

大面積化やパターン形成が容易なインクジェット技術

インクジェット技術は大面積化が容易であり、厚みが均一な薄膜形成に向いている点から、ペロブスカイト太陽電池の量産化に適した製造手法のひとつとして検討されています。また、指定位置に高精度で任意のパターン形成が可能であるため、シリコン結晶型では困難だった応用展開が可能な点からも注目されています。

このような背景から、ペロブスカイト太陽電池の塗布方法としてインクジェット技術を用いた研究が盛んになっています。

ペロブスカイト太陽電池製造のためのインクジェット技術を用いた開発は、光起電力デバイスの製造に革命をもたらす可能性を秘めた魅力的な研究分野のひとつといえます。

ペロブスカイト太陽電池の研究開発動向

研究開発が盛んな「ペロブスカイト太陽電池」

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のがペロブスカイト太陽電池です。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報告例も増えており、今注目の太陽電池です。このような背景から、日本政府もペロブスカイト太陽電池の研究開発を支援しています。

ペロブスカイト太陽電池の特徴

ペロブスカイト太陽電池は従来の太陽電池とは特徴が大きく異なります。

- **薄膜構造が可能**

シリコン結晶型のような厚みが不要となるため、軽くて薄い構造にすることができ、フィルムのような柔軟性がある状態にすることもできます。

- **材料の少量化**

薄膜形成となるため、材料の消費量を抑えることが可能です。

- **様々な塗布方法が可能**

各層が薄膜で形成されているため、インクジェットなどの様々な塗布方法を使用することができます。

- **低コスト**

使用可能な塗布方法は低コスト化しやすい手法が多いため、コスト削減が可能です。

現在では発電効率が25%を超えるという論文も発表され、またシリコン結晶型の課題とされていた低照度での発電効率でもメリットがあるなど、近年性能が大幅に向上してきています。このような背景もあり、ペロブスカイト太陽電池の研究開発は急速に進んでいます。

材料開発とあわせて生産技術の開発も進んでおり、**生産技術のひとつとして注目されている塗布技術がインクジェット**です。

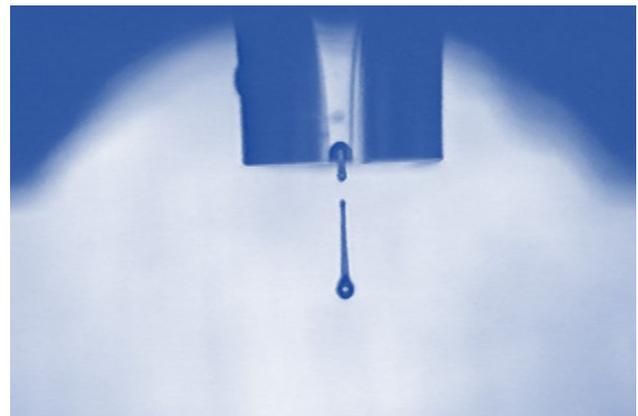


Figure 1. インクジェットヘッドから吐出する液滴

※ ペロブスカイト太陽電池 (Perovskite Solar Cell、PSC) とはペロブスカイト構造の結晶材料を用いる太陽電池。既存の太陽電池に積層することでエネルギー変換効率を向上させるほか、溶液塗布による作成や折り曲げ加工が可能。安価で高効率な太陽電池材料として注目されている。(デジタル大辞泉より引用)

インクジェット塗布におけるメリット

インクジェット技術は $\phi 20 \sim 50 \mu\text{m}$ の微細ノズルから、デジタルデータにもとづいて指定したタイミングで液滴を吐出する技術です。ノズルから吐出した液滴は空中を数mm飛翔し、基板に着滴します。この動作を1秒間に数万回ほど実施する能力を有しています。この微細ノズルを100～5,000個配列したデバイスが産業用インクジェットヘッドです。産業用インクジェットヘッドは、一般的に幅5～10 cm、厚み数cm、高さ数cmの小型デバイスです。この小さなデバイスに100～5,000個の微細ノズルが配列されており、各ノズルから1秒間に数万滴の液滴をON/OFF制御することが可能です。この液滴制御技術によって、デジ

タルデータにもとづいて様々なパターンの形成を実現できます。指定位置に液を滴下するスポットパターン、規則正しくドットを配列したドットパターン・ライン・曲線・円・面などのデジタルデータで作成した任意のパターンを形成できます。厚みの変更も塗布回数、塗布密度の調整によって自在に変更可能です。

さらに、このインクジェットヘッドを薄膜作製に用いた場合、1分間に数 m^2 程度の面積を薄膜厚み0.1～10 μm の条件にて印刷可能です。このように、インクジェットヘッドを多数連結することで、生産速度を飛躍的に増加させることができます。

