

有機薄膜太陽電池の高性能化に向けたバルクヘテロ接合構造の 形成機構解明(Ⅱ)

Study on Formation Mechanism of Bulk Hetero-Junction for High Performance of Organic Photovoltaic Cells

吉田 郵司^a, 小江 宏幸^a, 大橋 昇^a, 佐々木 健一^b, 小金澤 智之^c
Yuji Yoshida^a, Hiroyuki Ogo^a, Noboru Ohashi^a, Kenichi Sasaki^b, Tomoyuki Koganezawa^c

^a(独)産業技術総合研究所, ^b神戸大学, ^c(公財)高輝度光科学研究センター
^aAIST, ^bKobe Univ., ^cJASRI

塗布法を用いた低分子系有機薄膜太陽電池が注目されてきている。これまでの高分子系塗布型有機薄膜太陽電池における研究開発は、多くの研究者によって報告されており、高分子膜における自己組織化、相分離、結晶性などの膜構造解析に関する報告も数多くある。更に、高分子系有機薄膜太陽電池においては、熱アニール、溶媒アニールを用いて素子の高効率化が経験的に進められており、相挙動のメカニズムについても少しずつ明らかになってきている。しかしながら、低分子系塗布型有機薄膜太陽電池に関しては、ほとんど報告例がなく、また、塗布成膜時における膜成長過程の挙動もこれまでの高分子膜とは異なった挙動を示している。そこで、本研究では、膜特性の変化を追跡するため、これまでに成膜後に一般的に行われている溶媒アニールを施すことによってどのような膜特性への影響があるかの検討を行った。更に、溶媒アニールにおける膜挙動の変化を追跡するために、溶媒雰囲気をコントロールし、微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)と可視-紫外光吸収測定の実時間測定を用いて in-situ での結晶成長過程を追跡・観測を行った。

キーワード： 有機薄膜太陽電池、微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)、溶媒アニール

背景と研究目的：

近年、これまで真空蒸着法を主として作製されてきた低分子系有機薄膜太陽電池において、塗布法を用いた作製技術の研究開発が進められてきている。有機薄膜太陽電池には、高効率化から低コスト化まで幅広い開発課題があり、昨今の有機薄膜太陽電池の動向としては、低コスト化への技術開発が必要不可欠とされている。塗布法を用いた有機薄膜太陽電池の開発は、製造コスト、ランニングコストを含め、飛躍的に低コスト化が可能な技術の一つであり、この塗布技術の開発は低コスト化の近道であるといえる。これまで、高分子系有機薄膜太陽電池においては、塗布法を用いた作製技術の研究開発が進められており、その膜特性、膜成長過程、構造解析も多く進められている。しかしながら、低分子系塗布膜は、高分子系において作製された膜とは異なった膜特性を有しており、ほとんど研究報告例もない。この低分子系塗布型有機薄膜太陽電池の作製および高効率化を進めていくためには、膜の作製技術の開発と膜特性をコントロールすることのできる技術の開発が必要不可欠となる。膜特性を変化させるには、成膜時の作製条件および雰囲気コントロールと成膜後の熱アニールや溶媒アニールによる後処理を行うことによって、変化させることが可能である。また、膜特性を調整することにより、素子開発の最適化が進み、高効率な有機薄膜太陽電池の作製が可能となる。

そこで、本研究においては、低分子系有機薄膜太陽電池の作製と高性能化を行うために、低分子系塗布膜における溶媒アニールを実施し、その膜特性の変化に関して観測を行った。更に、溶媒アニール時の溶媒雰囲気をコントロールし、微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)と可視-紫外光吸収測定の実時間測定により in-situ での結晶成長過程の観測を行った。

