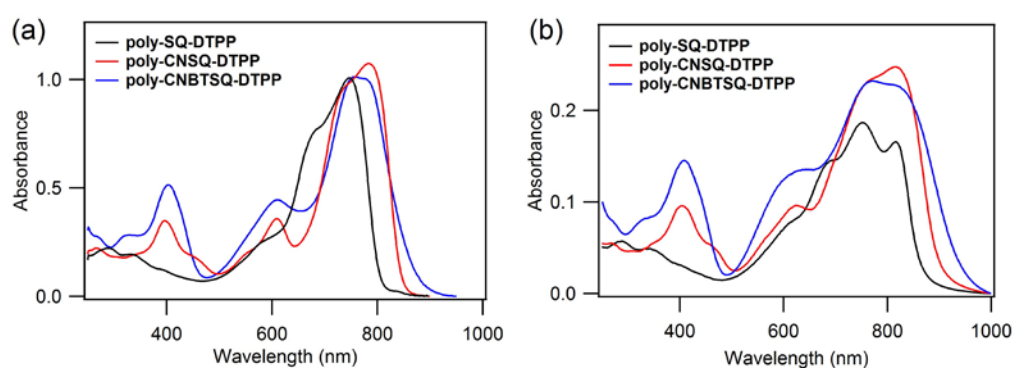


図 3. 高分子系 p 型有機半導体の紫外可視吸収スペクトル：(a) クロロホルム中でのスペクトル（モノマー単位換算濃度；10.1–11.3 μM ）、(b) スピコート薄膜のスペクトル。

表 5. 新規高分子系 p 型有機半導体の光学特性

Compd	$\lambda_{\max \text{ sol}}$ (nm)	$\lambda_{\max \text{ film}}$ (nm)	E_g (eV) ^a	ϵ^b ($10^5 \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
poly-SQ-DTPP	747, 681, 290	816, 751, 690, 337	1.46	0.99
poly-CNSQ-DTPP	783, 609, 397	816, 626, 403	1.42	0.99
poly-CNBTSQ-DTPP	756, 610, 403	771, 603, 409	1.33	0.89

^a 吸収端から求めた。 ^b $\lambda_{\max \text{ sol}}$ についてモノマー単位ユニットから換算した。

開発した高分子系 p 型有機半導体を有機薄膜太陽電池に応用するためには、電極バッファ材料や n 型有機半導体に対して、適切な最高被占軌道 (HOMO) 準位および最低空軌道 (LUMO) 準位を有する必要がある。表 6 に各高分子系 p 型有機半導体の HOMO 準位と LUMO 準位を示すが、n 型有機半導体 PC₇₁BM の HOMO・LUMO と比較した場合、LUMO は 0.32–0.48 eV 高

いレベルに、HOMOは0.70–0.93 eV高いレベルにあり、PC₇₁BMとの間でスムーズな電荷移動が起こると考えられる。正極バッファ層（PEDOT:PSS）へのホール移動と最大起電力の向上の観点からは、よりHOMOの深いpoly-CNSQ-DTPPが適していると考えられる。

以上の結果から、近赤外吸収型有機薄膜太陽電池に応用可能な高分子系p型有機半導体の開発に成功した。

表 6. 新規高分子系 p 型有機半導体の HOMO および LUMO 値

化合物	E_{HOMO} (eV) ^a	E_{LUMO} (eV) ^b
poly-SQ-DTPP	-5.18	-3.72
poly-CNSQ-DTPP	-5.30	-3.88
poly-CNBTSQ-DTPP	-5.07	-3.74

^aイオン化ポテンシャル測定による。^bHOMO 値とバンドギャップ (E_g) から算出した。

2-2. プリントセルの作製に適した光電変換層インクの開発

(ダイトーケミックス株式会社、公立大学法人大阪府立大学)