Figure 2. ペロブスカイト溶液のインクジェット吐出過程

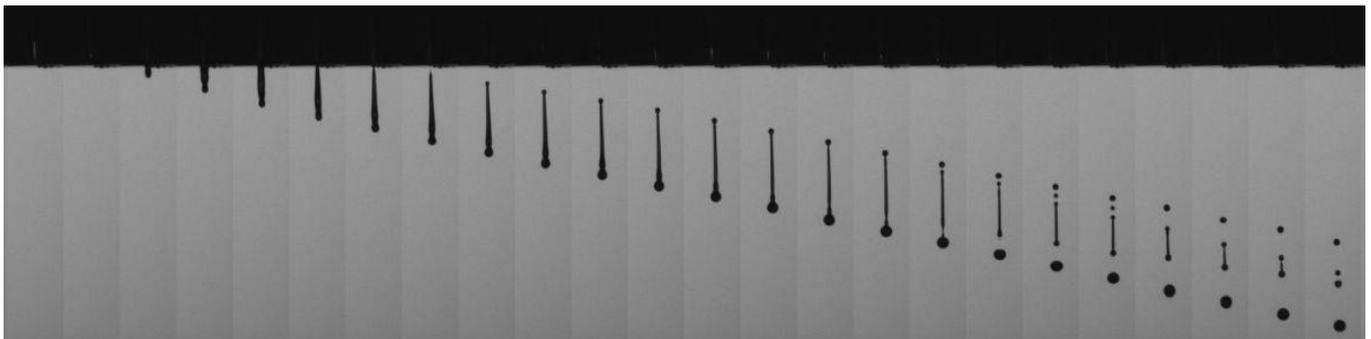
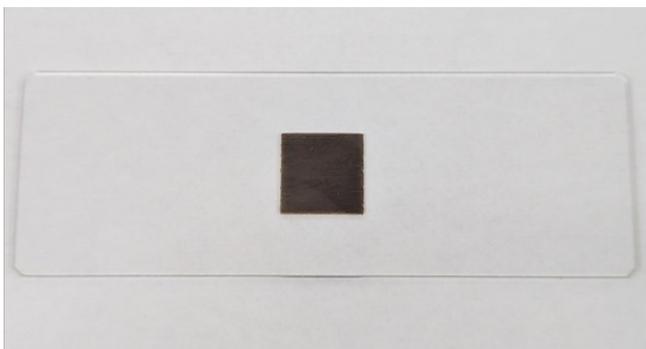


Figure 3. ペロブスカイト溶液の塗布サンプル

(a) スライドガラス基板への薄膜塗布



(b) スライドガラス基板への任意パターン塗布



試験環境：温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 0.2%RH以下
 試験液：ペロブスカイト溶液（DMF・DMSO混合溶媒）
 液滴量：500 pl/滴
 塗布装置：マイクロジェット社製インクジェット塗布装置 PerovsJet®
 観察装置：マイクロジェット社製インクジェット塗布装置 PerovsJet®
 使用ヘッド：マイクロジェット社製ガラス製1ノズルインクジェットヘッドGlassJet®

インクジェット技術を用いる上での課題

インクジェット技術をペロブスカイト太陽電池の塗布方法として用いる場合、インクジェット技術に適した液材・基板表面状態・乾燥工程の確立が求められます。
スピンコート法で用いた液をそのままインクジェット

装置に用いるだけでは、インクジェットヘッドから安定した吐出を実現することは難しく、インクジェットに適した液材の調合が必要です。

以降にペロブスカイト太陽電池製造においてインクジェット塗布法を用いる場合の主な課題を紹介します。

課題1. 液材のインクジェット適性の向上

まずは液材がインクジェット技術に適合していることが必須となります。具体的には、耐薬品性と液物性の適合です。

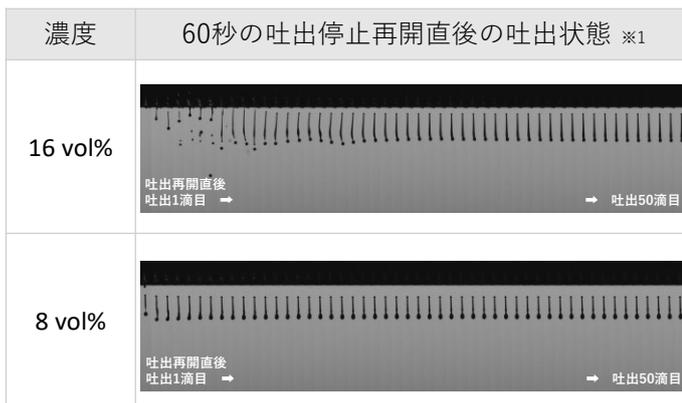
インクジェットヘッドは複数の部材を接着により組付けて実現しているデバイスです。販売されている多くのインクジェットヘッドの吐出対象液はプリンター用のインクであるため、一般的にアタック性は強くありません。しかし、ペロブスカイト液で用いられる溶媒はDMFやDMSOといったアタック性が強い液であり、それらに耐えられるインクジェットヘッドは限られます。

