

Organic solar cell on a 3D-curved surface fabricated by controlling the electrostatic forces using electrospray deposition (ESD)

精密制御した静電スプレーによる曲面有機太陽電池の作製

Harumi HAYAKAWA Hideaki TAKAKU Hirokazu TANAKA Katsunori SHIMOMURA
 早川 晴美 *1 高久 英明 *1 田中 浩和 *1,2 下村 克則 *2
 Tetsuya AOYAMA Norihiko KAMATA Yusuke TAJIMA
 青山 哲也 *1 鎌田 憲彦 *3 田島 右副 *1

Abstract

Solution-processed bilayer organic solar cells with Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene)-2-carboxylate-2,6-diyl] (PCE-10) as p-type material and [6,6]-phenyl C71-butyric acid methyl ester (PC₇₀BM) as n-type material have been fabricated by spin-coating and electrospray deposition (ESD) techniques. In this ESD process, common organic solvents can be used in fabrication of each layer. At the present time, using both techniques the best efficiency of *ca.* 3.2 % has been achieved under AM 1.5G illumination (100 mW/cm²).

Keywords: Electrospray Deposition, Solution Process, Bilayer Organic Solar Cell, Curved Surface Coating
キーワード: 静電スプレー, 溶液プロセス, 積層型有機太陽電池, 曲面塗布

1. はじめに

資源・エネルギー問題や環境汚染を解決する手段として有機材料のみで活性層が形成される有機薄膜太陽電池が注目されてきた。半透明性や軽量性を活かしてカーポートやビルの窓に貼り付けるフィルム型太陽電池等に使われている。無機材料系の太陽電池に比べて変換効率や耐久性が低く、本格的な産業用には多くの課題が残る。特に有機薄膜太陽電池に不可欠な高性能な有機半導体材料は製造が難しく高価なため、コスト削減のために比較的安価な有機半導体材料で高性能・高耐久性を実現する技術が求められている。

有機薄膜太陽電池の基本構造は、p型半導体材料とn型半導体材料で構成された活性層をカソードとアノードの間に成膜し、この活性層に光が照射されると、p/n界面に移動した励起子が電荷分離して正孔と電子を生じ、それぞれの半導体が電荷を電極へ運ぶ。したがって、p型材料とn型材料には適切なレドックス特性とともに優れたキャリア移動特性が求められる。現在、実用化を目指して研究が進められている有機薄膜太陽電池は、ドナー及びアクセプター材料の自発的なモルフォロジー形成によって界面ナノ構造を構築するバルクヘテロ接合型 (BHJ) が主流である⁽¹⁾。活性層の構成材料やセル構造の改良によって光電変換効率や耐久性が改善されている例が多数報告されている⁽²⁾。BHJは活性層を塗布プロセスによって形成できるため、大面積化や大量生産が容易である一方、活性層中のp型およびn型半導体材料が適切に相分離して半導体性を発現しな

*1 理化学研究所 光電子デバイス工学研究チーム
 (〒351-0198 和光市広沢 2-1)

✉e-mail: tajima@riken.jp

*2 ㈱コアコンセプト・テクノロジー

*3 埼玉大学大学院理工学研究科教授

(原稿受付: 2016年12月26日, 受理日: 2017年2月15日)

なければならない。これを塗布プロセスで実現するためには、有機溶媒に対して十分な溶解性と成膜時の分子配向性（結晶性）を両立した有機半導体を用いなければならず、有機薄膜太陽電池の製造に占める材料コストの高騰を招いている。溶解性の低い材料や希薄溶液から薄膜を形成する手法として静電噴霧堆積（ESD）法が知られている⁽³⁾。ESDはノズルと対極の導電性基板との間に高電圧を印加し、帯電した内部の液体をクーロン力によって噴霧し、対極基板上に堆積膜を形成することができる（Fig.1）。溶液状に調整できるほとんどの材料に適応可能で、常温・常圧下で成膜できるため、成膜面積の制限がなく、曲面など平坦でない基板上にも成膜できる。さらに、溶液プロセスでありながら、積層膜の形成も容易なため、真空蒸着に代わる次世代の積層型有機エレクトロニクス製造技術として期待されている⁽⁴⁾。

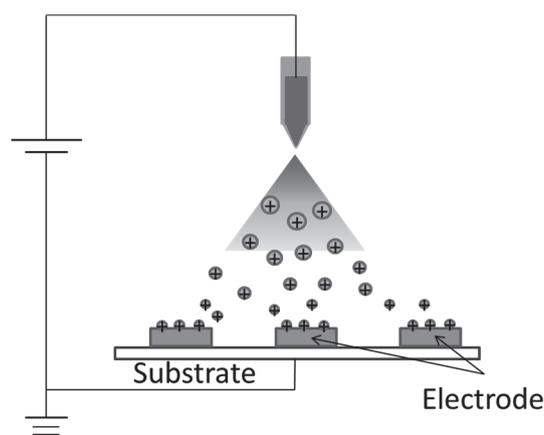


Fig. 1 Electro spray Deposition (ESD) method

本研究では、p型半導体のPCE-10とn型半導体のPC₇₀BMを使用し(Fig.2) p/n積層型有機薄膜太陽電池(1)とバルクヘテロ型有機薄膜太陽電池(2)を作製(Fig.3)し、光電変換特性を測定した。このとき活性層の成膜はスピコート法およびESD法で行い、成膜方法の違いによる膜表面の違いを調査した。また立体物に対するESD塗布時の電気力線傾向を把握し、曲面のESD塗布条件をシミュレーションで求めた。実際に三次元曲面であるドーム型のデバイス作製を行い、平面および、ドーム型基板に積層型有機薄膜太陽電池を作製した。形状の違うデバイスで、日射角度が変化した時の発電効率を調査した結果を報告する。

