

プロジェクト名：静電塗布法を利用した新世代塗布型電子デバイスの開発

代表者：福田 武司（理工学研究科・助教）

本プロジェクトでは、下記に示す水分散コロイドインク、新規静電塗布装置、静電塗布法を用いた有機薄膜太陽電池に関して研究を行ってきた。下記に今年度実施した個別の研究成果を示す。

1 水分散フタロシアニンコロイドインクの作製

フタロシアニンは優れた電気特性を有することから、有機 EL や有機薄膜太陽電池の p 型材料としての応用が期待されている。また、分子設計でフタロシアニンを可溶化することは容易であるが、その反面可溶化したフタロシアニンの半導体特性が低下してしまう。そこで、可溶性と半導体特性の両立を目的として再沈法を用いた水分散フタロシアニンコロイドを検討した。また、可燃性の有機溶媒を用いないインクは、後述の静電塗布法で安全性や環境負荷低減という観点からも有益である。

水分散フタロシアニンコロイドインクの作製は、初めに Tetrahydrofurane (5 ml) に溶解した各種可溶性フタロシアニン (0.1 mg) を攪拌している純水中 (60 ml) に注入した。一定時間の攪拌およびフィルター濾過後、エバポレーターで Tetrahydrofurane を減圧留去することで水分散フタロシアニンコロイドを作製した。

図 1 に用いた可溶性 Ni フタロシアニンの分子構造と作製した水分散フタロシアニンコロイドインクの粒度分布測定結果を示す。粒子径が 30 nm 程度となっていることが分かり、このことから水には溶けないフタロシアニンを用いても、水中に分散した 30 nm 程度のコロイド形成が可能であることが分かった。また、ここで示したフタロシアニン以外の分子においても、水分散コロイドインク化に成功した。

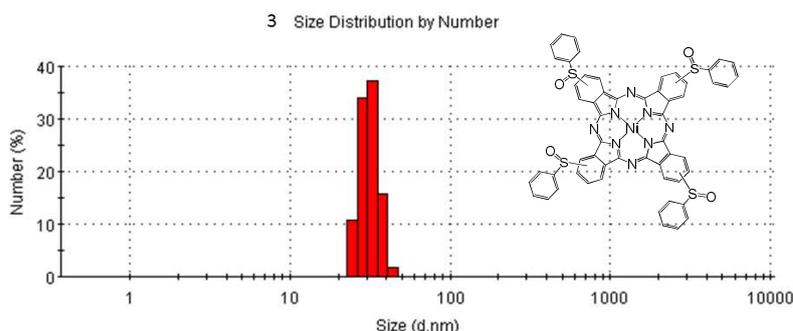


図 1 可溶性フタロシアニンの分子構造と水分散コロイドインクの粒度分布測定結果

2 パルス電圧印加可能な静電塗布装置の実現

NEDO の新エネルギーベンチャー技術革新事業の支援を受けて、マルチノズルでパルス電圧の印加が可能な静電塗布装置を設計・試作した。図 2 に静電塗布装置の外観図を示すが、CCD カメラで液滴が噴霧している様子やガラスキャピラリー中の液面の変化量をリアルタイムで観察することが可能である。また、複数のガラスキャピラリーを同時に設置できる機構を設けて、複数の材料の同時塗布や大面積の一括成膜などを可能にした。さらに、これまで用いてきた直流の高電圧の代わりにパルス高電圧を印加することで、これまで実現が困難であった有機液滴の着弾から溶媒乾燥過程を制御することに成功した。

3 積層形有機薄膜太陽電池

これまでに、任意の有機材料で積層構造が作製可能なウェットプロセスである静電塗布法に着目した研究を進めてきた。本手法では、ガラスキャピラリー中に有機溶液を充填し、そこに数 kV 程度の高電

