

ペロブスカイト太陽電池の開発における課題

結晶シリコン型太陽電池における課題を解決する方式として注目を集めているペロブスカイト太陽電池。ペロブスカイトと呼ばれる結晶構造を持つ化合物を使用しており、作製コストが低く、薄膜化が容易な点が特徴です。これまで発電効率が課題でしたが、従来の結晶シリコン型と同程度の発電性能を有した研究報告例も増えており、今注目の太陽電池です。現在、ペロブスカイト太陽電池の研究開発は主にラボスケールで進められており、特にスピコート法による薄膜の機能評価が中心です。しかし、スピコート法は大型化が難しく、将来の商用化・量産化を考えると、**ペロブスカイト太陽電池の大面積での製造は重要な課題**となっています。

この課題を解決する有望な技術の1つとして注目を集めているのが「**インクジェット技術**」です。インクジェット技術は、均一な薄膜形成を得意とし、塗布面積の大面積化が容易であるため、液晶パネルなどの工業分野で薄膜形成手法として活用されています。

インクジェットは日本が世界で戦える数少ない技術のひとつです。技術のコアであるインクジェットヘッドは、世界における日本企業の売上シェアが8割以上であり、インクについても日本の材料メーカーが数多く関わっています。

ペロブスカイト太陽電池は日本で生まれたデバイスであり、日本が強みを持つインクジェット技術と組み合わせることで、より高い付加価値を実現できます。

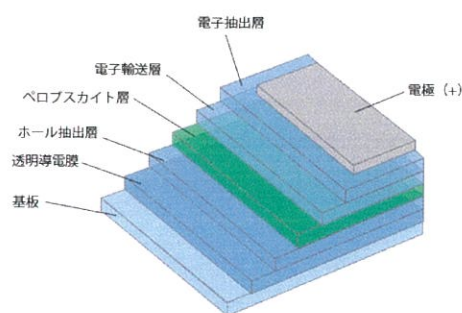


Figure 1. 薄膜を積層するペロブスカイト太陽電池

大面積化を実現する薄膜形成技術

薄膜の形成手法には、大きく分けてドライプロセスとウェットプロセスの2種類があります。太陽電池のような大面積を必要とする場合には、成膜時に真空チャンバーなどの大型の設備が不要なウェットプロセスが選ばれます。

ウェットプロセスの各手法を比較すると、スピコート法は他手法に比べて薄膜形成の大面積化が難しく、材料の使用効率が悪いなどの課題があります。高価な材料を使用し液組成を変えながら薄膜を形成する研究開発フェーズにおいて、材料のロスが多く

発生する点は、コスト面だけではなく、液準備を含めた試作プロセス全体を見ても効率的ではありません。これはディップ法でも同様のことが言えます。スピコート法などに比べて材料の使用効率が良く、大面積化にも向いている手法としてダイコート法があります。材料の使用効率が良いとされるダイコート法ですが、主に大面積に用いられる手法であり、ある程度の液量が必要となるため、ラボスケールでの実験においては課題となります。

| | スピコート法 | ディップ法 | ダイコート法 | スクリーン印刷 | インクジェット法 |
|---------|--------|-------|--------|---------|----------|
| 大型化 | × | △ | △ | ○ | ○ |
| 材料使用効率 | × | △ | ○ | △ | ○ |
| 膜厚精度 | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 液材自由度 | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| パターン自由度 | × | △ | △ | △ | ○ |
| 基板凹凸対応 | △ | △ | × | × | ○ |

Figure 2. ウェットプロセスにおける薄膜形成手法の比較

これらの課題に対し、**インクジェット法は、大型化が容易であり、必要な部分にのみ材料を塗布することができるため、スピコート法に比べて材料の使用効率が良い技術**です。インクジェットは、 $\phi 20 \sim 30 \mu\text{m}$ のノズルから1秒間に数万滴を吐出することができ、デジタルデータに基づいて指定した箇所に非接触に必要な量をドットとして自在に配置する技術です。

特に、液滴の配置をデジタルデータに基づいて自在にコントロールできるため、膜厚などの変更が容易であり、スクリーン印刷などの版を使用する印刷法と比較しても、塗布結果に応じて薄膜形状を変更しながら形成することが可能です。

