フェムト秒レーザーによる太陽電池用有機薄膜の加工

倉田 達也, 津田 紀生, 山田 諄, 落合 鎮康

愛知工業大学 工学部電気学科 (〒470-0392 愛知県豊田市八草町八千草1247)

Processing of Solar Cell Organic Thin Film by Femtosecond Laser

Tatsuya KURATA, Norio TSUDA, Jun YAMADA, and Shizuyasu OCHIAI

Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology, 1247 Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392

(Received November 29, 2012)

Solar cells using natural power sources continue to develop rapidly. In the future, we expect to use organic thin film solar cells instead of inorganic solar cells because CO₂ emissions can be reduced during their manufacturing processes. However, the conversion efficiency of organic thin film is lower than that of inorganic solar cells, and organic thin film is also susceptible to heat. We propose secondary processing of organic thin film by high-power laser. Femtosecond laser and YAG lasers are focused on organic thin film in the XY stage to measure the processed thin film by DFM. The transmitted light at the laser's processed zone is measured to estimate the absorbance characteristics. The peak wavelength of the absorbed light of PCDTBT processed by femtosecond laser shifts to a shorter wavelength.

Key Words: Organic thin film, Laser processing, Femtosecond laser, Absorbance characteristic

1. はじめに

近年, 自然エネルギーを利用した太陽電池は急速な発展を遂げており住宅やビル, 工場の屋根に設置されている。また, 電力の供給が難しい場所でのエネルギー源として海洋や山岳地帯の観測機器や人工衛星, 宇宙ステーション等で幅広く用いられている。現在使用されている太陽電池の材料には無機物であるシリコンが主流となっている。これは無機太陽電池の電力変換効率が20~24%までに達している事やレーザー照射による熱加工が容易であるためである。しかし, 資源に制約がある事や融点が高いために製造時にコストがかかってしまう欠点がある。一方, 光吸収層に有機物を用いる有機太陽電池は製造時に発生するCO₂排出量を抑える事が可能で, 資源の制約も少ない。また, 大面積の基板に対して製膜する事が可能である。さらに高い柔軟性を持つことから設置場所の形状にとらわれることが少なく, 幅広い場面での使用が期待される。しかし, 有機薄膜太陽電池は活性層に無機材料を使用した太陽電池に比べて電力変換効率が低い^{1,2)}。現在における有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率としては, 7.4%達成の報告がされるに至っている³⁾。また, 製膜後の表面は損傷を受けやすく, 熱に対して非常に弱いという欠点がある。よって従来の無機系太陽電池の製造の際に用いられたレーザーによる熱加工は不向きである。さらに製膜後の薄膜は電極部を取り付ける等セル化の際に薄膜の加工を行う必要があるが, 従来のレーザー加工では光エネルギーを熱エネルギーに変換する間接加工を行っているために, 熱が表面を伝わる

事で加工を施さない部分にも損傷を与えてしまうという問題が発生する。

そこで本研究では光電界が高く, 且つパルス幅が100 fsであるフェムト秒レーザーを用いて光化学効果を利用した直接加工を行う事で熱による影響を抑えた有機薄膜の加工に応用できるのではないかと考えた。そこでエネルギー依存性, 断面測定から加工の状態を, そして透過光強度特性, 減衰率特性から加工後の材質の変化を調査した。

本研究では製膜後の有機薄膜への加工の際にフェムト秒レーザーを使用する有効性と, 吸収波長の異なる有機薄膜を多層化することによって広い吸収波長域を備えた効率的な有機太陽電池を作り出すことを目的としている。

2. 実験装置

有機薄膜加工にはTHALES LASER社製Alpha10のフェムト秒レーザー(波長800 nm, パルス幅100 fs, 最大出力1 TW)を用いている。また, 比較用のために波長1064 nm, パルス幅15 ns, 最大出力が23 MWのYAGレーザーを使用した。加工の際には射出口から出たレーザー光を金コーティングした軸外し放物面鏡を使用して有効焦点距離である152.4 mm付近に設置したX-Ystage上の有機薄膜へと垂直に照射を行った。その様子をFig. 1に示す。シード光だけが発射されている状態で薄膜に照射するレーザー光の位置を定め, その後フェムト秒レーザーを発射して加工を行った。放物面鏡を使用する事でレン

Fig. 1 Set up for femtosecond laser processing.

