ナノ櫛歯型有機薄膜太陽電池の開発と材料探索

百　瀬　　健*

Development of organic photovoltaics consisting of nano-scale ordered bulk heterojunction structure

Takeshi MOMOSE*

This research features temperature-driven supercritical fluid deposition (TSFD), a novel deposition process that is capable of fabricating a highly efficient structure for organic photovoltaics. Deposition of anthracene was successful, however, it seemed more practical to use a solute with lower solubility and thus slower growth rate than anthracene to fabricate ultra-thin films with favorable electric properties by controlled nucleation. For this purpose, tetracene was chosen as the model solute due to its similar chemical structure, from which similar growth and solubility behavior could be expected. In this research, tetracene were deposited by TSFD to study the growth behavior in order to gain a systematic understanding of the deposition mechanism.

1．背景と目的

地球規模のエネルギー問題が深刻化する中，軽量でフレキシブルな有機薄膜太陽電池（OPV：Organic Photovoltaics）が注目されている．有機薄膜太陽電池は軽量で折り曲げ可能な柔軟性を持つ一方，無機太陽電池と比べてエネルギー変換効率が低い点が課題となっている．OPV の動作原理は，光照射により生じた励起子を p－n 界面で電子と正孔に分離し，各電極へ輸送するものである．材料開発は数十年間継続的に行われている一方で，構造は 20 年前に平面積層構造から p 型・n 型のナノ粒子を積み上げるバルクヘテロ構造へ移行して以来発展していない．しかし，本構造は大きな光吸収面積(p/n 接合界面面積)を担保できる一方で，電極に接触していないドメインからは電荷を取りだせず電荷輸送にとって最適な構造と言い難い．そのため，p 型・n 型半導体が櫛歯型にかみ合った Ordered Bulk Heterojunction（OBHJ）が理想とされている．この OBHJ 構造のエネルギー変換効率を最大化するには，励起子の拡散長から考えると数十 nm 間隔かつ高アスペクト比の櫛歯構造が必要であり，微細溝へ有機半導体を充填する技術が求められる．しかし，現在主流のスピンコート法等では，そのようなシビアな構造への埋め込みができていない[1]．そのため我々は新しい埋め込み手法として超臨界流体を用いた高アスペクト比構造への有機分子充填技術(Temperature-driven Supercritical Fluid Deposition；TSFD)を独自に開発し有機薄膜太陽電池への応用を提案してきた．TSFD を利用しトレンチ状シリコン基板に対し有機半導体分子を充填し，櫛歯型の有機/無機ハイブリッド太陽電池を作製し変換効率を測定することが現在の目標である．既にモデル物質にアントラセンを用いて検討を重ね，高い充填能を確認しているが[2]，将来のナノトレンチ埋め込みを実現するには，まず極薄な連続膜を 3 次元構造に均一に堆積し，さらに成長させる必要がある．これまで使用してきたアントラセンは成長速度が速く，ナノスケールでの挙動を適切に解析・制御することが難しく材料の変更が求められる．そこで，これまでの知見が活用できるアセン系材料の中で，溶解度が低く成長速度が小さいため極薄膜形成に向いているテトラセンに製膜物質を変更し，成長メカニズムの解析を通じて極薄連続膜の形成を目指した．特に，本系は複数の結晶多形が存在するため，原料の過飽和度を中心に結晶形に与える影響について調べた．さらに，得られた知見から成長途中で過飽和度を変更する二段階成長が有効と分かり，併せて検討した．

2．実験方法

本研究では，原料を含む容器を高温に保持し，超臨界流体を流通させ飽和溶体とし，低温の基板へ供給することで，基板近傍の温度勾配による溶解度変化から過飽和状態を促し，原料を析出させた．

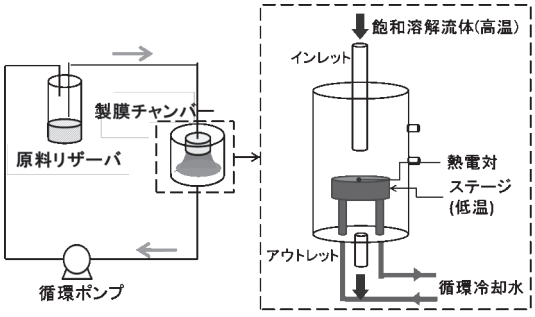

図 1．TSFD装置図

2017年3月29日 受理
* 豊田理研スカラー
東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

原料溶解温度と圧力は，先行研究[2]で構築したテトラセンの溶解度データをもとに目的の過飽和度となるように調節し，基板温度は基板の置かれているステージ内を流れる冷媒水の流量で制御した．実験中はポンプにより飽和溶体を一定圧力で循環させ，基板に流れ続けるようにした．作製した結晶は光学顕微鏡の蛍光観察を用いて，形状や連続性を評価した．

