

低分子系太陽電池材料における塗布乾燥過程のその場観察 In situ Observation on Drying Process of Molecular Materials for Organic Photovoltaic Cells

小江 宏幸, 宮寺 哲彦, 吉田 郵司
Hiroyuki Ogou, Tetsuhiko Miyadera, Yuji Yoshida

(国研)産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センター
RCPVT, AIST

低分子塗布系有機太陽電池の高効率化を目的として、熱処理、乾燥速度などのプロセスを制御することで、塗布乾燥過程のその場観察を行った。低分子系材料として、新規材料 DTS(PTTh₂)₂ および PC₇₀BM を対象として、熱処理および乾燥速度制御に及ぼす薄膜構造および太陽電池の変換効率の相関を調べた。その結果、熱処理する、または乾燥速度を遅くすることで結晶化が促進され変換効率が向上することを確認した。

キーワード： 有機太陽電池、低分子塗布材料、塗布乾燥過程、結晶化

背景と研究目的：

次世代の太陽電池として期待されている有機太陽電池(Organic Photovoltaic Cells; OPV)は、ロール・トゥー・ロール(R2R)プロセスの適用により、飛躍的に製造コストの低減が可能である。OPVの製造技術は、主に真空蒸着法もしくは塗布法での開発が進められているが、特に塗布法を用いることで簡易に R2R プロセスを適用することができる。その製造技術の確立のためには、現状ノウハウにのみ依存した塗布成膜技術を科学的知見に立脚して明らかにし、歩留まりの良い技術として最適化することが急務である。これまで塗布型 OPV の研究開発は高分子材料が殆どであったが、近年では分子量の精密制御が可能であり結晶性も高い低分子材料を用いた塗布型 OPV の研究開発が報告されて来ている。しかしながら、OPV に用いられる低分子材料は高分子材料と比較すると粘度が低く難溶性のものが多いため、塗布法による均一膜を成膜が難しく、塗布型 OPV としてはあまり用いられてこなかった。しかしながら、低分子塗布技術が改善され素子作製が容易になれば、幅広い材料を選択することが可能となる。そこで、本研究では、塗布成膜技術開発を目的として、成膜プロセスを制御しその構造形成過程を調べることで、高性能な低分子塗布型 OPV の作製技術を検討した[1]。

実験：

太陽電池の発電層として、p 型半導体に DTS(PTTh₂)₂ および n 型半導体に [6,6]-Phenyl C71 butyric acid methyl ester (PC₇₀BM)、添加剤として 1,8-Diiodooctane (DIO)を用いた。(図 1) 溶液は、溶媒としてクロロベンゼン(CB)、もしくは、CB+DIO(0.25v/v%)を用いそれぞれ調整を行い、スピコート法を用いて発電層の成膜を行った。実際に作製した OPV の素子構成としては、Glass/ITO/MoO₃/DTS(PTTh₂)₂:PC₇₀BM/LiF/Al であり、Al 電極および MoO₃、LiF は真空蒸着法を用いて作製した。発電層の成膜プロセスにおいて、予め熱処理を施すプレアニール、および乾燥遅延を行うことにより制御した。乾燥遅延は、閉鎖系の成膜装置内の溶媒ガス雰囲気(飽和蒸気圧)を調整することにより、塗布液膜からの脱溶媒を抑えることで乾燥速度を遅延させることが可能となった。

結果および考察：

発電層のプレアニールは、成膜乾燥後に 70、110°C の加熱温度で行った。また、乾燥遅延は、即乾の 0 秒から、30 秒、60 秒と変化させ成膜した。添加剤(DIO)無の素子においては、プレアニールすることにより変換効率向上が確認された。また、乾燥遅延処理を行うことにより、変換

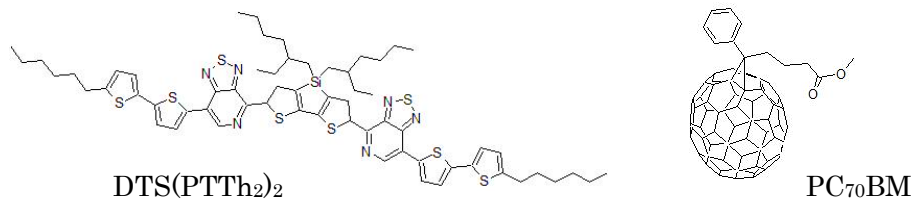


図 1. DTS(PTTh₂)₂ および PC₇₀BM の化学構造

効率に大きく影響することが確認された。10 秒程度の遅延により効率向上が確認されたが、長時間(60 秒)遅延を行うと寧ろ効率は低下した。また、添加剤(DIO)有りの素子においても同様な結果が得られた。図 2 に示す様に、GIWAXS の変化を観察した結果、それぞれの処理を施すことにより、In-plane および Out-of-plane の双方の信号強度が増大しており、結晶性の促進が確認された。特に長時間乾燥遅延では信号強度の一層の増加が確認され、結晶化により強い相分離が起きていると考察される。

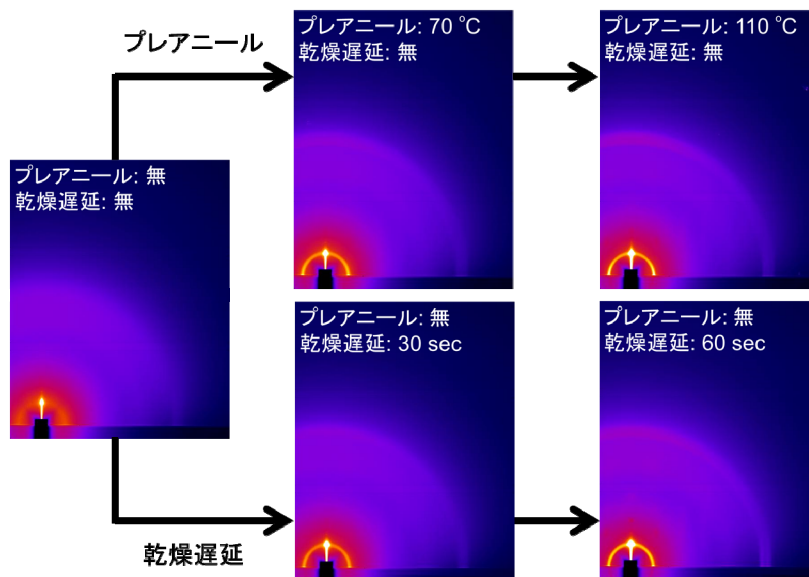


図 2. DTS(PTTh₂)₂ および PC₇₀BM 混合膜の成膜プロセスの違いによる GIWAXS イメージ。

今後の課題：

低分子系太陽電池材料として期待される新規 DTS(PTTh₂)₂ および PC₇₀BM を用いて、その成膜プロセスを制御する指針を得ることを試みた。その結果、110°C までの熱処理や 10 秒程度の乾燥速度制御において効果が確認された。これは混合層内での結晶性が向上して、電荷輸送が有利になることに起因している。一方で、乾燥速度を更に長くすると、結晶ドメインが大きくなり粒界による電荷輸送特性の悪化が起きることが考えられる。従って、混合膜の結晶ドメイン形成において、熱処理および乾燥速度の最適化が重要であることが明らかになった。

参考文献：

[1] 小江宏幸、宮寺哲彦、吉田郵司、第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集 (2014).