ズで生じる収差を防いでいる。射出口からのレーザー光はパワーが高いためにND filterを介して減衰を行った。YAGレーザーでも同様の方法で加工を行った。加工後の薄膜は光学顕微鏡とエスアイアイ・ナノテクノロジー社製走査型電子顕微鏡SPA400-DFMを使用して観測を行った。有機薄膜試料が軟性のために非接触であるダイナミックフォースモード(Dynamic Force Mode: DFM)を使用し、表面形状測定及び、断面測定を行った。また、二次加工後の有機薄膜における材質の変化を吸収波長という点から調べた。Fig. 2に実験装置の概略を示す。光源にはハロゲンランプを使用し、分光器で透過光の波長依存性を測定し、吸光度を求めた。光源からの光を両凸レンズにより集光させて有機薄膜試料を介し、その透過光を再び両凸レンズで集光させて光ファイバを通して分光器へと送っている。分光器にはOceanOptics HR4000を使用した。吸収波長ピーク付近である500~750 nmの光強度が最大になっている。

使用した試料はスピンコート法によって4000 rpmで製膜した。有機薄膜材料にはPoly[[9-(1-octylnonyl)-9H-carbazole-2,7-diyl]-2,5-thiophenediyl-2,1,3-benzothiadiazole-4,7-diyl-2,5-thiophenediyl](PCDTBT) と Poly[(4,8-bis(octyloxy)Benzo(1,2-b:4,5-b')dithiophene-2,6-diyl)(2-((dodecyloxy)carbonyl)thieno(3,4-thiophenediyl)](PTB1)の二種類を使用した。Fig. 3は各製膜法を表している。スピンコート法は高速回転する基板に塗布液を落とし、

Fig. 2 Schematic diagram for measurement of transmitted light.

Fig. 3 Spin coating method and Spray method.

遠心力で製膜する方法である。回転数が高くなる事によってより膜厚を均一にできる。スプレー法では基板の上に溶液を吹き付けて製膜する方法である。スピンコート法のように均一な製膜はできない。また、フェムト秒レーザーでの単発照射による深さ方向を測定するために膜厚が厚い試料が必要であったので、スピンコート法により4000 rpmで製膜したPCDTBT上にPTB7をスプレー法で積層化した試料を作製した。

3. 実験結果及び検討

PCDTBTの薄膜をYAGレーザーで単発照射を行い、加工した有機薄膜の表面を光学顕微鏡で観測した様子をFig. 4に示す。レーザーフルエンスが 3.21 J/cm^2 の場合、加工部の直径が $170 \mu\text{m}$ である。レーザー照射によって有機薄膜は加工されているが、加工部の周辺にも損傷が及んでいるのが確認された。これはシリコンなどの無機材料と異なり熱に弱い有機薄膜はナノ秒程度のパルスでは熱による損傷が起こりやすいためである。一方、フェムト秒レーザーで加工した様子をFig. 5に示す。レーザーフルエンスが 26.4 mJ/cm^2 の場合、加工部の直径が $170 \mu\text{m}$ である。YAGレーザーに比べて加工部周辺の損傷が抑えられているのが分かる。また、Fig. 6, 7ではセル化の際の二次加工を想定して、材料をX-Ystageで一方向に移動させながら、それぞれのレーザーを単発照射し

Fig. 4 Microscope image processed by single shot YAG laser.

Fig. 5 Microscope image processed by single shot femtosecond laser.

Fig. 6 Microscope image continuously processed by YAG laser.

Fig. 7 Microscope image continuously processed by femtosecond laser.

て線としてつなげたものである。穴加工と同様に線状加工でもYAGレーザーでは加工部周辺の損傷が確認されたが、フェムト秒レーザーでは周辺部への損傷が抑えられている。

次にレーザーフルエンスに対する加工穴の面積を測定した結果をFig. 8に示す。加工穴の面積がレーザーフルエンスに依存することが確認された。これはレーザーの光強度がガウス分布をしているためにエネルギーの増加に伴ってしきい値を超える領域が増加するためだと考えられる。YAGレーザーのアブレーションしきい値は1.3 J/cm²でフェムト秒レーザーでは13 mJ/cm²となった。また、YAGレーザーとフェムト秒レーザーを使用した場合を比較するとフェムト秒レーザーはパルス幅が短いので低いレーザーフルエンスで加工が可能である事が確認された。同様にPTB1の試料を用いて単発照射を行うとYAGレーザーではレーザーフルエンスが3.52 J/cm²の場合、加工部の直径164 μmであった。またフェムト秒レーザーでは28.2 mJ/cm²で加工部の直径は140 μmであった。

Fig. 8 Hole area processed by YAG laser or femtosecond laser as a function of laser intensity.

加工後の表面はPCDTBTと同様にYAGレーザーでは加工部周辺に損傷が、フェムト秒レーザーではその損傷が抑えられている事が確認できた。これらの結果から試料の材質によるレーザーでの加工の違いはみられなかった。

次にレーザー照射後のPCDTBT表面形状測定の結果を示す。Fig. 9はYAGレーザーを使用時の、Fig. 10はフェムト秒レーザー使用時のレーザー照射部と未照射部の境界の部分を、原子間力顕微鏡を用いて測定したものである。Fig. 9, 10からはどちらのレーザーを使用しても境界部分は同じ加工状態であるように思われる。そこでFig. 9, 10に示したcross section部分の断面を測定し、境界部を拡大した結果をFig. 11, 12に示す。YAGレーザー照射後の加工部周辺の薄膜表面は断面の形状から粗くなっているのが確認された。これはYAGレーザーのパルス幅が15 nsであることからレーザーの光エネルギーが熱エネルギーに変換され、照射の際に熱が周辺部に伝わったものと考えられる。一方、フェムト秒レーザー照射後の加工部周辺の薄膜表面への損傷が少ないことが確

Fig. 9 Atomic force microscope image processed by YAG laser processing.