３．結果と考察

まず過飽和度を変化させたときの結晶形状および析出量を調べた（図２）．低過飽和度では核がほとんど発生しなかったが，一度発生すれば沿面成長により安定形である六角形の結晶が成長できた．一方，高過飽和度では多数の核が発生したが，成長段階において樹枝状結晶が成長した．なお，樹枝状結晶は結晶粒界を多く含み，キャリアの移動度が期待できずOPVには適していない．また，他の条件においても検討したが，同様にいずれの条件においても極薄連続膜の実現には至らなかった．極薄膜形成には高過飽和度で初期核を形成し，低過飽和度で沿面成長させることが重要であるが，これらの結果は単一の堆積条件でこれを実現することは難しいことを示唆している．そこで成長中に堆積条件を変化させ，初期核発生段階およびその後連続成長段階のそれぞれに適切な条件を設定し，極薄膜形成を目指す二段階成長を試みた．本検討では，超臨界流体中におけるテトラセンの溶解度データを調べ，成長中に基板温度を上昇させれば，成長中に過飽和度を低減でき，かつ基板温度の上昇により基板表面での分子拡散を促進できるため，極薄膜形成に必要な条件を満たしていると判断した．実際に基板温度を上げた二段階成長の結果を図３に示す．核成長段階の過飽和度の値を小さくすると（a→b→c），安定した沿面成長が達成できた．図３(c)の製膜時間を延長すると，樹枝状傾向を抑えたままサイズを大きくでき（図４(a)），さらに沿面成長を促進させるため，図３(c)の過飽和度変化を保ちつつ二段階成長の両段階で基板温度を高めると図４(b)となった．表面拡散促進により結晶形状はより安定したが，脱離が多くなり堆積量が減ってしまった．そこで，製膜時間を延長し，図４(a)と比較してより安定形状で沿面成長させることに成功した（図４(c)）．

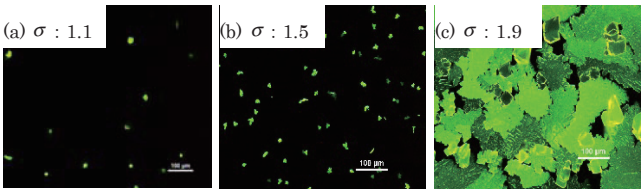

図　２．基板温度150℃，析出時間10分で，過飽和度を変化させた結果．過飽和度は$\sigma = \ln(x/x^*)$で求めた（x, x^*：析出前，析出後の原料の$scCO_2$に対するモル分率［mol/mol］）

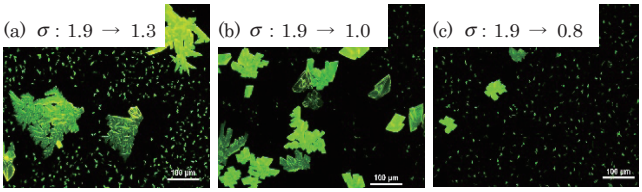

図　３．二段階成長.図２(c)の条件で 30 秒析出し，その後基板温度を上げることで低過飽和度とし，計 20 分製膜を行った．

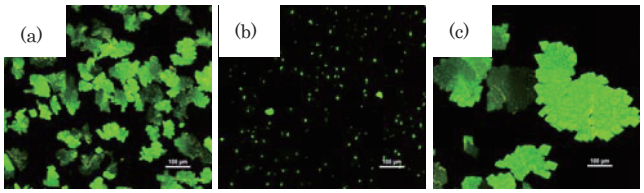

図　４．(a)は図３(c)の条件で 40 分製膜した結果.(b)(c)は図３(c)の過飽和度変化を保ったまま基板温度を 170℃から始めて二段階成長させた結果.(b)は製膜 40 分，(c)は 120 分．

４．まとめと展望

過飽和度依存性の検討により，初期核生成と結晶成長で求められる条件が異なることが分かったため，製膜中に過飽和度を変化させる二段階成長に取り組み，その有効性を見出した．また，基板温度を高くして二段階成長を行うことで，表面拡散を促進し，安定した沿面成長を実現した．極薄膜の形成には至らなかったが，極薄膜の形成指針を抽出することができた．次年度以降は，本指針に基づき極薄連続膜の形成及びナノスケールトレンチ構造への充填を実現し，OBHJ 構造における発電特性の評価に進んでいく予定である．

REFERENCES

（１）Yi Yang, et al., The Royal Society of Chemistry, 6, 7576-7584 (2014).
（２）豊倉祥太，下山裕介，霜垣幸浩，百瀬健，化学工学会 第 47 回秋季大会（2015）0215.
（３）豊倉祥太，下山裕介，霜垣幸浩，百瀬健，化学工学会 第 81 年会（2016)ZAA212.