また非接触の印刷プロセスであるため、凹凸がある面にも印刷可能な点が他の薄膜形成手法にはないインクジェット法の優位性になります。

なお、インクジェットヘッドは、液を吐出するノズル数によって「マルチノズルヘッド」と「シングルノズルヘッド」の2種類に分けられます。

マルチノズルヘッドを用いた場合、一般的な産業用インクジェットヘッドの印刷幅は50~100 mm程度で

あり、このヘッドを秒速1mの速さで走査させることで、1秒間に50~100 mm×1,000 mmの領域を印刷することが可能です。インクジェットヘッドを多数連結することで更なる生産性の向上が可能であり、10個搭載すれば10倍、100個搭載すれば100倍の生産性向上を理論的には実現可能です。

このような高い生産性をオンデマンド実施できることも、他技術にないインクジェット技術の持つ優位性となります。

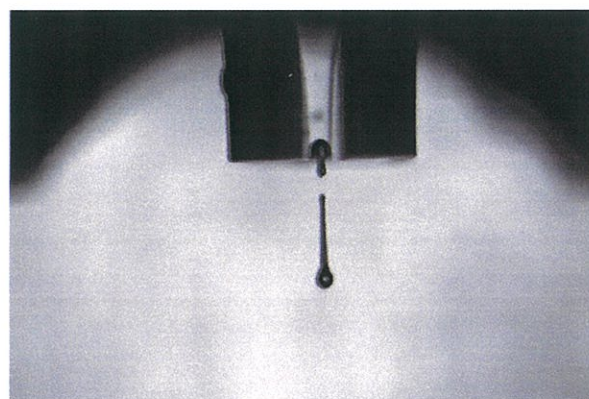


Figure 3. インクジェットヘッドから吐出される液滴

ペロブスカイト太陽電池薄膜形成でのインクジェット法の課題

ペロブスカイト太陽電池の薄膜形成においてマルチノズルヘッドを使用する場合、デジタルデータに基づいて薄膜形状が変更できるなどのメリットがある一方で、使用できる液材料に制約が多く、膜厚精度が低いなどの課題があると言われています。

II法におけるペロブスカイト太陽電池薄膜形成の課題

- DMFやDMSOなどを扱えるヘッドに限られる
- 溶媒揮発により目詰まりが起こりやすい
- 均一な薄膜形成が難しい

一般的なマルチノズルヘッドは、複数の部材を接着剤で貼り合わせて流路を構成しているため、各部材、特に接着剤に対してアタック性がある液を使用することができません。近年では高耐液ヘッドの開発が進んでいますが、扱える液材料の制約はまだ多い状況です。ペロブスカイト材料はDMFやDMSOなどのアタック性が高い有機溶剤に溶かして使用されますが、これらの溶剤に対して耐液性のあるヘッドは限られています。

また、マルチノズルヘッドは目詰まりが起こりやすいと言われています。ヘッド先端にある、液を吐出するノズル部から溶媒が揮発することで、ノズル先端で目詰まりが発生します。ペロブスカイト太陽電池のように低湿度環境が求められる用途においては、さらに揮発が促進されてしまうため、液の安定吐出がより困難になります。効果的な対策として、高沸点溶媒を使用するなどがありますが、溶媒を変更すると液機能への影響が大きいため、材料を大幅に変更することは現実的ではありません。

薄膜形成においては、液滴の着滴後における挙動も重要になります。インクジェット法で形成される液滴の均一性は非常に高く、CV値で1~2%以下になります。インクジェット法は、形成する液滴をドットとして連続的に並べて繋げることで線や面などのパターン形成を行います。その際の課題が乾燥時に発生するコーヒーステイン現象などです。薄膜を形成する際、乾燥時に溶質の流動が起こり、パターン中心付近と周辺部の膜厚が異なる現象が起こります。