2-2-1. 光電変換層インクの調製とセル評価

2-2-1-1. 高分子系 p 型有機半導体の印刷用インクの調製

本研究では、実用的な大面積プリントセルを低コストで作製するための製造プロセスの確立を最終目標として、印刷技術による大面積化・量産化に対応した、光電変換効率向上のための高分子系 p 型有機半導体材料の開発を行っている。本項目では、2 章第 1 項で開発した可視吸収型高分子系 p 型有機半導体について、バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の印刷用光電変換層インクへの適応性について検討した。一般にポリチオフェン類は分子間相互作用が強く、高い溶解性を示す溶剤は少ない。また、オフセット印刷は一般に高粘度インクが使用されるため、P3HT インクにも一定以上の粘度が要求される。小型の試験用セル作成時に通常使用される溶剤 A を用いた場合、オフセット印刷に最低限必要な粘度を得るためには超高分子量 (M_w 20 万程度) の P3HT を 10 g/L 以上で溶解させるという高濃度条件が必要である。超高分子量の P3HT は合成が困難で量産化時に歩留まりの低下を招く恐れがあり、またその溶解性の低さからインクの保管中に P3HT が再析出しやすい欠点も存在した。そこで、一般に高粘度溶液を得やすい溶剤 B を主溶剤に選択し、インクの調製を試みた。表 7 より、分子量約 7 万程度の一般的な P3HT を用いた溶剤 B インクは、分子量約 19 万の超高分子量 P3HT を用いた溶剤 A インクの粘度を上回る事がわかった。

表 7. P3HT インク粘度の濃度依存性

インク濃度 M_w (PDI)	2 g/L	5 g/L	10 g/L	30 g/L	溶剤
	68,600 (2.25)	4.0 cP	6.1 cP	7.2 cP	
189,000 (2.66)	1.5 cP	2.9 cP	5.3 cP	-	溶剤 A

溶剤 B を用いたインクにて印刷テストを実施したところ、溶剤 A を用いたインクに比べて印刷面への親和性が低下している事が示された。そこで、溶剤 A と溶剤 B の混合インクを使用したところ、印刷適性の改善が見られた。混合溶剤インクを用いた場合も、溶剤 B のみを使用したインクと同等の粘度を保持している事がわかった (表 8)。

表 8. 混合インクサンプルの基本物性

M_w	PDI	濃度	粘度
126,000	1.89	30 g/L	20 cP

2-2-1-2. 可視吸収型高分子系 p 型有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

本項目では、開発した可視吸収型高分子系 p 型有機半導体のプリンタブルセルへの適応性を評価するために、P3HT を用いて実際に試験セルを作製し、セル特性を評価した。光電変換層部材として、P3HT は分子量を制御したものを用い、n 型フラーレン誘導体には PC₇₁BM を用いた。作製したセルは良好な形状因子 (フィルファクター $ff = 0.56$) を与え、セルの光電変換効率は 3.1% に達した。

2-2-1-3. 近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体を用いた有機薄膜太陽電池の作製と特性評価

本項目では、2 章第 1 項で開発した近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体 poly-CNSQ-DTPP を用い、光電変換層インクの調製と、近赤外領域で光電変換能を示すセルの作製について検討した。ここでは、n 型有機半導体として PC₇₁BM を用いた。まず、poly-CNSQ-DTPP について、溶剤 A をインク溶剤に用いて 10 g/L 以上の濃度で光電変換層インクを調製できることを確認した。ナノ凝集構造形成を促進する 1,8-ジヨードオクタン (DIO) を光電変換層インクに添加してセルを作製したところ、光電変換効率が 0.45% (形状因子 $ff = 0.32$) まで改善された。次に、光電変換層のナノ凝集構造形成のさらなる改善を目指し、光電変換層を作製時の溶媒アニーリングを試みた。3% DIO を添加した溶剤 A をインク溶剤に用いて光電変換層を成膜し、さらに同じインク溶剤で溶媒アニーリング処理して作製したセルについて、光電変換能を調べた。

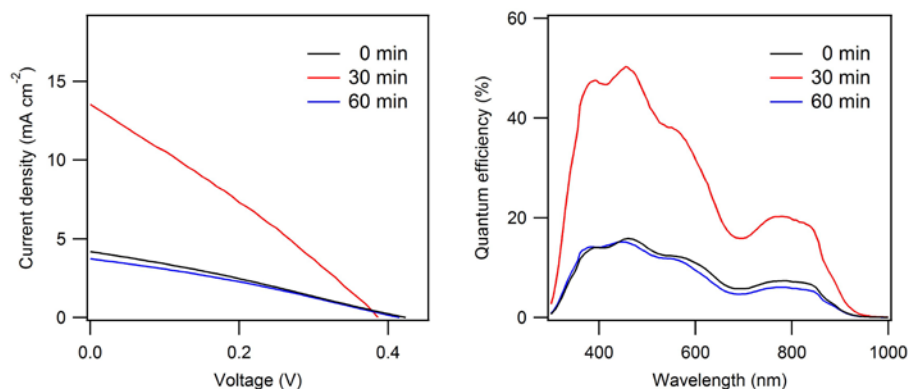


図 4. 溶媒アニーリング (0、30、60 分間) を施して作製した poly-CNSQ-DTPP-PC₇₁BM 系バルクヘテロ接合型セルの電圧-電流密度曲線 (a) と IPCE スペクトル (b)。

