

溶媒雰囲気制御その場観察による有機薄膜太陽電池の研究

吉田 郵司

産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター

有機薄膜太陽電池の性能を決定する重要な要素は、材料の電子構造によって決定される物性と、薄膜内部に相分離と結晶化によって形成されたバルクヘテロ接合構造の二つがある。しかしながらバルクヘテロ接合構造は形成過程が明らかになっておらず、組成、有機溶媒および乾燥速度を変えてノウハウ的に最適化を行っているのが現状である。従って、材料の種類が変わればその度毎に最適化を行う必要がある。そこで本研究では、高分子とフラーレン誘導体の混合溶液からバルクヘテロ接合構造形成までをその場観察し、有機溶媒雰囲気を経精密に制御することで乾燥速度を変化させて、膜構造形成の素過程を明らかにした。

本実験では、独自に開発した乾燥速度制御用の専用チャンバー（チャンバー内部で塗布から乾燥まで一貫して行う）を使用した¹⁾。観察する試料は p 型半導体（P3HT）と n 型半導体（PCBM）の混合溶液である。P3HT と PCBM の組成比が 10 : 7、溶液濃度が 1wt% のクロロホルム溶液を標準とした。製膜方法は、ガラス基板上に滴下した混合溶液をチャンバー内に取り付けたテフロン・ブレードにて塗布し液膜を形成する。その塗布液膜は、乾燥後に 100nm 程度の固体薄膜になる様に濃度を調整してある。乾燥速度制御は、チャンバーに滞留する有機溶媒の蒸気と乾燥室素を混合する事で行っている。X 線散乱測定は、BL19B2 の HUBER 社製多軸ゴニオメーターの上に専用チャンバーを設置して行う。同ゴニオメーター上に検出器として高速 2 次元 X 線検出器 PILATUS を設置して、微小角入射広角 X 線散乱法 (GIWAXS) による測定を行う。測定条件は使用波長が、 $\lambda = 1.0 (\text{\AA})$ 、入射角度 $\omega = 0.14 (\text{deg})$ 、測定範囲は 2θ および 2θ を $5.0 \sim 25.0 (\text{deg})$ 程度を予定している（広範囲測定が可能な PILATUS 300K にて対応）。また同時に可視-紫外光吸収測定を行い GIWAXS との同期を取っている。

図 1 は、GIWAXS の out of plane 方向の時間変化をグラフ化したものである。ここでは、乾燥雰囲気下で速乾させたもの（従来の製膜条件）と、溶媒雰囲気下で乾燥速度を遅らせたものの二種類を示す。従来の製膜条件では 150sec 程度で変化が終了するのに対して、溶媒雰囲気下では 300sec 以上かかっており、乾燥速度の制御に成功している。また乾燥速度を遅らせることで、従来の観測されていた P3HT の (100) 面にあたる $2\theta = 2.6^\circ$ のピークが消失し、PCBM に起因する $2\theta = 2.4^\circ$ 、 4.9° が発生することが分かった。これは液膜の状態を長く保つことによって PCBM の結晶化が促進される一方で、P3HT の結晶化が PCBM に阻害されていると考えられる。更に図 2 より、可視-紫外光吸収スペクトルの変化は従来の乾燥条件で 4sec 程度、乾燥速度を遅らせた条件で 100sec 程度と、結晶化が始まる前に完了している。これは結晶化が見られない時間領域において P3HT 分子の凝集や平面化が起きていることが明らかになった。

今後は、粘弾性測定を組み込んだ実験系を導入や、微小角入射小角 X 線散乱 (GISAXS)