また、インクジェットは液滴が空気中を速度4-10 m/sで飛翔し、対象物に着滴する技術であり、どのような液も吐出できるわけではなく、液物性（粘度・表面張力・比重など）が適合していないと安定的な吐出を行えません。

さらに注意を要する液物性としては、液材の揮発しやすさ（蒸気圧）があります。乾燥しやすい液材は、インクジェットのノズル先端での詰まりを生じやすく、そのような液のインクジェット吐出はトラブルが多発します。これらの対策を液材で行いながら、成膜後の機能も同時に満たす液材開発が重要です。

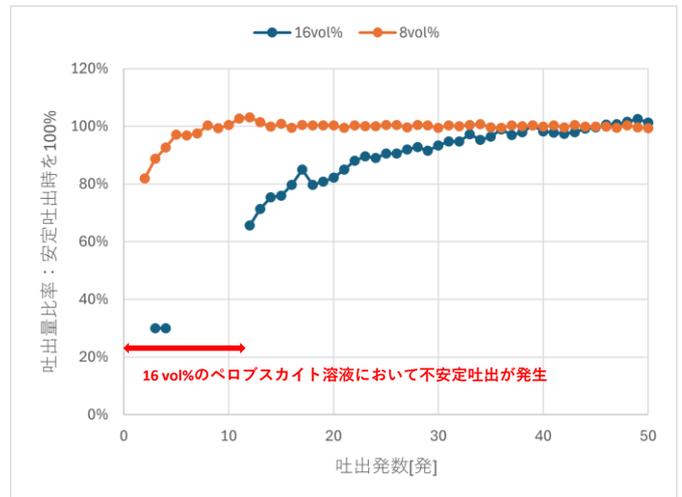
Figure 4. 乾燥による吐出課題

(a) 濃度の違いによる吐出状態



※1 左から吐出再開1～50滴目の画像を示す

(b) 濃度の違いによる吐出量推移



試験環境：温度 25 ± 0.5°C 湿度 0.2%RH以下
試験液：ペロブスカイト溶液 (DMF・DMSO混合溶媒)、液適量 500 pI/滴
使用装置：マイクロジェット社製インクジェット塗布装置 Perovjet®
使用ヘッド：マイクロジェット社製ガラス製1ノズルインクジェットヘッド Glassjet®

課題2. 基板上での濡れ広がり

インクジェット技術は、基板に液を着滴させる技術です。着滴後の成膜状態は、液と基板との接触角や成膜後の液の流動、乾燥時間に依存します。そのため、どのような基板に対しても成膜できるわけではありません。

まず、着滴後の液の広がり具合は、基板と液との接触角（濡れ性）に応じて異なります。

濡れ性の良い基板では液が濡れ広がり薄膜が形成される一方で、濡れ性の悪い基板では液の寄り集まりが発生しピンホールが多発します。濡れ性の良すぎる基板の場合は、成膜はできますが液が目的のエリア

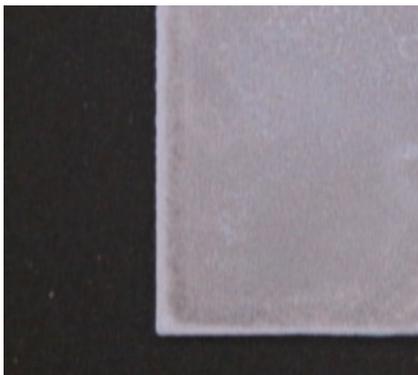
以上に広がってしまうため、目的の厚みの均一な膜を作ることは困難です。目的とする膜状態を得るためには、基板の表面状態（表面エネルギー）のコントロールが重要です。

また、使用する液材によっては、塗布後に周辺部に溶質が集まる**コーヒーリング現象**や、液が流動する**マランゴニ対流**など膜の均一性を損なう現象が発生します。