課題へのアプローチ

インクジェット法は、他手法にはないメリットがある一方、はじめて実験するには課題が生じやすい技術です。このような背景から、当社では、初めてインクジェット法で研究開発をする場合には、シングルノズルヘッドを用いた基礎評価を推奨しています。当社で開発したシングルノズルヘッド“GlassJet”は、ヘッド内の接液部がガラスとテフロンのみで構成されており、耐液性が高く、DMFやDMSOなどをはじめとする多くの有機溶剤の使用が可能です。

また、溶媒揮発によるヘッドの目詰まりについては、ヘッドのノズル径を大きくすることで揮発の影響を低減し、目詰まりの発生を抑えるとともに、目詰まり発生時の回復が容易です。マルチノズルヘッドほどの生産性はありませんが、シングルノズルヘッド

を用いることで少量での液材開発や機能評価用サンプルの作製が可能です。

これらの特徴を持つシングルノズルヘッドでの基礎評価を終えた後、マルチノズルヘッドでの評価に移行するのがお薦めです。なお当社では、高耐液性のマルチノズルヘッドを搭載したデジタル塗布装置の開発も進めており、順次ラインナップに追加していく予定です。

シングルノズルヘッド “GlassJet®”

- DMF、DMSOなどにも対応した高耐液ヘッド
- 目詰まりしにくい大径ノズルも選択可能
- 少量液（1cc）からの実験も可能



ペロブスカイト太陽電池薄膜形成における効率的な研究の進め方

インクジェット法は研究開発から量産までの各フェーズで進め方が異なり、研究開発においてはインクジェットヘッドに応じた液材料の作り込みなどの重要なポイントがあります。

最終的に量産で使用されるヘッドは、生産性も踏まえマルチノズルヘッドであることが多いため、研究開発もマルチノズルヘッドから評価を開始することが多くなるのですが、ここに落とし穴が存在します。数百のノズルからなるマルチノズルヘッドは、その全てのノズルが正常な液滴吐出をしていないと、印刷時にドット欠けが発生したり、印刷品質が一部劣化するなどの不具合が発生します。そのため、研究開発を初めて行う場合、マルチノズルヘッドでは複合的な要因で不具合が多発し、十分な実験や試作が進められないケースが多く見受けられます。

また、マルチノズルヘッドは高価であり、さらに、ヘッド内部の流路構造が複雑なため、ヘッドを洗浄して異なる液を使用することが基本的には困難です。実験に必要な液量も50cc以上と多く、研究開発フェーズにおいて様々な材料で評価する用途には不向きです。また、インクジェットにおいては液をヘッドに合わせて作り込む必要がありますが、マルチノズルヘッドは粘度をはじめ扱える液物性の制約が多いため、初期評価からマルチノズルヘッドを使用するにはいくつかハードルがあります。

一方、シングルノズルヘッドはノズル数が1つであり、この1つのノズルから正常な液滴吐出を実現するだけで実験が可能です。ノズル数が1つのため、流路構造がシンプルであり、実験に必要な液量は1cc程度と少なく、またヘッドを洗浄すれば複数種類の液材料で評価ができます。さらに、扱える液材料範囲が広いため、液材料の作り込みが不十分な研究開発フェーズでも一定の評価ができるなど、マルチノズルヘッドに対して多くのメリットがあります。そのため、ペロブスカイト太陽電池の研究開発フェーズにおいては、シングルノズルヘッドを使用して材料やプロセスに関して十分な基礎評価を行った上で、マルチノズルヘッドでの研究開発に移行することで、より効率的に研究開発を行うことができます。

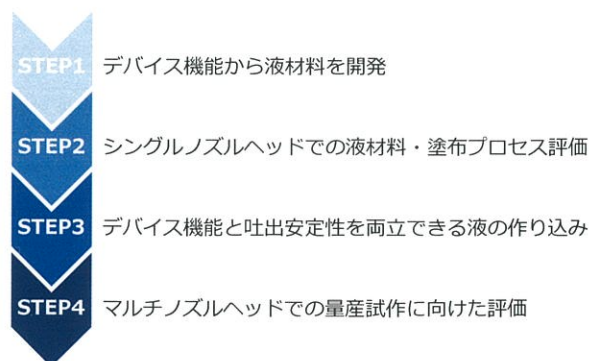


Figure 4. 効率的な研究開発の進め方

ペロブスカイト太陽電池研究用のインクジェット装置

装置1. ペロブスカイト太陽電池インクジェット塗布装置

インクジェット法によるペロブスカイト太陽電池の薄膜作製を、少量の液で、まずは小さいエリアでも良いのでテストしたい、そんな要望を満たせる装置が、新しく開発したペロブスカイト太陽電池インクジェット塗布装置“PerovsJet”です。