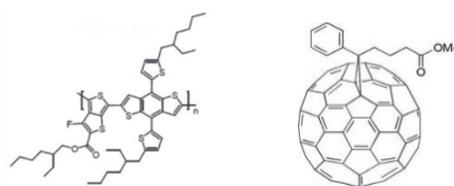


Fig. 2 Chemical structure formula of PCE-10 and PC₇₀BM

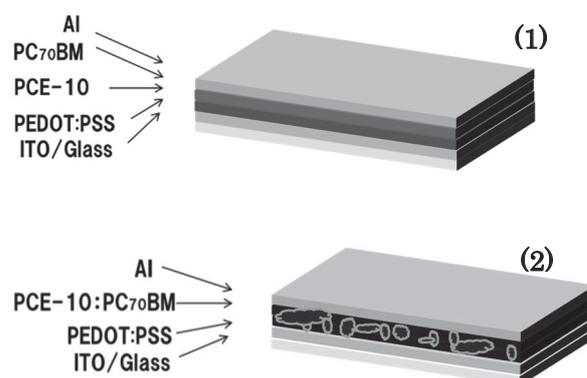


Fig. 3 Schematic structures of p-n organic solar cell with PCE-10 and PC₇₀BM⁽⁹⁾ (1)p-n bilayer(2) p-n BHJ

2. 実験方法

2.1. 活性層の溶液調製 積層型スピコート用溶液

スピコート法の成膜で用いた活性層溶液は以下のように調製した。p型材料については室温下大気中で混合溶媒σジクロロベンゼン:クロロベンゼン(=3:1)に溶かして10 mg/mLになるよう調製した。n型材料はジクロロメタンに上記の混合溶媒を1 vol%加えた溶媒にPC₇₀BMを10 mg/mLになるよう調製した。

積層型ESD用溶液

ESD法で用いる溶液は、あらかじめσジクロロベンゼン:クロロベンゼン(=3:1)の混合溶媒に、アセトニトリルを10 vol%, クロロホルムを10 vol%添加し、p型材料を3 mg/mLになるよう調製した。また、n型材料はジクロロメタンに、前述の混合溶媒を10 vol%, アセトニトリルを10 vol%添加し、PC₇₀BMを3 mg/mLになるよう調製した。

バルクヘテロ型スピコート用溶液

p:n=1:1.5でσジクロロベンゼン:クロロベンゼン(=1:1)の混合溶媒に、ジヨードオクタン(DIO)3 vol%を加えて、25 mg/mLになるよう調製した。

バルクヘテロ型 ESD 用溶液

p:n=1:1.5 で σ -ジクロロベンゼン:クロロベンゼン (=1:1) の混合溶媒に DIO 3 vol% とアセトニトリル 10 vol% を加えて、5 mg/mL になるよう調製した。ESD 溶液のアセトニトリル添加は誘電率を高めるための調整で用いた。

2.2. 活性層の成膜

超音波/UV 洗浄した Indium tin oxide (ITO) 基板に PEDOT:PSS をスピコート塗布し、真空オープン中で 130°C、10 分乾燥した。その上に下記に示した条件でスピコート法または ESD 法によって、p 型材料および n 型材料を成膜した。

積層型スピコート成膜

2.1 で調製した積層型スピコート用 p 型溶液を、酸素濃度が 1ppm 以下のグローブボックス内にて、スピコートで 1000 rpm で塗布し、真空オープン中で 100°C、30 分乾燥した。n 型溶液についても同様に、p 型薄膜の上に 1000 rpm で塗布した後、真空オープン中で 100°C、30 分乾燥した。

積層型 ESD 成膜

2.1 で調製した積層型 ESD 用 p 型溶液を吐出量 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ のシリンジポンプで先端内径 50 μm のガラス製ノズルに送液して、ノズル-基板間距離: 60 mm、印加電圧: 4.5 kV、ノズル移動速度: 1 mm/s で ESD 成膜を行った。n 型溶液は吐出量 25 $\mu\text{L}/\text{min}$ のシリンジポンプでノズルに送液しながら、ノズル-基板間距離: 27 mm、印加電圧: 4.5 kV、ノズル移動速度: 2.5 mm/sec で ESD 成膜を行った。いずれも成膜部分以外にはガラスエポキシ樹脂製の絶縁体マスクで覆い、パターン成膜を行った。尚、ESD は大気下で成膜していること、絶縁体マスクを併用した ESD 法は一定面積あたりの成膜に必要な溶液量が 20 分の 1 程度と少なく、スピコート法に比べて薄膜製造時のコストを大幅に削減できるなどのメリットがある。

