

有機系太陽電池研究のための塗布プロセスのその場観察

In situ Observation of Solution Process for Research on Organic Photovoltaics

産総研太陽光 °吉田 郵司, 宮寺 哲彦, 近松 真之

RCPV AIST, °Yuji Yoshida, Tetsuhiko Miyadera, Masayuki Chikamatsu

E-mail: yuji.yoshida@aist.go.jp

本シンポジウムで取り上げている「その場観察: *In situ* observation」であるが、所謂、動的計測と言われている技術領域に分類されるものである。その動的計測技術は現在、「*In situ*」から「*Operando*」に主軸が移っており、材料状態の計測からデバイス動作中の計測のニーズが高まっている。「*In situ*」計測技術は、歴史的には主に固体触媒表面での反応解析や、半導体結晶表面の成長観察を目的として積極的に導入されたものである。当該分野では、有機薄膜の成長素過程の研究に用いられおり、これまでに多くの研究成果を生み出してきた。講演者も、初期の研究として「*In situ*」の薄膜 X 線回折の研究に取り組んできたが、例えば九州大学松重研において開発されたエネルギー分散型全反射 X 線回折により真空製膜中の有機薄膜 (n-アルカン、フタロシアニン) を¹⁾、また産総研八瀬 G で光電子材料であるフラーレンの成膜過程を観察してきた²⁾。薄膜が成長するに伴い分子配向の変化が生じることを確認したものの、当時は基礎研究に特化したため出口が不明確であり単発の研究に終わった。その後、偏光 EL 素子の研究の中で薄膜構造評価として斜入射 X 線回折 (GID または GIWAXS) を用いて、ポリフルオレン配向膜の熱処理効果を明らかにした³⁾。また、本研究の進展において、SPRING-8 等の放射光施設でのユーザー拡大が大きく貢献していることは言うまでもない。

塗布印刷可能な太陽電池として期待される有機薄膜太陽電池の研究に取り組む中で、バルクヘテロ接合構造という分子混合状態の制御が重要な研究テーマに直面した。特に、溶媒によって太陽電池性能が著しく異なっており、更に同じ装置を使っても製膜時の歩留まりが悪くなるという結果も散見された。溶媒との相互作用が構造形成に影響を与えていることは間違いないが、具体的な要因が不明のままノウハウとして o-ジクロロベンゼン (o-DCB) を溶媒として選択していた。一般的に用いられている有機溶媒、クロロホルムおよび o-DCB の比較において、沸点、即ち乾燥速度の違いが構造を決めていると考え、飽和蒸気を利用して乾燥速度そのものを制御することを試みた。即ち、クロロホルムを o-DCB 並みにゆっくり乾燥させれば、太陽電池の性能を向上させることが可能かどうか検証した⁴⁾。結果として、速乾では P3HT の結晶が成長して PCBM の結晶化が阻害され、ゆっくり乾燥させた場合は PCBM の結晶化が促進されるが粒径が大きくなった。従って、最適なバルクヘテロ接合を得るには、乾燥速度の制御により P3HT と PCBM の結晶粒を同等のサイズで成長させ、良好なネットワーク構造を形成する必要がある。最近では、界面では分子レベルで相互浸透させることも重要と言われており、更に複雑になっているものの基本的な描像は変わらないと考えている。この様に、乾燥速度が結晶混合状態を決定することが明らかになり、今後の溶媒選択に有用な情報を得ることができた。他の研究機関では、溶解度パラメータやスピノーダル分解による相分離による理論的解釈も試みられている。

現在注目されている有機無機ペロブスカイト太陽電池において、その有機無機ハイブリッド結晶のウェットプロセス制御が非常に難しいことが明らかになってきた。例えば、乾燥のタイミングを間違えると全く性能が出なくなり、これは生産現場での歩留まりの悪さに直結する。品質管理の観点でも、その場観察技術の活用が期待できると考えている。海外では、放射光施設を中心にペロブスカイト結晶の溶液成長過程の解明が進んでおり日本は遅れている感が否めないが、我々の研究で少しでもキャッチアップして、更に新プロセスの提案が出来る様に挑戦したいと考えている。

尚、本研究は佐々木健一氏 (現出光興産)、小江宏幸氏 (現ハンファ Q セルズ)、大橋昇氏 (現諏訪東京理科大)、山成敏広氏 (現 CEREBA) 他、多くの方に参画して頂いたことに感謝する。

1) K. Hayashi et al. Jpn. J. Appl. Phys., 31, 4081 (1992).

2) Y. Yoshida et al. Thin Solid Films, 281-282, 80 (1996).

3) 吉田郵司 他, 日本結晶成長学会誌, Vol. 35, No.4 (2008)

4) K. Sasaki et al. Applied Physics Express, 6, 041601 (2013).