で測定される P3HT の凝集サイズ等を比較検討することで素過程をさらに詳しく解明する予定である。

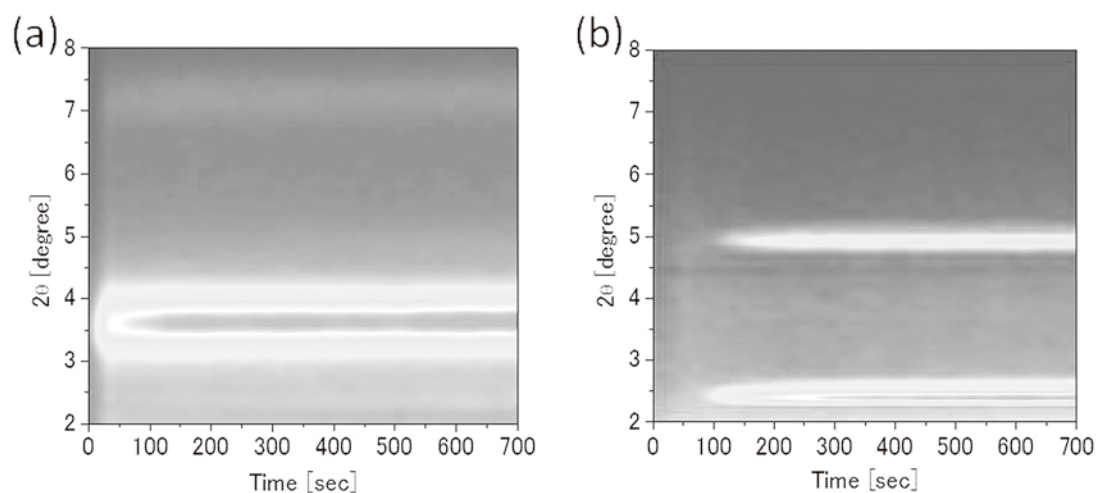


図1. GIWAXSのout of planeの時間変化の様子
(a)従来の乾燥条件 (b)溶媒雰囲気中で乾燥速度を遅らせた条件

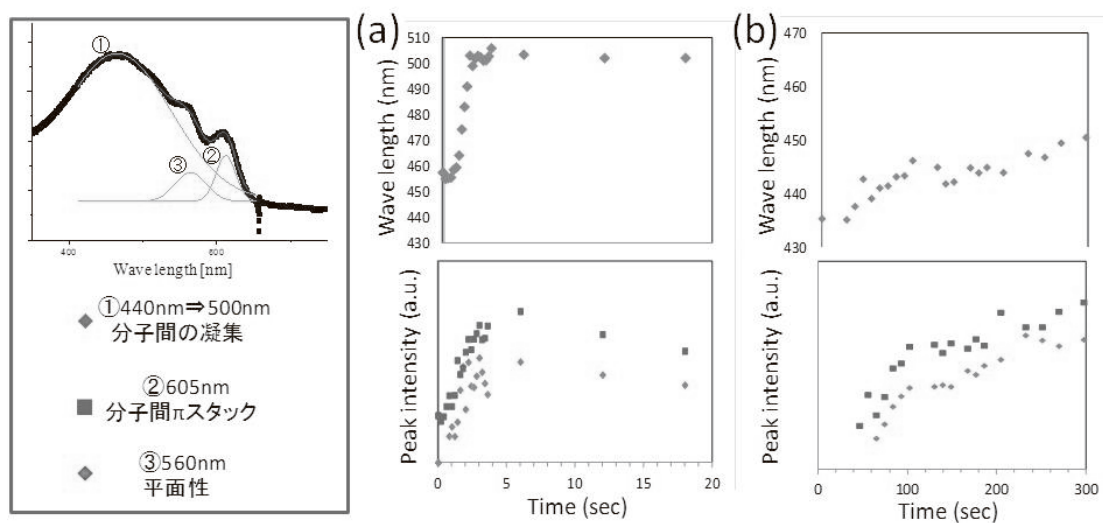


図2. 可視-紫外光吸収スペクトルの時間変化の様子
(a)従来の乾燥条件 (b)溶媒雰囲気中で乾燥速度を遅らせた条件

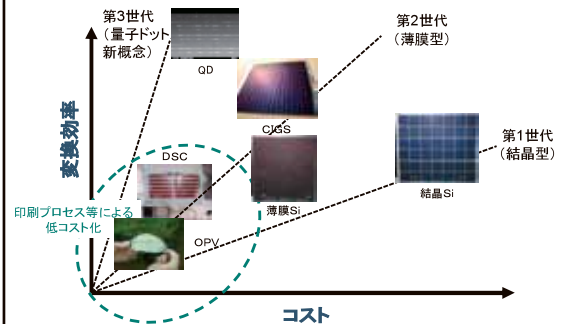
参考文献

- 1) K. Sasaki, T. Yamanari, N. Ohashi, H. Ogo, Y. Yoshida, Y. Ueda, Applied Physics Express, 6(2013)041601.

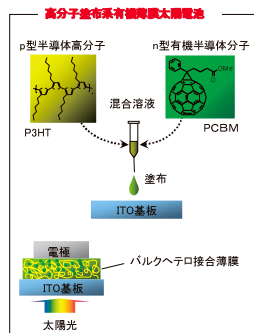
溶媒雰囲気制御その場観察による 有機薄膜太陽電池の研究

産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター
先端産業プロセス・低コスト化チーム
吉田 郵司

太陽電池の開発戦略：高効率・低コスト化



有機薄膜太陽電池の材料・作製方法



セル構造の制御は限定的
低コスト化に期待

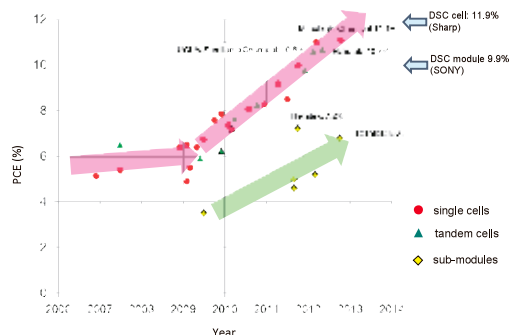


ロールツーロール製膜のイメージ (KonarkaのHPより)

太陽電池の進歩



有機薄膜太陽電池の変換効率



モジュールの開発状況