バルクヘテロ型スピコート成膜

2.1 で調製したバルクヘテロ型スピコート用溶液をグローブボックス内でスピコート法 1000 rpm で塗布した。表面乾燥後、DIO を除去するためメタノールを滴下し 1000 rpm/30s で回転させた後、真空乾燥を 60 分行った。

バルクヘテロ型 ESD 成膜

2.1 で調製したバルクヘテロ型 ESD 用溶液を吐出量 8

$\mu\text{L}/\text{min}$ のシリンジポンプで先端内径 50 μm のガラス製ノズルに送液して、ノズル-基板間距離: 60 mm、印加電圧: 4.5 kV、ノズル移動速度: 1 mm/sec で ESD 成膜を行った。グローブボックス内で表面乾燥後、DIO を除去するためメタノールを滴下し 1000 rpm/30s で回転させた後、真空乾燥を 60 分行った。

2.3. SEM および AFM の膜観察

スピコート法と ESD 法で作製した活性層は、段差計 (P-10, KLA-Tencor)、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日立製 S-4800)、原子間力顕微鏡 (AFM, SII 製 nanocute) を用いて観察した。断面 SEM 像 (Fig.4) から、おおむね平滑な活性層が形成されていることがわかる。各活性層の膜厚 (nm) は、以下の通りである。(膜厚は PEDOT:PSS=30 nm を除いた値で示す) (a)p/n 積層スピコート法は 125 nm, (b)p/n 積層 ESD 法は 133 nm, (c)p:n BH スピコート法は 118 nm, (d)p:n BH ESD 法は 140 nm であった。

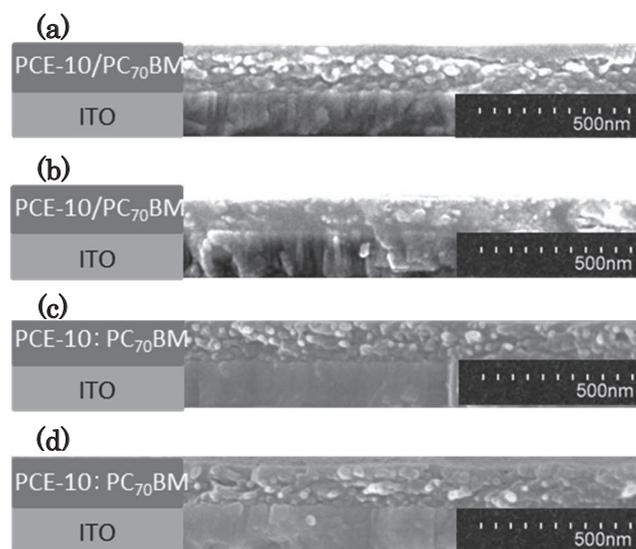


Fig. 4 Cross section SEM images of PCE-10/PC₇₀BM bilayer and BHJ fabricated by spin-coat and ESD method (a) p/n Bilayer (spin-coating), (b) p/n Bilayer (ESD), (c) p:n BHJ (spin-coating), (d) p:n BHJ (ESD)

次にスピコート法と ESD 法で作製した活性層の、p 型単膜と p/n 積層膜および p:n-BHJ 膜を AFM で観察した。それぞれの表面粗さ (RMS) を Fig.5 に示す。尚、表面の形状を強調するため、高さ方向を拡大している。RMS は (a) p 型スピコート膜は 5.5 nm, (b) n 型

スピコート膜は 5.0 nm で平坦性は同等であった。一方、(c) p 型 ESD は 8.8 nm, n 型 ESD 後の(d)は 9.2 nm でスピコートに比べ粗くなった。ESD 法は液滴または粒子の堆積で膜を形成するため、(d)は特に表面粗さが大きくなる傾向が示された。また、BHJ 膜は(e) p:n-スピコートで 5.0 nm の比較的平坦な膜が得られ、(f) p:n- ESD は 20.7 nm となっていた。