実験：

本研究では、密閉されキャリアガスの流量コントロールにより溶媒ガスの濃度をコントロールできる専用チャンバーを用い、溶媒雰囲気コントロールを行うことで、溶媒アニールにおける状態コントロールを行った。低分子系塗布型有機膜には、p 半導体に出光興産株式会社から入手した新材料である NPV-06 と n 型半導体にフラーレン誘導体である PCBM の混合膜を用い作製した有機膜を用いた。成膜した溶媒の組成比としては、1:5(wt%)を用いている。基板としては、ITO 付ガラス基板を用い、より素子に近い条件での膜特性の観測を行った。構成としては基板側より順に、Glass(0.7 mm)/ITO(150 μm)/NPV-06:PCBM(50-100 μm)となっている。この成膜された有機膜を専用チャンバー内に導入し、所定の位置に配置した後に溶媒雰囲気を作製し、溶媒アニールを行った。溶媒アニール時において、実時間の変化を微小角入射広角 X 線散乱法(GIWAXS)によって観察した。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観測した。更に、同ゴニオメーター上にカメラ長が約 174 nm になるようにして高速 2 次元 X 線検出器 PILATUS を設置し、GIWAXS による測定を行った。入射 X 線のエネルギーは 12.40 keV、入射角は 0.12° とした。

結果および考察：

図 1 には、低分子系塗布膜を用いた溶媒アニール処理前後の結果を示す。GIWAXS の測定結果から溶媒アニールを行うことで、有機膜の結晶化が確認された。また、図 2 には専用チャンバーによる溶媒アニールのその場観察の結果を示すが、溶媒雰囲気にして 3~5 分後で円弧上またはリング状の回折がハローとなり、溶媒アニールによる溶解が進行していることが明かとなった。その後、NPV-06 の結晶化が促進され、スポット状の結晶が現れている。

これまでの研究において、溶媒アニールを用いた高分子系塗布膜に関する結晶成長に関する解析を行ってきたが、結晶性が高い有機薄膜太陽電池に用いられる高分子材料の代表例である P3HT を用いた系に関する結晶化によりも、本研究で使用した低分子系材料の溶媒アニールでは顕著な結晶化が確認された。この結果より、低分子系において、溶媒アニールを行うことで、膜特

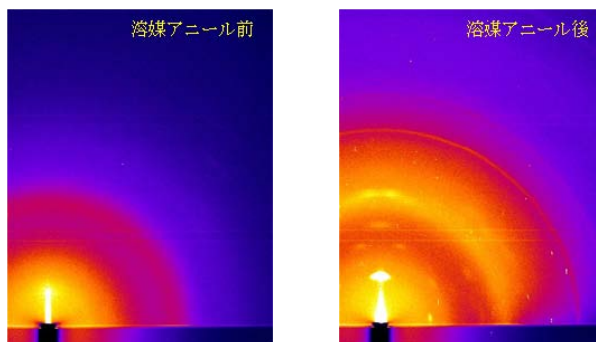


図 1. 低分子系塗布膜における溶媒アニール前後の GIWAXS 像

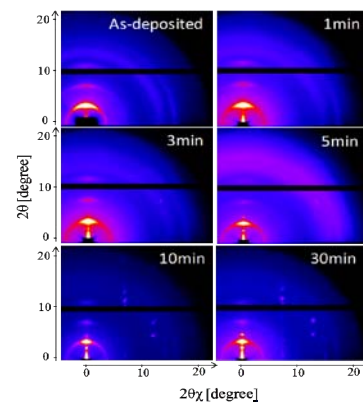


図 2. 溶媒アニール処理中の膜の GIWAXS 像

性の変化を促すことが可能であり、より結晶性の高い素子開発への可能性を示すことができた。更に、今後の研究課題としては、より精密な溶媒アニールの時間追跡、溶媒アニールに使用する溶媒の種類、結晶化された有機膜を用いた有機薄膜太陽電池への素子化および高効率化、成膜環境をコントロールすることで、膜特性の変化等を行うことで、低分子系塗布型有機薄膜太陽電池の高効率化を進めていく予定である。