作製したセルの電圧－電流密度曲線を図 4(a)に、IPCE スペクトルを図 4(b)にそれぞれ示し、セル特性を表 9 にまとめた。溶媒アニーリングを 30 分間施した場合、 J_{sc} が飛躍的に向上することで光電変換効率は 1.5%まで向上し、溶媒アニーリングを施さない場合と比べて著しいセル特性の改善が得られた。

表 9. 溶媒アニーリングを施して作製した poly-CNSQ-DTPP-PC₇₁BM 系バルクヘテロ接合型セルの特性

溶媒アニーリング 時間 (分)	V_{oc}^a (V)	J_{sc}^b (mA cm ⁻²)	形状因子 ff	光電変換効率 (%)
0	0.31	4.61	0.32	0.45
30	0.39	13.5	0.28	1.48
60	0.42	3.73	0.30	0.46

^a 開放端電圧. ^b 短絡電流密度.

2-3. 微細三次元配線印刷を利用した低抵抗透明電極の作製基盤技術開発

(鷹羽産業株式会社、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所)

2-3-1. 印刷用銀ナノおよび ITO ナノ粒子ペーストの調製

有機薄膜太陽電池では、一方の電極が光捕集のために光透過性を有する必要があるが、酸化インジウムスズ（以下、ITO）に代表される透明電極は金属酸化物であり、金属導体に比べて大きな電気抵抗を有する。そのため、透明電極部分での電気エネルギーのロスを抑えることは、太陽電池の光電変換効率の向上を実現する上で急務の課題である。よって、現行の光透過率を維持しつつ、低抵抗を示す新規な透明電極の開発が不可欠である。本研究開発では、金属ナノ粒子ペーストを用いた微細三次元配線印刷を駆使して、ITO 電極内に銀線を埋め込んだ、光透過性に優れた低抵抗電極の作製を目指す。そのためには、銀ナノ粒子および ITO ナノ粒子ペーストの印刷用途に向けた物性の評価を、オフセット印刷にて使用するブランケットロール（特殊ゴム材料から成形されたロール）に対する銀ナノおよび ITO ナノ粒子ペーストの転移性、転写性および印刷再現性を観察する必要がある。銀ナノおよび ITO 粒子ペーストそれぞれ約 20 種類とブランケットとの適性を検証した。当印刷工法に対し、現時点にて適正と思われる材料をそれぞれ 5 種類程度まで絞り込むことができた。さらに、オフセット印刷に最適なペーストを探ることができれば、印刷により低抵抗な透明電極を作製できる可能性がある。

2-3-2. 微細三次元配線印刷による低抵抗透明電極の作製

調製した印刷用銀ナノ粒子ペーストを用いて、オフセット印刷技術により、補助電極として銀線を印刷することを検討した。ペーストを基準とし、溶剤の種類やブランケットとの組み合わせを変えながら、印刷再現性を検証した結果、高さは約 20 nm の銀線を印刷することができた。光透過性を妨げないため、更なる極細線（線幅 3 μm 以下）パターンの金型（版）の開発も試みる。これらの検証を当印刷工法にて継続し、量産化への最適化を図る。

2-3-3. リフトオフ法による金配線の ITO 電極中への埋め込み

有機薄膜太陽電池の陽極に使われる ITO 電極の抵抗値は高く、有機薄膜太陽電池において大面積化を困難とする要因の一つとして挙げられる。そこで、本研究では、低抵抗透明電極の作製のため、半導体プロセスの一手法であるリフトオフ法を用いて、ITO 電極中への金配線の埋め込みを行った。作製プロセスの中で、ITO 膜のエッチング処理について、主に検討した。エッチング方法としてウェットおよびドライエッチングの両方を試みた。ウェットおよびドライエッチングを行い作製したそれぞれの電極の抵抗率と表面観察の結果から、低抵抗な電極を作製するためにはドライエッチングが効果的であることがわかった。ドライエッチング方法を精査することで、ITO 電極の表面抵抗を約 10 Ω/sq から約 2 Ω/sq へと 80%程度下げることが成功した。さらに、金の埋め込み量が増えるような配線パターンに変更することで、目標値である 1 Ω/sq の表面抵抗率の透明電極を作製できると考えられる。