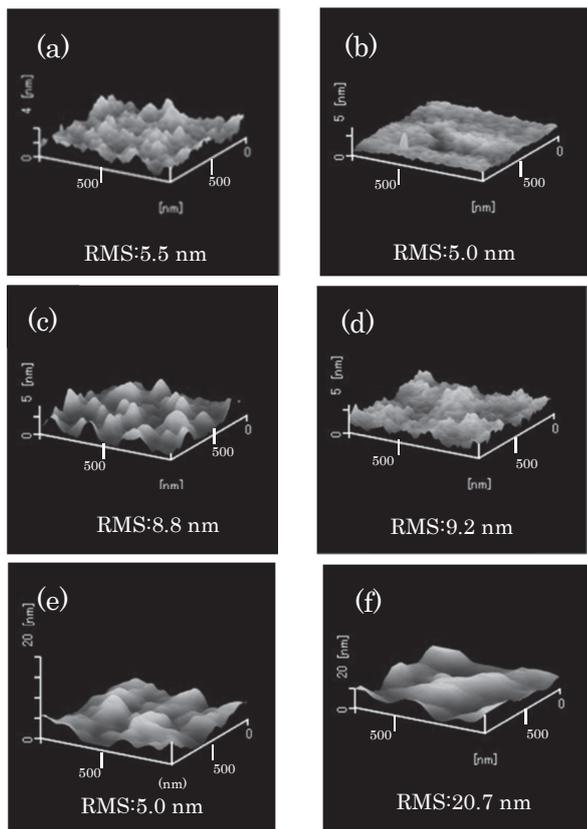


Fig. 5 Dynamic force-mode AFM images and RMS of each p-layer and p/n bilayer and BHJ (a) p-layer (spin-coating), (b) p/n-bilayer (spin-coating), (c) p-layer (ESD), (d) p/n-bilayer (ESD), (e) BHJ (spin-coating), (f) BHJ (ESD)

2.4. 光電変換特性

スピコート法と ESD 法で膜厚をほぼ同等に作製した積層膜と BHJ 膜に、真空蒸着により Al 電極を形成し、素子 (電極面積: 2.5 mm×2.5 mm) を作製した。この素子にソースメーターを接続し、電流 - 電圧特性 (IV) の測定を行った。光照射にはソーラーシミュレーター (YSS - E40, 山下電装) を使い、光強度は AM1.5 で 100 mW/cm² に調整した。Table 1 に短絡電流密度 (Jsc), 開放電圧 (Voc), フィルファクター (FF), 光電変換効率 (η) の各平均値を示す。積層型素子の IV 曲線を Fig.6 に、BHJ 型素子の

IV 曲線を Fig.7 に示す。ESD 法で作製した素子の光電変換特性は、積層型で 3.2%, BHJ 型で 5.4%の光電変換効率だった。スピコート素子とほぼ同等の効率を得られ、ESD 法は大気下の作業でありながら、スピコート法に匹敵する成膜方法であることが示された。積層型 ESD 素子では、Jsc は上昇し、FF は低下がみられた。これは、ESD の堆積型成膜が、p-n 界面を増大させる一方で、Al 電極との界面では多少不利に作用しているためと思われる。溶液組成や成膜条件を変更、あるいは何らかの平坦化処理により改善できれば、さらに ESD 素子の特性は向上すると考えている。

Table 1 Photovoltaic performance for each OPV cell fabricated by bilayer-ESD and spin-coating methods

Cell Type	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
p/n-ESD	10.8 ± 0.2	0.58 ± 0.01	51.2 ± 0.2	3.2 ± 0.1
p/n-Spin	9.6 ± 0.7	0.58 ± 0.01	57.3 ± 0.1	3.2 ± 0.3
p:n-ESD	12.8 ± 0.2	0.74 ± 0.01	57.5 ± 1.1	5.4 ± 0.1
p:n-Spin	14.1 ± 0.2	0.74 ± 0.01	61.0 ± 1.2	6.3 ± 0.3

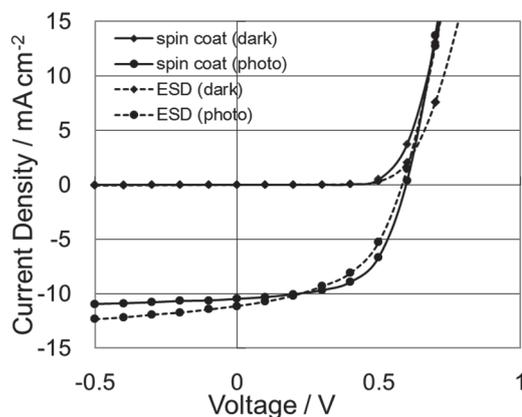


Fig. 6 I - V characteristic curves for PCE-10/PC₇₀BM bilayer solar cells in the dark and under illumination (100 mW/cm², AM 1.5) ⁽⁹⁾

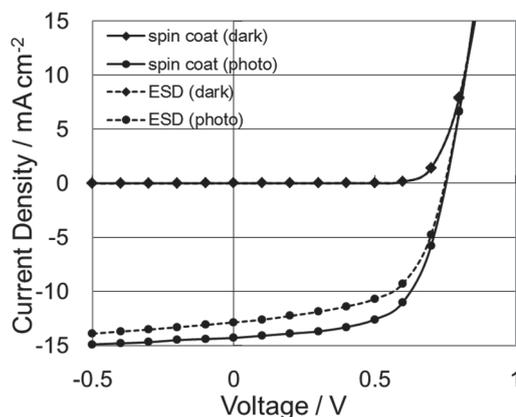


Fig. 7 I - V characteristic curves for PCE-10:PC₇₀BM BHJ solar cells in the dark and under illumination (100

mW/cm², AM 1.5)

3. 曲面形状の特徴と塗布シミュレーション

3.1. 曲面形状の特徴と受光可能な光パワー

三次元曲面とは「平面を変形させることによって成立させることのできない曲面（非可展面）」を意味しており、平板型やフィルム型の太陽電池からは製造できない形状である。立体形状の半導体素子に要求されるナノメートル・オーダーの薄膜作製は極めて難しい。我々は、ESD法によるスプレー塗布の特徴を活かし、塗布条件を整えれば、三次元曲面基板へのデバイス作製が可能になると考える。さらに、立体型太陽電池の最適な形状を選択し、平面基板より優位な太陽電池を作製したいと考えた。