ガラス製のシングルノズルヘッド“GlassJet”を搭載することでDMFやDMSOなどアタック性が高い液にも対応可能であり、使用制限のある溶剤はありません。また、目詰まり防止機能も搭載されているため、インクジェット適性の低い研究開発段階の液も使用できます。液材料は1cc程度の少量でも実験可能です。また、インクジェット法では乾燥プロセスを観察しながらの塗布パラメータの最適化が必要になりますが、観察機能が搭載されている実験装置でも印刷後にカメラが塗布位置に移動して観察する仕組みのものが多いため、着滴直後の挙動を直接観察できません。そのため薄膜形成の最適化が難しくなります。本装置では、インクジェット法で課題となる薄膜形成時の乾燥挙動を着滴直後から直接観察できる機能も搭載されています。

専用グローブボックスによる湿度制御などの環境制御オプションもあり、コンパクトサイズで実験室に導入しやすいオールインワンモデルです。

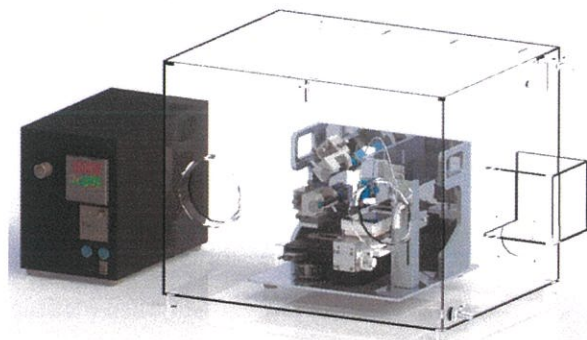


Figure 5. インクジェット塗布装置 PerovsJet (近日発売予定)

装置2. インクジェット着滴解析装置

インクジェット専用の着滴解析装置“DropMeasure”を使用することで、インクの着滴から薄膜形成、そして結晶化までの一連のプロセスを詳細に解析することが可能です。対象物上での乾燥挙動を高速カメラを用いて真上と真横の2方向から同時に撮影することで、より詳細な薄膜形成現象の把握ができます。



Figure 6. インクジェット着滴解析装置 DropMeasure

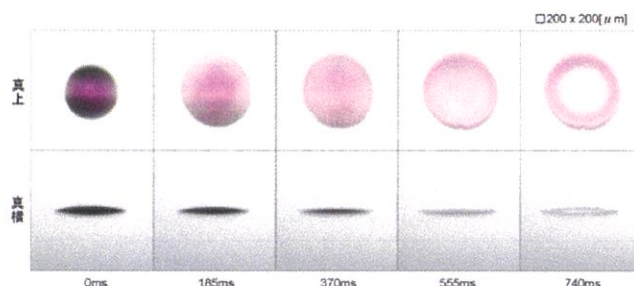


Figure 7. コーヒーステイン現象の観察

上図はガラス上に水性のマゼンタインクを着滴させた直後の画像であり、コーヒーステイン現象の発生過程が観察できています。吐出直後の着滴を真上からも観察可能になったことで、乾燥結果という二次情報ではなく、着滴直後の乾燥過程画像という一次情報を得ることができ、これまで解析が難しかった濡れ・浸透・乾燥のプロセスが定量的に解析可能です。