2-4. セル作製における印刷プロセスの最適化

(鷹羽産業株式会社、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所)

2-4-1. 成膜均質化技術の開発

有機薄膜太陽電池を作製するために、ITO 膜などの透明導電膜表面へ PEDOT:PSS などバッファ層および P3HT などの光電変換層を平滑に積層する必要がある。印刷工法にて積層することにより従来工法の蒸着やスピコート法などと比較し、生産速度および材料消費量の軽減が向上できる。印刷技術によりセルを作製する、つまり、積層構造を作製するためには、印刷条件を確立する必要がある。そのため、ITO 膜上への PEDOT:PSS 膜と P3HT 膜の作製をオフセット印刷により実際に行った。とくに、ブランケットのパターン、印刷速度および希釈方法を調整することで、それぞれの材料をムラなく印刷することに成功した。

2-4-2. セル実装技術の開発

印刷技術によってセルを作製するためには、基板となる被印刷材料と印刷材料とのぬれ性を考慮する必要がある。本研究では、PEDOT:PSS 膜に対する P3HT 溶液のぬれ性について検討した。オフセット印刷を行うにあたり、印刷に使う溶液の粘度が大きいことが望まれる。そのため、P3HT を溶かす溶剤として、少量で溶かすことができ、その結果として粘度を向上できる溶剤 B を用いた。しかしながら、溶剤 B を P3HT の溶媒として用いた場合、PEDOT:PSS 膜上に P3HT 膜を成膜することができなかった。そこで、ぬれ性を向上できる溶剤として、溶剤 B と構造的に類似している溶剤 A を使った溶液、溶剤 B の溶液、溶剤 B と溶剤 A の混合溶液の接触角を測定し、ぬれ性の知見を得ることにした。測定の結果、溶剤 B の溶液は、溶剤 A を含んでいる溶液に比べ、PEDOT:PSS 膜に対し、ぬれにくいことが認められた。以上の結果を基に、ぬれ性および粘度が大きい P3HT 溶液（溶剤 B と溶剤 A の混合液）を用い、オフセット印刷法により PEDOT:PSS 膜上に P3HT 膜の作製を検討した。検討の結果、ぬれ性を向上させることで、オフセット印刷できることがわかった。

2-5. プリントブルセルの大面积化・量産化の基盤技術開発

(鷹羽産業株式会社、公立大学法人大阪府立大学、地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所)

2-5-1. プリントブルセルの大面积化基盤技術の開発

有機薄膜太陽電池の実用化に向けてセルの大面积化技術の開発が望まれている。大面积化において低抵抗透明電極の重要性を示すために、任意の大きさのセルを作製し、大きさの違いによる電池性能の違いについて検証した。具体的に、任意の大きさの有機薄膜太陽電池（陽極、平坦化・ホール輸送層、光電変換層、および陰極にそれぞれ市販の ITO 電極、PEDOT:PSS、P3HT:PCBM、および Al を用いた積層構造）を作製し、電池の性能を評価した。その結果、セルの大面积化に従い、性能が低下することがわかった。そこで、大面积化による性能低下を防ぐため、市販の ITO 電極に比べ、低抵抗な透明電極である金埋め込み ITO 電極（2-3-3 参照）を陽極に用いた。金埋め込み ITO 電極を用いた有機薄膜太陽電池の作製を試みたが、作製することはできなかった。これは、平坦化・ホール輸送層および光電変換層が成膜できていないことが原因と考えられる。そのため、成膜できない原因である金配線パターンのぬれ性、および凸凹を改善するため、MoO₃などの無機系の平坦化・ホール輸送層を作製する。これにより金埋め込み ITO 電極を用いた有機薄膜太陽電池を作製、それから作製した電池の性能を評価し、金埋め込み ITO 電極がセルの大面积化において与える効果について検証する。