まず、形状の異なる立体の受光可能な光パワーを次の計算で求めた。Fig. 8 に示すように、面積 S の平面型太陽電池の法線ベクトルを \vec{N} 、太陽光線の方向を \vec{V} とすると、この太陽電池が受光可能な光パワーは $\langle -\vec{V} \cdot \vec{N} \rangle S$ に比例する。

(a) の意味は、 a が正であれば a 、負であれば 0 であるとする。曲面上の太陽電池において点 P の周りの微小領域を ds_p として法線ベクトルを \vec{N}_p とすると、この太陽電池の受光光パワーは、 $\int_s \langle -\vec{V} \cdot \vec{N}_p \rangle ds$ に比例する。この積分の計算は、曲面を微小な三角形に分解して、次の式で計算した。

太陽を向く微小三角形を $T_i (i=1, \dots, n)$ とし、その法線ベクトルを N_i 、面積を ΔS_i とし、 $\sum_{i=1}^n -\vec{V} \cdot N_i \cdot \Delta S_i$ を計算した。また、半径と高さが 100 cm で、底面が円を持つ円柱についても、上述の計算方法で求め、照射角度と受光光パワーの関係を求めた。比較グラフを Fig. 9 に示す。単体の比較では、円柱が最も太陽光を受光しやすい形状といえた。しかし、円柱は複数を密に設置した場合、隣り合う影で平面に近い状態になる。雪や木の葉などの環境によるダメージを受けやすい点でも不利といえる。一方、半球型はそのような環境のダメージを受け難い形状と考えられる。

三次元曲面の太陽電池が半球型である場合、Fig. 10 に示すような全日射角度に対し、入射角度と光照射強度は 90 度で 50% を示している。一方、平面は、 90 度では 0% を示し、半球型は光照射強度が平面型よりも増加しているため、太陽光発電量の増加が見込まれると予測される。これらのことから、曲面有機薄膜太陽電池の形状は、半球型が適していると考えた。

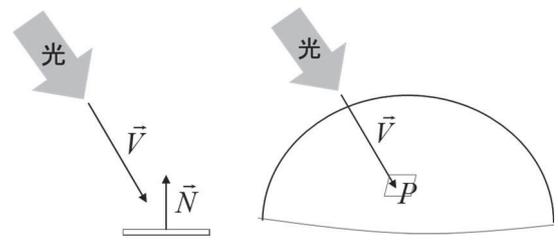


Fig. 8 Calculation using normal vectors

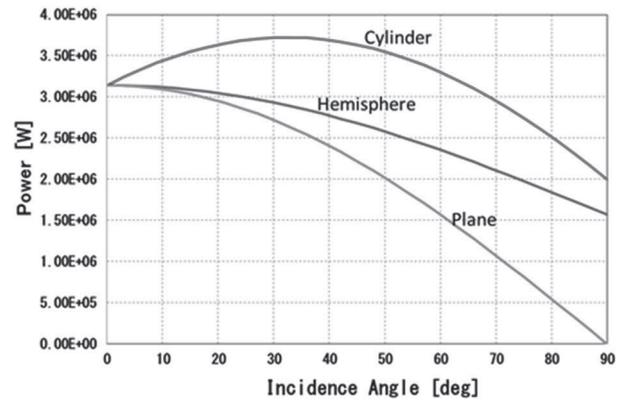


Fig. 9 Light power received as a function of incidence angle (Radius : 100 cm, Incident light intensity : 100 W/cm²)

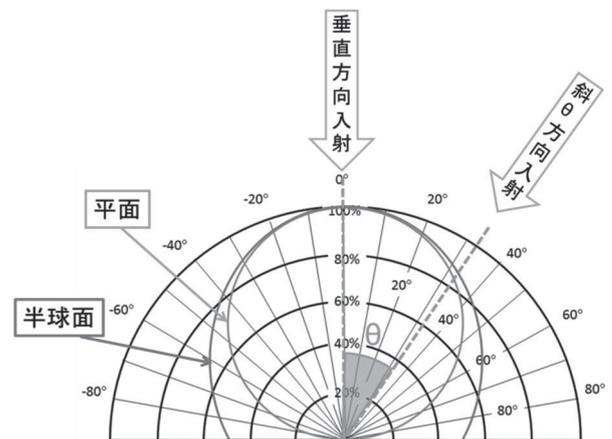


Fig. 10 Received light power for flat and hemispherical surfaces

3.2. 塗布条件のシミュレーション

我々の ESD 法で塗布するための溶液の調整方法は、主に塗布材料に対する溶解性、誘電率、蒸気圧を考慮し溶媒組成を決定する。まず平面基板に対し、ESD 法で希望の膜質と膜厚を均一に成膜するために、各々の塗布材料が安定してスプレーできる印加電圧と吐出量を決め、液滴着弾時