Fig. 10 Atomic force microscope image processed by femtosecond laser processing.

Fig. 11 Cross section image processed by YAG laser.

Fig. 12 Cross section image processed by femtosecond laser.

認められた。フェムト秒レーザーでは周囲への熱伝導の時間よりも遥かに短い時間に照射部の励起および温度上昇が終わってしまうからであると考えられる。また、積層化した有機薄膜を使用して深さ方向の測定を行った。フェムト秒レーザーを 0.28 J/cm^2 で単発照射すると、加工断面図から深さ方向に最大 500 nm 程加工ができていたことが確認された。

次にレーザー照射後の有機薄膜試料の材質変化の有無を調べるために透過光測定を行い、そこから吸光度を算出した結果を示す。Fig. 13, 14はガラス、レーザー未加工部、加工部中心、加工部周辺での透過光をカウントしたものである。YAGレーザーでは加工が進み有機薄膜の厚さが薄くなると透過光がより減衰し、吸収よりもむしろ散乱により減衰が起きていると思われる。しかしフェムト秒レーザーを使用した場合、有機薄膜の厚さが薄いほど透過光強度が強く、薄膜での吸収による減衰が起きている。有機溶媒はそれぞれで固有の吸収波長域があり、PCDTBTでは 560 nm 付近で最も吸収が起こる。こ

れよりフェムト秒レーザーを照射した場合、材質に変化が起これることが考えられる。

未加工部の透過光のカウント数を基準として吸光度を算出し、薄膜の加工の位置によって並べたものをFig. 15, 16に示す。

照射前に比べて吸収波長のピークの位置に変化はないが、半値幅が変化することが確認された。これはレーザー照射による加工表面の粗さによって光の散乱が生じたために受光部に入る透過光が減少したためではないかと考えられる。

フェムト秒レーザーを照射した場合、YAGレーザーで見られた半値幅の変化は確認されなかったが、吸収波長のピークの位置が短波長側へとシフトした^{4,5)}。フェムト秒レーザーでは光電界が強いため分子と分子の結合を直接断ち切る事ができ、有機薄膜の高分子が低分子化し、材質が変化したためと考えられる。PTB1ではYAGレーザー、フェムト秒レーザーを照射した場合でも吸収波長のピークの変化が認められなかった。

Fig. 13 Transmitted light through thin film processed by YAG laser.

Fig. 14 Transmitted light through thin film processed by femtosecond laser.

Fig. 15 Measured absorbance of thin film processed by YAG laser.

Fig. 16 Measured absorbance of thin film processed by femtosecond laser.

4. まとめ

有機薄膜太陽電池の加工に対してレーザーを用いて行うことを考え、有機薄膜にフェムト秒レーザーとYAGレーザーを集光照射し、加工特性について検討した。YAGレーザーを照射した場合には加工部周辺にも損傷を与えてしまう事が確認された。しかし、フェムト秒レーザーを用いた場合には加工部周辺に与える損傷を抑えて加工できる事が光学顕微鏡による表面観測及びDFMによる加工断面の測定から分かった。これはフェムト秒レーザーでは周囲への熱伝導の時間よりも遥かに短い時間に照射部の励起および温度上昇が終わってしまうからであると考えられる。

吸光度特性の結果からPCDTBTの薄膜にYAGレーザーを照射した場合には吸光度のピーク波長はほとんど変化しなかった。しかし、フェムト秒レーザーを照射した際に吸収波長のピークが短波長側へとシフトする事が確認された。有機薄膜には固有の吸収波長を持つために加工によって材質の変化が生じたのではないかと考えられる。PTB1ではYAGレーザー、フェムト秒レーザーを照射した場合でも変化が確認されなかった。

謝 辞

本研究は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成プロジェクト #S1001033及び私立大学研究設備補助金の援助を受けて行われた。

参考文献

- 1) J. Xue, *et al.*: Adv. Mater **17** (2005) 66.
- 2) 吉田 隆：薄膜太陽電池の開発最前線 (NTS, 東京都, 2005).
- 3) Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Ting, Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu: Adv. Mater. **22** (2010) 1.
- 4) J. Ru, K. Kojima, T. Mizutani, and S. Ochiai: Jpn. J. Appl. Phys. **49** (2010) 01AE07-1.
- 5) J. Ru, J. Ramajothi, T. Mizutani, K. Kojima, and S. Ochiai: Trans. IEEE Japan **130-A** (2010) 181.