2-5-2. プリントブルセルの量産化基盤技術の開発

印刷工法によるセルの量産化を考えると、各消耗品の寿命が長いことが必須である。そこで、オフセット印刷装置の構成要素において重要な部分である金型（版）について、摩耗による寿命（耐察性）を検証した。実際には、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）や硬化クロムメッキで表面処理を施した金型の耐察性を検証した。検証の結果、DLC でコーティングするよりも、硬化クロムでコーティングする方が、耐察性があることがわかった。とくに、硬化クロムでコーティングすることにより、15 万回まで印刷することが可能となり、量産化における金型のコーティング処理として有望であることが認められた。

第3章 全体総括

1. 研究開発の成果

本事業の研究開発では、プリンタブル有機薄膜太陽電池（プリンタブルセル）の性能向上、集積化、および量産化に資する部材開発および技術開発として、高分子系 p 型有機半導体の合成基盤技術開発、低抵抗透明電極作製の基盤技術開発、印刷によるセル作製の基盤技術開発、およびプリンタブルセルの大面积化・量産化の基盤技術開発を中心に、実用化を意識したステージで共同開発を実施した。具体的な成果を以下に記す。

1-1) 高分子系有機半導体材料の合成基盤技術開発

本プロジェクトでは、比較的構造が単純で、低コスト供給の可能性のある可視光吸収型高分子系 p 型有機半導体 P3HT の量産化について検討した。P3HT の重合工程の最適化を実施し、非常にロット間の再現性が高く分散度の小さいポリマーを得られる方法を確立した。収率面で改良の余地はあるが、安定した P3HT の供給について大筋で目処が立った。また、量産化の障害であった精製工程の生産性の低さを、高速遠心分離機の導入によって解決した。

プリンタブルセルに応用可能な近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体として、スクアリウム骨格とジチエノジケトピロロピロール骨格からなる新規共重合体の合成に成功した。開発した高分子系 p 型有機半導体は近赤外領域に強い吸収帯を有し（1.5 eV 以下の低バンドギャップ）、n 型有機半導体（PC₇₁BM）との間での電荷分離に適切な HOMO・LUMO 準位を有することから、近赤外吸収型有機薄膜太陽電池用 p 型有機半導体として期待できる。

1-2) プリントブルセルの作製に適した光電変換層インクの開発

プリンタブルセル用高分子系 p 型有機半導体の開発では、インク溶剤への溶解性や光電変換層インク物性の最適化が必要である。開発初期段階では、P3HT が一般的なインク溶剤（溶剤 A）に十分溶解（10 g/L 以上）することを確認し、印刷用 P3HT インクの開発に成功したが、オフセット印刷の性能向上には粘度の向上が必要となった。そこで、溶剤 A を溶剤 B に変更し、大幅な粘度の増大と保管安定性の向上を実現した。溶剤 B によるインクは印刷面との親和性が低いが、溶剤 A と溶剤 B の混合溶媒を使用することで親和性の改善に成功し、オフセット印刷用光電変換層インクの最適化への指針を得た。一方で、P3HT を用いたセルの光電変換効率は 3.1%にとどまり、目標とする 7%には達しなかった。

また、開発した近赤外吸収型高分子系 p 型有機半導体を用いて光電変換層インクを調製したところ、当該材料を 10 g/L 以上の濃度で溶剤 A に溶解させることができ、プリンタブルセルに応用可能であることが示された。当該材料を用いたセルでは、光電変換効率は最高で 1.5%であり、最終目標値（3.0%）の 50%にとどまった。セル作製条件（溶剤への DIO の添加や溶媒アニーリングの実施）が光電変換特性に大きく影響することを考慮すると、光電変換効率の改善も可能と考えられる。

1-3) 微細三次元配線印刷を利用した低抵抗透明電極の作製基盤技術開発

有機薄膜太陽電池の陽極に使われる市販の ITO 電極の抵抗値は高く、有機薄膜太陽電池の大面积化を困難にする要因の一つである。本研究では、低抵抗透明電極作製の基盤技術開発

について検討した。まず、銀ナノ粒子ペーストとブランケットとの適性を検証し、微細三次元配線印刷を利用して、補助電極として銀線の印刷を検討した。印刷再現性を検証した結果、高さ約 20 nm の銀線を印刷することができ、目標数値（高さ 30 nm）にほぼ近い数値を達成した。また、半導体プロセスの一手法であるリフトオフ法を用いて、ITO 電極中への金配線の埋め込みを行った。電極作製方法を精査し、市販の ITO 電極の表面抵抗を約 10 Ω /sq から約 2 Ω /sq へと 80%程度下げることができた。今後、金の埋め込み量が増えるような配線パターンによって、目標値である 1 Ω /sq の表面抵抗率の透明電極を作製できると考えられる。