の乾燥状態をノズル-基板間距離で制御し、スプレー幅を考慮してY軸移動ピッチを決定するなどの基本的な噴霧条件を求めた (Fig.11). 立体物に塗布するには、さらにノズル高さとX方向の移動、電気力線の影響を考慮する必要がある. 立体物とスプレーの基板間距離が一定でなくなると、スプレーに乱れが生じて側面の液だれの原因になるなど、均一な膜質に成膜できない. そこで、半球の形状に合わせて電束密度が一定になるノズル位置と電気力線の分布を求めた. また今回の成膜には、立体物に対して乾燥工程が容易な積層型を選択し、ESD用に調整したp型溶液と、n型溶液の基本的な噴霧条件を基に Fig.12 に示すような電気力線分布を求めた. p型溶液の電気力線分布は (a)h=60 / X=0, (b)h=70 / X=10, (c)h=75 / X=15, (d)h=85 / X=25 の位置で図ように示され、n型溶液の電気力線分布は (e)h=27 / X=0, (f)h=40 / X=13, (g)h=53 / X=20, (h)h=66 / X=26 のようにそれぞれ示された. このシミュレーション結果に基づいた軌道にノズル位置を設定し、底面から側面にかけて噴霧した結果、均一なスプレー塗布を確認することができた (Fig.13). 次に、実際に半球型基板の内側へ成膜し、Al電極を真空蒸着、パリレンで封止し、p/n積層型の曲面デバイスを完成させた. ドーム型素子は屋外の太陽光で30分以上プロペラ駆動テストを行い、安定した発電を確認した (Fig.14).

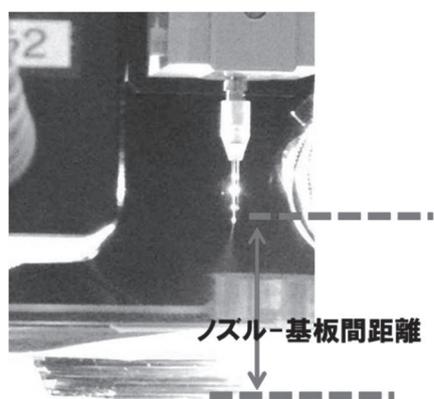


Fig.11 Spray coating of organic semiconductor solution on the flat plate of the substrate with the ESD apparatus⁽⁹⁾

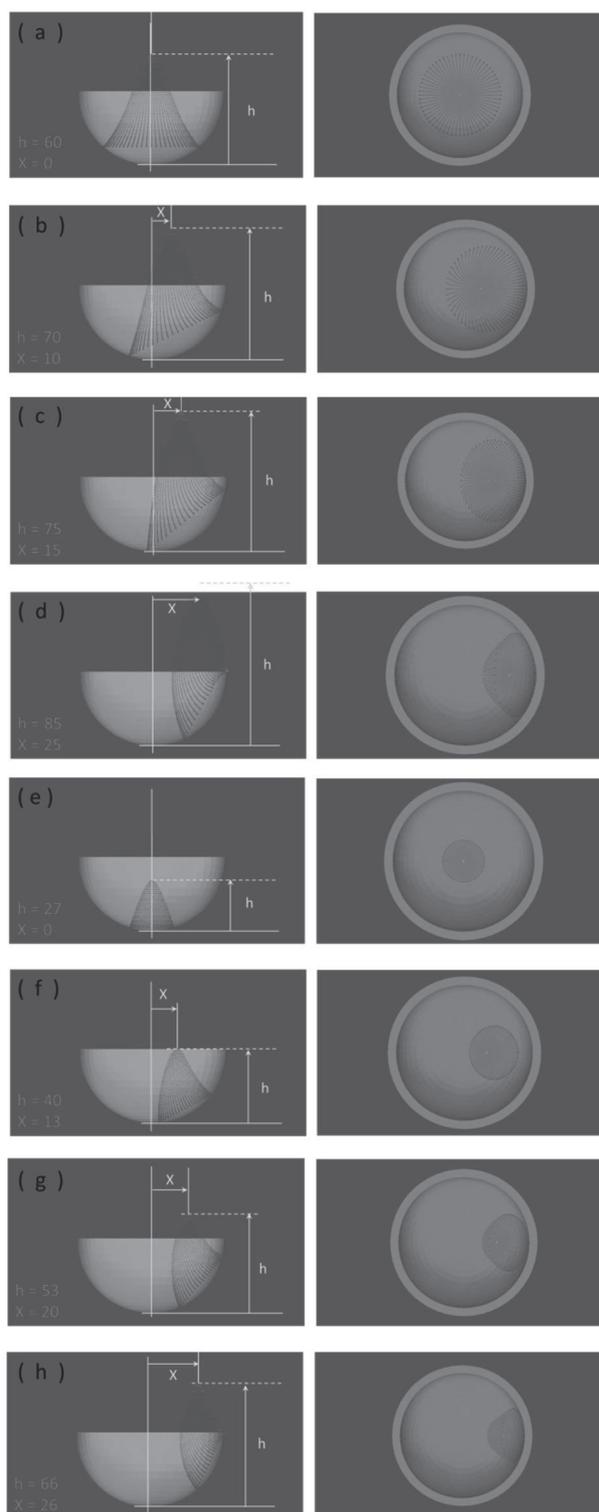


Fig. 12 Simulation based lines of electric force between the nozzle tip and the dome-shaped surface