成膜プロセスでは、このような現象を確認し、液物性や基板表面状態、塗布プロセスの調整を行う必要があります。

Figure 5. 基板と液との濡れ性によって異なる塗布状態

(a) 濡れ性が適している場合



きれいな面を形成

(b) 濡れ性が良すぎる場合



着滴点を中心に液が広がり、
形状を維持できない

(c) 濡れ性が悪い場合



形成した面内にピンホールが発生

試験環境：温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 0.2%RH以下
試験液：ペロブスカイト溶液 (DMF・DMSO混合溶媒)、液適量 500 pL/滴
使用装置：マイクロジェット社製インクジェット塗布装置 Perovsjet®
使用ヘッド：マイクロジェット社製ガラス製1ノズルインクジェットヘッド Glassjet®

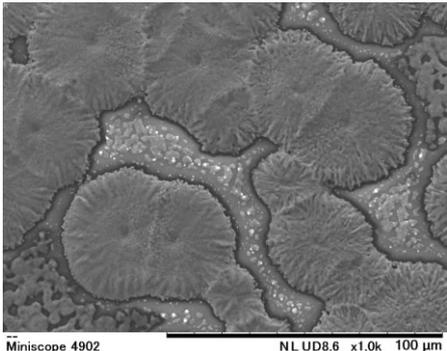
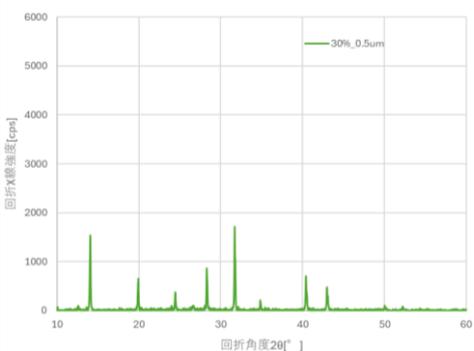
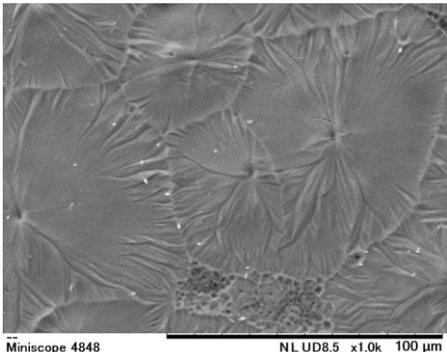
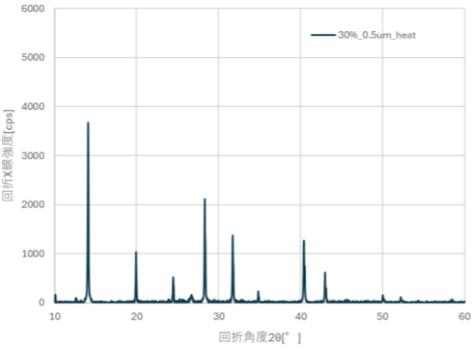
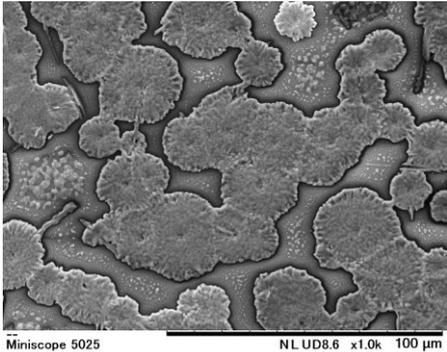
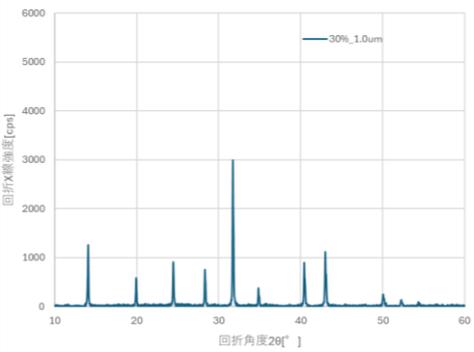
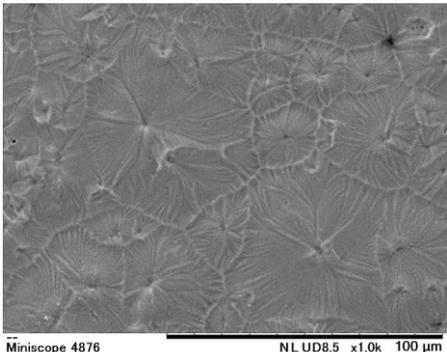
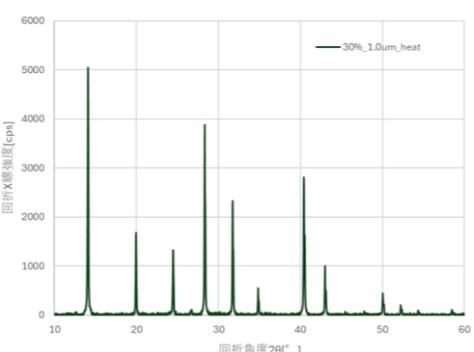
課題3. 塗布後の成膜プロセス