1-4) セル作製における印刷プロセスの最適化

プリンタブルセルを作製には、ITO 膜などの透明導電膜表面へ PEDOT:PSS（正極バッファ層）と光電変換層（高分子系 p 型有機半導体とフラーレン系 n 型有機半導体）を平滑に積層する必要があるが、印刷工法にて積層することで従来工法（スピコート法など）に比べて、生産性の促進と材料消費量の軽減が可能となる。そこで印刷技術で薄膜積層構造を作製するための印刷条件の確立を目的として、ITO 膜上への PEDOT:PSS 膜と P3HT 膜の積層をオフセット印刷で行った。ブランケットのパターン、印刷速度や希釈方法を調整することで、それぞれの材料を印刷によって成膜できることを確認した。

また、印刷技術でセルを作製するためには、基板となる被印刷材料と印刷材料とのぬれ性を考慮する必要がある。本研究では、PEDOT:PSS 膜に対する P3HT インクのぬれ性について検討した。高粘度化が可能な溶剤 B を用いて調製した P3HT インクの場合、PEDOT:PSS 膜上に P3HT 膜を成膜することができなかった。接触角測定の結果から、成膜性の不良の原因は印刷面とインクとのぬれ性の悪さにあることを明らかにした。結果的に、溶剤 A と溶剤 B の混合溶剤を用いて P3HT インクを調製し、ぬれ性の向上を確認した。この混合溶剤系 P3HT インクを用い、PEDOT:PSS 膜上への P3HT 膜のオフセット印刷を行い、効率良く積層膜を作製することがわかった。しかしながら、平均表面粗さ 1%以下の平滑性を実現するには、さらなる積層膜の成膜性の向上が必要であり、今後、技術目標の早期達成に向けてインク溶剤およびインク物性の最適化を検討する必要がある。

1-5) セル作製における印刷プロセスの最適化

プリンタブルセルの実用化に向けたセルの面積化技術の開発に関して、低抵抗透明電極の重要性を示すために、市販の ITO 透明電極および開発した金埋め込み低抵抗 ITO 透明電極を用いて任意の大きさのセルを作製し、セルサイズがセル性能に及ぼす影響について検証を試みた。市販の ITO 透明電極を用いたセル性能を評価したところ、セルの面積化に従って性能が低下した。面積化による性能低下を防ぐため、開発した金埋め込み低抵抗 ITO 透明電極を陽極に用いたが、セルを作製することはできなかった。これは、正極バッファ層および光電変換層が均質に成膜できていないことが原因であると考えられる。今後、成膜できない原因である金配線パターンのぬれ性および凸凹を改善するため、無機系の正極バッファ層を作製する。これにより、金埋め込み ITO 透明電極を用いたセルを作製するとともに電池の性能を評価し、当該透明電極がセルの面積化において与える効果を検証する。

また、オフセット印刷装置の構成要素において重要な部分である金型（版）について、量

産工程を意識した摩耗による寿命（耐擦性）を検証した。検証の結果、金型のコーティング処理によって耐擦性に優れることがわかり、15万回まで印刷可能であることがわかった。よって、印刷インク物性や印刷条件の最適化が達成されれば、オフセット印刷装置の量産に向けた耐久性は保証されるものと考えられる。

2. 今後の課題、事業化展開

高分子系 p 型有機半導体 P3HT については量産化の目途が立ち、効率的な材料生産・供給が可能となった。量産化の確立の結果、印刷用光電変換層インクの物性検証が容易になり、研究機関同士の技術協力も相まって、材料の構造・物性の最適化へと結びつけた。今後は、印刷技術への適応性を考慮しながら、より高い光電変換効率を実現できる高分子系 p 型有機半導体の開発と量産化へと展開する。近赤外吸収型半導体については、光電変換効率の目標値を達成できなかったが、基礎的材料特性は期待できるため、分子設計を修正しながらより優れた材料の創出を目指す。透明電極基板の作製に関しては、リフトオフ法による金配線埋め込み ITO 電極の作製によって優れた表面抵抗値を実現した。今後は、本技術を知財化し、印刷技術も適用しながら低抵抗透明電極の低コスト生産技術の確立を目指す。セル作製における印刷基盤技術の高度化に関しては、薄膜積層構造を実現するためには、印刷用ペースト・インクの物性を詳細に検討する必要性が確認された。今後、インク物性とブランケットとの適応性を見極め、各層間のぬれ性を検証することで、印刷安定性を確立する。