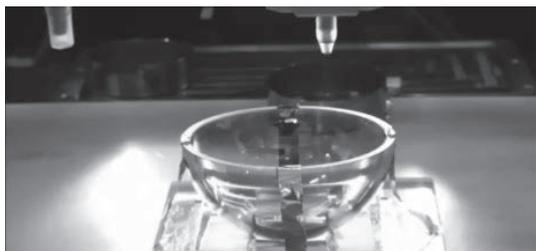


Fig.13 Spray coating of organic semiconductor solution on the concave side of the dome-shaped substrate with the ESD apparatus⁽⁹⁾



Fig. 14 Operating test of propeller under natural sunlight

4. 平面と曲面デバイスの特性比較

平板 (50mm 角) とドーム型 (直径 50mm) の ITO 基板に、前項の手法でデバイスを完成させた(Fig.15)。このとき、平面とドーム型の成膜時の溶液総吐出量が同量であり、ほぼ同等の膜厚で成膜されていると推測している。ドーム型は、凹面をデバイス化しているため、受光部はガラス面となる。ドーム型の頂点と平面の高さは同じになるよう調整し、疑似太陽光 (AM1.5, 100 mW/cm²) の照射下でそれぞれの光電変換特性を測定した。このとき、Fig.16 に示すような可動式の支持台を用いて、初めに照射角度を徐々に増やして測定し、90度で折り返して繰り返し測定した。ドーム型と平板の発電効率比を Fig.17 に示す。平面型は入射角度 60 度以降急激に発電量が低下し、入射角度 80 度でほとんど発電しなくなった。一方、ドーム型は、緩やかに低下したものの、入射角度 90 度でも発電し続け、Fig.8 で示した受光光パワーに応じて、高度の低い太陽光に対しても発電が見込めることを確認した。

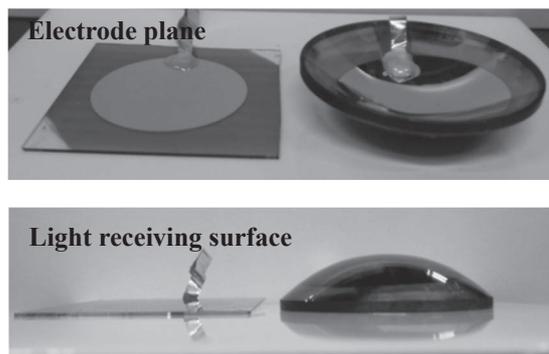


Fig. 15 Flat plate OPV (left) and dome shaped OPV (right)
(10)

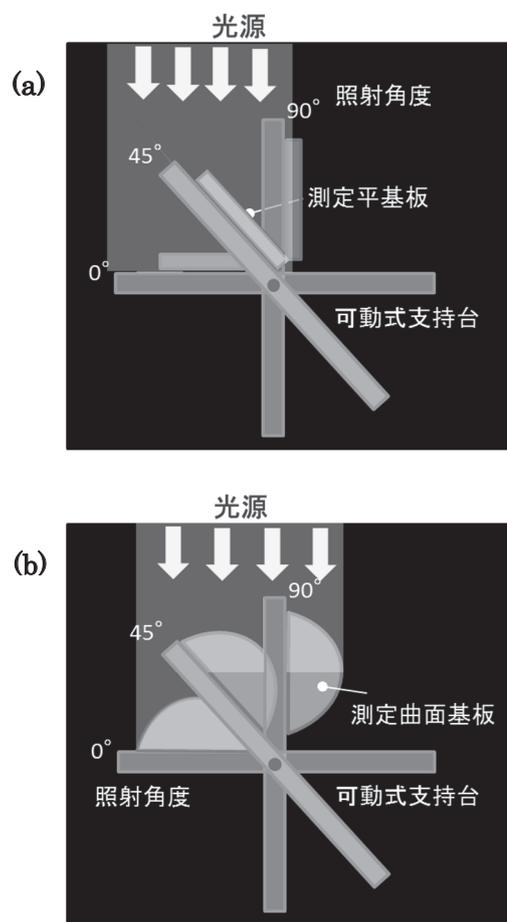


Fig. 16 Irradiation measurement setup using a jig for (a) flat plate and (b) dome-shaped OPVs

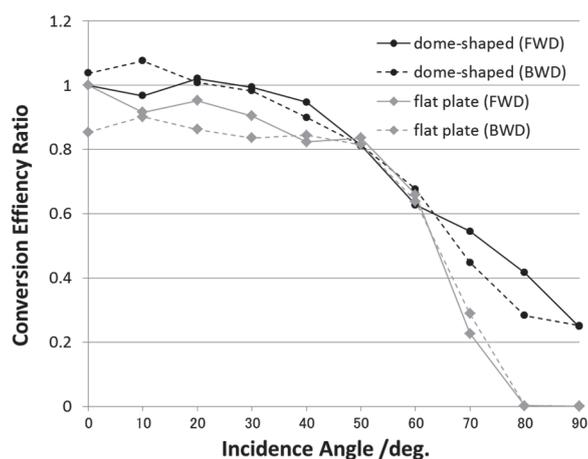


Fig. 17 Comparison of the conversion efficiency for the dome-shaped and the flat plate OPV for various incidence angles⁽¹⁰⁾

