

音響エネルギー式インクジェット法による 有機無機ペロブスカイト結晶層の成膜

Deposition of organic-inorganic hybrid perovskites using a piezo-acoustic inkjet technique without nozzles

桐蔭横浜大院工¹, 桐蔭横浜大医工², 紀州技研工業³, 東京工業大学フロンティア材料研究所⁴

○(M2) 塚本純穂¹, 石河睦生², 遠藤聡人³, 安井伸太郎⁴, 池上和志¹, 宮坂 力¹

Graduate School of Engineering, Toin University of Yokohama¹.

Faculty of Biomedical Engineering, Toin University of Yokohama², Kishu Giken Kogyo CO., Ltd.³

Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology⁴.

○Ayaho Tsukamoto¹, Mutsuo Ishikawa², Akito Endo³, Shintaro Yasui⁴, Masashi Ikegami¹, Tsutomu Miyasaka¹

E-mail: ikegami@toin.ac.jp

【はじめに】

有機無機ハイブリッドのペロブスカイト結晶を用いる太陽電池は、~20%の高いエネルギー変換効率(PCE)が得られることから注目を集めている[1]。一方で、塗布型というユニークな利点を活かすことを鑑みるとインクジェット法は描画やパターンニング、曲面等への成膜で期待されるが、まだ報告例は少ない[2]。また、ペロブスカイト層の成膜は、高極性溶媒の *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を用いることが一般的であるが、作業安全性の観点からも水系、アルコール系溶媒によりペロブスカイト層を成膜できることが望ましい。鉛源として水溶性の硝酸鉛($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)や酢酸鉛($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$)、2-プロパノールに溶解するヨウ化メチルアンモニウム(MAI)をそれぞれ大気下で同時に吐出して基板上にペロブスカイト層を成膜できれば、より環境負荷の低い条件でペロブスカイト太陽電池を作製することができる。そこで本研究では音響エネルギーにより液体表面から液滴が吐出される現象を利用して、ノズルレス方式の音響インクジェットデバイスを試作し、有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池の作製に関して、水系溶媒を用いる硝酸鉛の成膜の基礎的な検討を行った。

【実験】

透明導電性ガラス(FTO)基板上に酸化チタン緻密層と多孔質層をスピコート法で成膜することで、短絡防止層および電子輸送層を成膜した ($\text{m-TiO}_2/\text{c-TiO}_2/\text{FTO}$)。その後、今回試作したノズルレス方式の音響インクジェットデバイスを用いて、硝酸鉛水溶液($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ aq)の液滴を空中に吐出させ、溶液表面から約 3mm 離れた箇所に固定した基板上に、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の結晶層を形成した ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{m-TiO}_2/\text{c-TiO}_2/\text{FTO}$)。成膜した $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 層の評価は、さらにペロブスカイト層に変換して行った。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の 2-プロパノール溶液に浸した後、10 分間 100°Cで熱し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を得た[3]。さらに、正孔輸送層として Spiro-OMeTAD とその上部に金電極を成膜し太陽電池を作製した。

【結果】

試作したノズルレス方式の音響インクジェットデバイスを用いて塗布された $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ は XRD 回折パターンを測定し結晶化の確認を行った。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 層の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ の結晶性は高く、積層化の際には、最下層に析出した $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 層の上に、結晶方位をそろえて積層される可能性が示された。 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 層の被覆率の向上には、溶液組成と基板表面の表面エネルギーのパラメータで大きな影響があることがわかった。本手法により成膜した $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 層を $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の浸漬法よりのペロブスカイト層へと変換した電極を用いた素子も、太陽電池として機能することを確認した。

References

- [1] T. Miyasaka, *Chem. Lett.*, 2015, 44, 720-729.
- [2] 戸邊ら、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会公演要旨集、20p-PB4-2520p-PB4-25
- [3] Tsung-Yu Hsieh, et al., *Chem. Commun.*, 2015, 51, 13294-13297.