使用する液種・塗布条件・塗布後処理内容に応じて、得られる結晶状態は異なります。インクジェット技術はデジタル制御技術であるため、液の滴下順序、滴下タイミングなどの塗布条件を

変更可能な点が特徴です。工程を変更しながら、成膜状態との相関を把握することが開発において重要となります。

試験環境：温度 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 0.2%RH以下
 試験液：ペロブスカイト溶液 (DMF・DMSO混合溶媒), 液適量 500 pL/滴
 使用装置：マイクロジェット社製インクジェット塗布装置 PerovsJet®
 使用ヘッド：マイクロジェット社製ガラス製1/30インクジェットヘッドGlassJet®

Figure 6. ペロブスカイト溶液塗布後の基板加熱有無による成膜状態の違い

No.	膜厚	後処理	SEM画像	XRD結果
1	0.5 μm	非加熱		
2		100°Cx10分		
3	1.0 μm	非加熱		
4		100°Cx10分		

少量の液で評価できるインクジェット装置

インクジェット塗布プロセスの最適化を行う場合、産業用のインクジェットプリンターを用いることは良い方法とは言えません。

産業用のインクジェットヘッドを用いたプリンターは、装置を稼働させるための必要液量が最低でも100 ml以上、場合によっては1ℓ以上必要です。

大面積の評価や均一性の高いサンプルを作る上では産業用インクジェットヘッドが有効ですが、高価な液を扱う研究開発では少量の液でテスト可能な装置が求められます。

ペロブスカイト太陽電池の薄膜を、少量の液かつ耐薬品性の制約なく様々な材料で、塗布条件を変更しながら、インクジェット塗布により実験したい、そんな要望を満たした装置が、**マイクロジェット社製 基礎研究用シングルノズルパターニング装置“PerovsJet®”**です。この装置は、ガラス製のシングルノズルのインクジェットヘッド“GlassJet®”を搭載した液材料の評価や太陽電池の試作などを目的とした研究開発用の装置です。

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、接着剤不使用のため耐液性が高く、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。

溶媒揮発によるヘッドの目詰まりについては、増粘を抑える特殊な機能を装置に搭載しており、安定吐出が可能です。基礎開発段階では、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効率的に行えます。

液流路やヘッドの構造がシンプルなため、微量な液に対応しており、0.5 mlの液があれば様々な塗膜評価が可能です。また、簡単にヘッドが洗浄できるため、液の交換により複数種類の液体の塗布評価が容易に可能です。

さらに、複数のカメラが搭載されているため現象観察性に優れており、塗布の様子をリアルタイムで観察したり記録することが可能です。そのため、塗布成膜時の課題の把握が容易となります。

装置は小型で、グローブボックスにそのまま搭載することも可能です。専用の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ます。コンパクトサイズでありながら様々な機能を持ったオールインワンモデルです。

PerovsJet® 搭載インクジェットヘッド

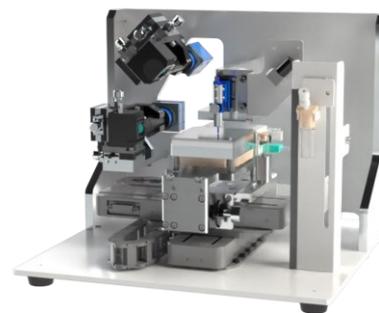
ガラス製シングルノズルヘッド“GlassJet®”

- DMF・DMSOなどにも対応した高耐液性
- 目詰まりしにくい大径ノズルも選択可能
- 少量液（0.5 ml）からの実験も可能
- 16種以上のラインナップから液材に合わせて選択可能



PerovsJet® 装置特徴

1. DMF・NMPなどにも耐性を有する高耐液性ヘッド搭載
2. 任意の液滴量・印刷解像度設定により膜厚調整が容易
3. 0.5 ml以下の少量の液材でのサンプル作製実験が可能
4. プログラマブルヒーターで塗布・乾燥工程などを制御
5. 2台のカメラで着滴と飛翔液滴を観察可能
6. 低湿度環境内での実験を想定した専用グローブボックス（オプション）



インクジェット 塗布装置 PerovsJet

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79-2

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

ホーム
ページ



©2024 MICROJET Corporation. 無断複写・転載を禁じます

The trademarks used herein are the property of MICROJET Corporation or their respective owners.