5. まとめ

本研究では、ESD 法およびスピコート法を用いて PCE-10 と PC₇₀BM を積層した p-n 積層型有機薄膜太陽電池および p:n バルクヘテロ型有機薄膜太陽電池を作製し、成膜方法による光電変換効率について検討した。その結果、大気下で作製した ESD 素子の光電変換特性は、積層型 3.2%、BHJ 型 5.2% で、スピコート法とほぼ同等の光電変換効率を得られた。大気下作業の ESD 成膜が、スピコート法に匹敵する成膜方法であることが示された。

さらに、ESD 法のスプレー塗布の特徴を活かし立体物のデバイス化を試みた。ESD 法の基本的な噴霧実験を基に、形状に合わせて電束密度が一定になるノズル位置をシミュレーションで求め、ドーム型基板の凹面に成膜をした。平板型とドーム型の形状の異なるデバイスで、入射角度を変化させて光電変換特性を測定した。ドーム型の発電効率は平面型よりも増加し、特に照射角度 60 度から低い高度に対しても発電し続け、半球型が平面型に比べ優位であることが示された。

現在、建築・住宅分野では、ZEB（ゼロ・エネルギー・ビル）／ZEH（ゼロ・エネルギー・ハウス）で徹底的な省エネルギーが推進され、さらに屋根や外壁に設置される BIPV（Building Integrated Photovoltaics／建材一体型太陽光発電）の開発を推進している。今後の太陽電池開発は、従来の資源・エネルギー問題の解決や、製造コストの削減に加え、太陽光発電が建物と一体化することによって創出される機能性や価値が求められている。今回作製したドーム型有機薄膜太陽電池は、ドームの内側（凹面）をデバイス化しているため、受光部はガラス面になっており封止も容易である。狭い間隔で複数設置した場合でも日光を遮りがたく、影や雪、木の葉、強風などの環境によるダメージも受けがたい形状といえる。さらに、高度の低い光に対して発電が見込めるため、朝晩だけでなく、季節を通してより安定した太陽光発電が可能であることなど、形状による機能性を備えている。今後、ESD 法により任意な形状の有機薄膜太陽電池の製造が可能になれば、BIPV 建材を目指すひとつとして様々な応用が期待できるであろう。

ム型有機薄膜太陽電池は、ドームの内側（凹面）をデバイス化しているため、受光部はガラス面になっており封止も容易である。狭い間隔で複数設置した場合でも日光を遮りがたく、影や雪、木の葉、強風などの環境によるダメージも受けがたい形状といえる。さらに、高度の低い光に対して発電が見込めるため、朝晩だけでなく、季節を通してより安定した太陽光発電が可能であることなど、形状による機能性を備えている。今後、ESD 法により任意な形状の有機薄膜太陽電池の製造が可能になれば、BIPV 建材を目指すひとつとして様々な応用が期待できるであろう。

6. 謝辞

本研究は理化学研究所光電子デバイス工学研究チームと新世代塗布型電子デバイス技術研究組合の協力により実施された。また本研究の一部は埼玉県先端産業プロジェクトの委託研究として行ったものである。関係の皆様へ感謝の意を表す。

7. 参考文献

- (1) J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 270, 1789 (1995).
- (2) 福地, 福島, 森川, 木本, 田島, 土門, *太陽エネルギー*, 38(6), 53-58 (2012). など
- (3) J.S. Kim, W.S. Chung, K. Kim, D. Y. Kim, K.J. Paeng, S. M. Jo, S. Y. Jang, *Adv. Funct. Mater.*, 20(20), 3538 (2010).
- (4) T. Fukuda, T. Takagi, T. Asano, Z. Honda, N. Kamata, K. Ueno, H. Shirai, J. Ju, Y. Yamagata, Y. Tajima, *Phys. Status Solidi RRL*, 5(7), 229 (2011).
- (5) T. Y. Chu, S. Alem, P. G. Verly, S. Wakim, J. Lu, Y. Tao, S. Beaupré, M. Leclerc, F. Bélanger, D. Désilets, S. Rodman, D. Waller, R. Gaudiana, *Appl. Phys. Lett.* 95, 063304 (2009)
- (6) K. Takeshi, K. Takagi, T. Fukuda, T. Chihara, Y. Tajima, *J. Surf. Eng. Mat. Adv. Technol.*, 3, 84 (2013).
- (7) 高久, 早川, 青山, 松鷹, 田島, *太陽エネルギー*, 97-98 (2013).
- (8) 早川, 高久, 青山, 木本, 鎌田, 田島, *太陽エネルギー*, 311-314 (2015).
- (9) Y. Tajima, H. Takaku, H. Hayakawa, S. Okamoto, T. Aoyama, S. Matsusita *J. photopolym. Sci. Technol.* 29, 2, (2016).
- (10) 早川, 高久, 青山, 田中, 下村, 鎌田, 田島, *太陽エネルギー*, 329-332 (2016).