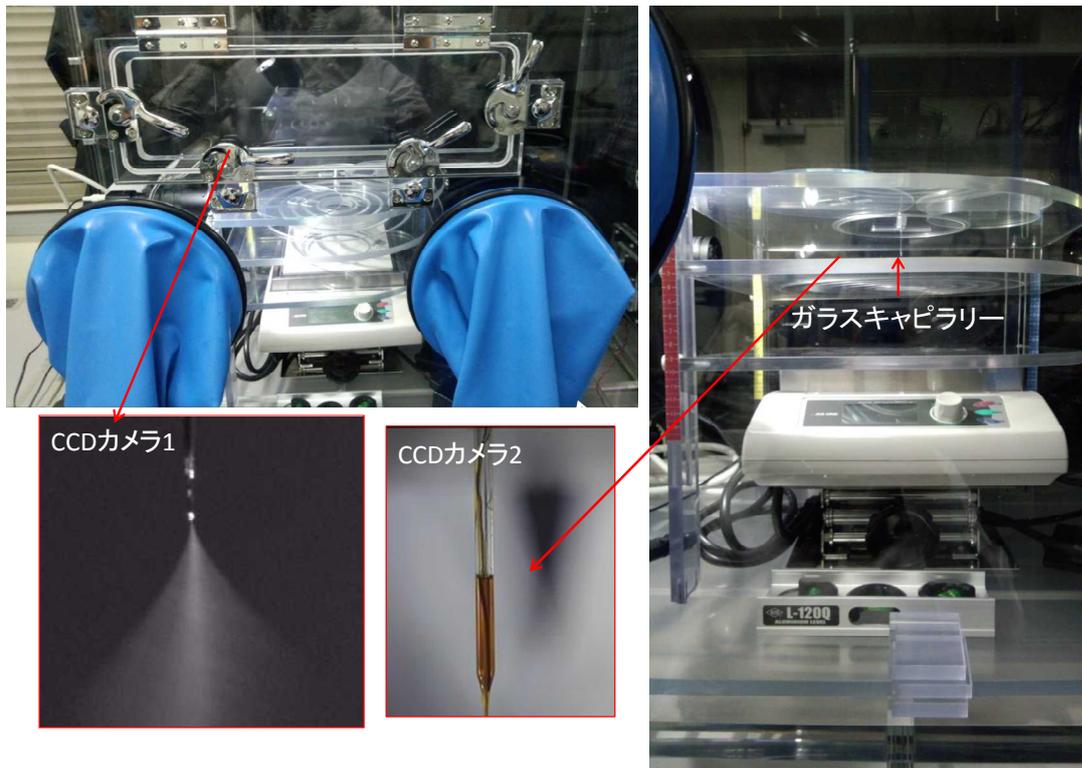


図2 新規に設計・試作した静電塗布装置の外観図

圧を印加する。高電圧の印加で正に帯電した有機溶液は、静電反発力でガラスキャピラリー先端の液面の表面張力を打ち破って放出される。放出された有機液滴は、全て正に帯電しているために、クーロン反発による自己分裂を繰り返しながら基板上に到達する。また、噴射した有機液滴はサブマイクロメートルの直径となり、急速に溶媒が蒸発する。そのため、乾燥した状態の液滴を基板上に堆積させることが可能である。さらに、液滴の噴射速度や大きさなどを変化させることで、液滴の速度も制御できる。上記のような特徴を有することから、静電塗布法は有機溶液を用いたウェットプロセスでありながら、任意の有機材料で積層構造が作製可能なウェットプロセスとドライプロセスの中間的な性質の成膜技術であると言える。これまでの研究では有機層の平坦化とそれに伴う太陽電池特性の向上がメインであったが、最近では積層構造に関する報告も増えてきた。

本研究では、静電塗布法を用いて有機薄膜太陽電池の積層化を目指すために、活性層上に n 型材料であるフラーレン誘導体を積層する方法を検討した。通常のスピンコート法で活性層のみ (P3HT: poly(3-hexylthiophene-2,5-diy)) と PCBM: [6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester の混合層) を形成した素子では光電変換効率 1.52%、短絡電流密度 5.13 mA/cm²、曲線因子 0.52、開放電圧 0.57 V であったのに対して、P3HT:PCBM 層上に PCBM を積層化すると、光電変換効率や短絡電流密度が増加する傾向を示した。一方、曲線因子と開放電圧はほぼ同程度の値となった。この結果は、n 型材料である PCBM を活性層上に積層することで、活性層中でのキャリア分離が効率的に行われたことを示唆している。つまり、基板加熱を行いながら静電塗布法で PCBM を成膜することで、同一の有機溶媒で溶ける有機層の積層化に成功した。また、80°C で加熱しながら PCBM を積層化した有機薄膜太陽電池では、光電変換効率 1.97%、短絡電流密度 6.87 mA/cm²、曲線因子 0.48、開放電圧 0.59 V となった。

以上、平成 24 年度はそれまで進めてきた静電塗布法の新しい展開として、新規材料や素子構造の検討を中心に行った。いずれのテーマにおいても良好な成果が得られており、今後の発展につながった。