事業展開に関しては、ダイトーケミックス株式会社は材料メーカーであり、鷹羽産業株式会社は装置メーカーであるため、単独で有機太陽電池事業を展開することは難しい。また、有機太陽電池の市場が立ち上がっていないことも、本コンソーシアムの総合的技術の事業展開を阻害している。しかしながら、個別の開発技術についてはニーズがあり、事業化の機会は生まれつつある。それゆえ、本研究開発の成果である新規高分子系 p 型有機半導体材料、透明電極、印刷装置をそれぞれ、デバイス事業が展開できる企業に対して積極的に紹介・販売し、材料開発と太陽電池生産技術をパッケージとした有機太陽電池事業をできるだけ早期に本格的な事業化へと繋げたい。

3. 最後に

本プロジェクトでは、ダイトーケミックス株式会社と公立大学法人大阪府立大学が有機薄膜太陽電池用高分子系 p 型有機半導体の開発を担当し、鷹羽産業株式会社と地方独立行政法人大阪府立産業技術総合研究所が印刷技術を駆使した透明電極材料作製ならびにセル作製基盤技術開発を担当した。各研究機関が役割分担を明確しつつ、コンソーシアム内での開発品の提供を円滑にし、協力して共同研究を進めることで、効率的に研究成果を得ることができた。管理法人の大阪府立大学のマネジメントも的確であり、年度毎に 5 回開催（平成 23 年度は 4 回）した研究開発調整委員会も活発に議論した。アドバイザーからの情報提供や提言を参考にしながら研究開発に必要な情報を共有できたことは、アイデア創出に有効であった。今後、補完研究を通してさらなるプリンタブルセルに関する基盤技術の高度化を図り、課題を克服するとともに、事業化を目指した製品・技術の紹介を展開する。

付録

専門用語の解説

有機薄膜太陽電池

有機太陽電池の一種で、p型有機半導体とn型有機半導体の積層によって構成され、p-n接合界面での光起電力を利用する。古くは真空蒸着プロセスによって作製されるp-n接合型およびp-i-n接合型セルが代表的であったが、近年、溶液塗布技術によって作製可能な高分子系バルクヘテロ接合型セルが専ら研究されている。バルクヘテロ接合型セルは一般的に、透明電極（正極）／バッファ層／光電変換層／金属電極（負極）から構成される。透明電極にはITOなどの金属酸化物が用いられる。バッファ層は、p型有機半導体から正極へのホールの移動を円滑にする働きがある。光電変換層は高分子系p型有機半導体とフラーレン誘導体（PCBMなど）との混合薄膜である。負極材料には通常、アルミニウムなどが用いられる。

有機半導体

半導体特性を示す有機物のことで、有機EL、有機トランジスタや有機太陽電池など、有機材料を用いたエレクトロニクス分野へ応用されている。正孔に対して移動度が高いものをp型有機半導体、電子に対して移動度が高いものをn型有機半導体とそれぞれ呼ぶ。低分子量のものから高分子化合物まで、さまざまな有機半導体が報告されている。

溶液塗布技術

有機電子デバイスの大型化・低コスト化に必須の素子作製技術であり、インクジェット法、スピコート法、ダイコート法、キャピラリーコート法など、様々な方法がある。今日では、膜厚100 nm以下の有機薄膜を数%の表面粗さで塗布することが可能であり、大面積有機薄膜太陽電池を作製するのに最も適した方式である。また、有機材料の利用率はほぼ100%で、真空蒸着方式によるデバイス作製を圧倒する。

微細三次元配線印刷

平成19年度戦略的基盤技術高度化支援事業「微細三次元配線を用いたマイクロデバイスの製造・実装技術の開発」において、鷹羽産業株式会社・株式会社ナノクリエート・兵庫県立大学のコンソーシアムによって開発された立体的配線印刷方法。現在、有機太陽電池の作製に応用されている。

機能性色素

写真、コピー、印刷、光通信媒体、光記録媒体などを始めとして、種々の情報メディアおよび医薬品分野に大量かつ広範囲に利用されている色素である。従って、機能性色素の存在なくしては今日の情報化社会は語るができない。