株式会社マイクロジェット

本社 長野県塩尻市大門五番町789-2

支社 東京都国分寺市南町3-11-17 尾崎ビル2階

☎ 0263-51-1734

✉ mj-sales@microjet.co.jp





153-8904
 東京都目黒区駒場 4-6-1 3号館南棟 659号室
 東京大学
 先端科学技術研究センター
 特任准教授 内田 聡 様

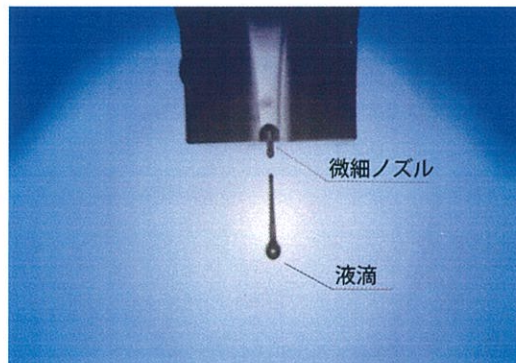
拝啓 時下益々ご清栄のこととお慶び申し上げます。
 この度、電子デバイス分野の研究者の皆様へ、新しい研究テーマ検討のヒントになればと、革新的なインクジェット技術のご紹介や研究用機器についての資料を送付させていただきました。
 研究テーマやインクジェット技術について、お気軽にお問い合わせください。
 (株)マイクロジェット

新しいデバイス研究テーマのヒントがここにある！

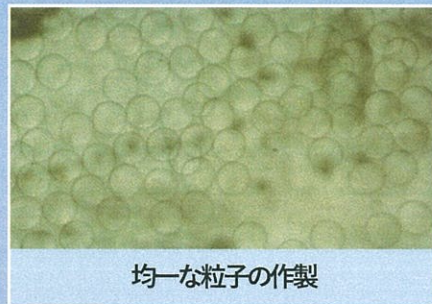
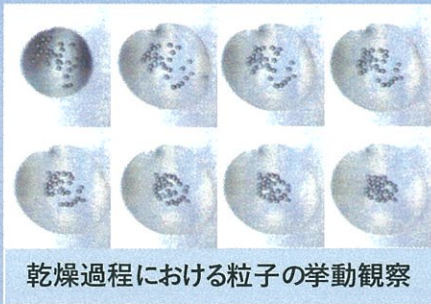
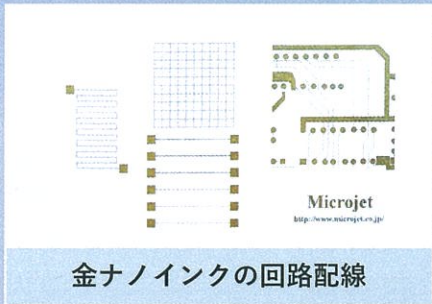
「そのヒントはインクジェット技術」




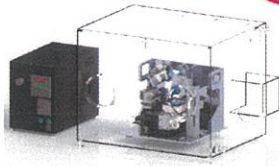
インクジェット技術の特徴

- 極微量の液材料をミクロン寸法で自在にデジタル塗布
- 極微量液滴による高精細・高再現性パターンの形成
- マスクレスかつ非接触でパターンニング
- 複数の液材料を同一面内で自在にパターンニング



次世代の電子デバイス研究は新しい技術から着想する



| 基礎研究用1ノズル パターンニング装置 | 応用研究用マルチノズル パターンニング装置 | インクジェット着滴解析 &局所接触角計 | ペロブスカイト太陽電池 インクジェット塗布装置 |
|--|--|--|--|
| <p>LaboJet</p>  | <p>NanoPrinter</p>  | <p>DropMeasure</p>  | <p>PerovsJet</p>  |
| <ul style="list-style-type: none"> ・ ナノ金属インクによる回路形成 ・ 有機ELディスプレイの機能試作 ・ 燃料、太陽電池用触媒のパターン形成 | <ul style="list-style-type: none"> ・ 沈降性微粒子液を用いたパターン形成 ・ 大面積高精細パターンニング ・ 生産装置開発前のプロセス評価 | <ul style="list-style-type: none"> ・ コーヒーステイン現象の挙動解析 ・ 微小部位の局所接触角計測 ・ 製造現場における接触角品質管理 | <ul style="list-style-type: none"> ・ DMFやDMSO対応ヘッド ・ 液滴観察、テーブル観察カメラ ・ 低湿度環境用グローブBOX |

近日
発売予定



株式会社マイクロジェット 技術営業グループ ☎ 0263-51-1734
 本社：長野県塩尻市 支社：東京都国分寺市 ✉ mj-sales@microjet.co.jp

