

# 金箔を電極に用いた有機薄膜太陽電池の開発

北陸先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科

村田英幸

## 1. はじめに

有機薄膜太陽電池は、用いる材料と構造によって着色性や半透明性といった意匠性を付与することが可能で、軽量で柔軟性を持たせられるなどシリコンや無機化合物半導体材料を用いた太陽電池にはない優れた特徴を有する。また、有機薄膜太陽電池は、製法が簡便なため生産コストを大幅に低減できる可能性がある。例えば、有機薄膜太陽電池の活性層は溶液を用いた各種塗布法（スピコート法、印刷法）によって大気圧下での作製が可能である。このため、シリコン太陽電池の活性層の製造に不可欠な大型の真空装置が不要となり初期の設備投資を大幅に削減することが可能である。ところが、活性層の上部に形成する電極については、真空蒸着法やスパッタリング法などの真空プロセスを用いて作製されるため、活性層を塗布プロセスで形成するメリットが生かされていない。

真空プロセスを用いずに電極形成を行う方策がいくつか検討されており、その中に電極を貼り合わせて形成する手法が知られている。仮に、薄い金属板を積層して太陽電池の電極が形成できれば、大気圧下での貼り合せプロセス（ロール・トゥ・ロール）による製造が可能となり、比較的安価な装置によって大面積化が容易となる。しかしながら、先行技術で知られている数 $\mu\text{m}$ の金属板を電極に用いた場合には、真空蒸着法で電極を形成した場合に比べて密着性が不足するため発電効率が大幅に低下するといった問題がある。この課題を解決するために我々は、有機太陽電池の電極に純金製の金箔を用いることを検討している。

平成 27 年度までの検討によって、太陽電池の活性層に高分子材料（ポリ 3-ヘキシルチオフェン：P3HT）と PCBM を用いた太陽電池に対して金箔電極を用いることで金電極を蒸着法で形成した太陽電池と同等の発電効率が得られることを明らかにした。しかし、P3HT は、最高の発電効率が 5 %程度と低い値しか得られないことに加えて、材料コストが 80,000 円/g と高価なために低コスト化には限界がある。

そこで平成 28 年度は、発電効率の向上と材料費の低減を目的として太陽電池の活性層材料として、ペロブスカイト型活性層材料を検討した。ペロブスカイト型発電層を用いた太陽電池は、最高発電効率が 22 %とシリコン系太陽電池に匹敵するだけでなく、材料費も 4,000 円/g と P3HT に比べて 20 分の 1 で済むために高効率な太陽電池を低コストで作製できる可能性が大きい。通常、ペロブスカイト太陽電池は溶液塗布法（スピコート法・印刷法）を用いた簡便な作製技術によって作製が可能であるため、生産コストを大幅に削減できる可能性がある。しかし、ペロブスカイト太陽電池の金属電極の製膜方法には通常、真空蒸着が用いられている[1]。

真空蒸着法では、高価な設備やタクトタイムが長くなるため、更なる低コスト化を目指すには大気圧下での一貫した作製技術の開発が不可欠である。我々が開発した有機薄膜太陽電池の電極に金箔を用いる手法 [2]は、ペロブスカイト太陽電池にも適用可能であると考えられる。そこで、本年度は金箔を電極に用いたペロブスカイト太陽電池の作製条件の検討を行ったので報告する。

## 2. 実験方法

ITO 基板上に緻密  $\text{TiO}_2$  (co- $\text{TiO}_2$ )層と多孔膜  $\text{TiO}_2$  (mp- $\text{TiO}_2$ )層をスピコート法により製膜した後、焼成 (500 °C)を行い形成した。ペロブスカイト層は mp- $\text{TiO}_2$ 層上に前駆体の  $\text{PbI}_2$ 層をスピコートし、70 °Cで1時間加熱した後、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液に40秒間浸漬させ、70 °Cで1時間加熱して形成させる二段階製膜法で製膜した。次いで、ペロブスカイト層上に正孔輸送層である Spiro-OMeTAD をスピコートし、70 °Cで30分加熱して形成した。電極はロール式ラミネーション装置を用いて金箔を貼り合わせることで形成した。ラミネート条件は、速度 (0.63 cm/s)と圧力 (0.1 MPa)は固定し、プロセス温度を70、100、150 °C、密着処理回数を3、5、10回と変化させて作製した。作製した素子の特性は J-V 特性から評価した。また、金箔電極と正孔輸送層間の接触面積率をレーザー顕微鏡の解析結果から測定した。

## 3. 実験結果：ペロブスカイト太陽電池の発電効率に及ぼすプロセス条件の影響

プロセス温度依存性の J-V 特性を図1に太陽電池の素子特性および接触面積率を表1に示した。金電極を真空蒸着法で形成した素子に対して加圧下で加熱処理を行うことで素子特性が向上した。これは、ペロブスカイト層の結晶性が改善したためである。[3] 同様の傾向は金箔電極でも確認された。プロセス温度を上げることで短絡電流密度 ( $J_{\text{SC}}$ )が2倍以上向上し、変換効率が3.21%まで向上した。しかしながら、金箔電極を用いた素子は変換効率が低く、直列抵抗 ( $R_s$ )は金電極を蒸着法で形成した太陽電池と比べて3倍以上高かった。これは、金電極/正孔輸送層間の接触面積率に比べて金箔/正孔輸送層間の接触面積率が低いことが原因であると推定された。

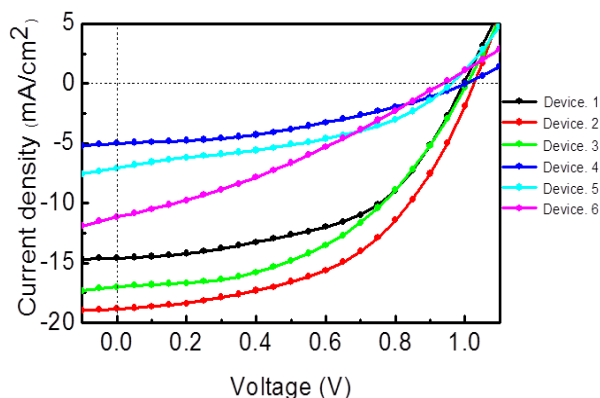


図1 太陽電池特性の作製プロセス条件依存性

表1 ペロブスカイト型太陽電池の電極形成方法が発電効率に及ぼす影響

Device No.	Electrode	$T_{\text{roll}}$ (°C)	$J_{\text{sc}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{\text{oc}}$ (V)	$FF$	$R_s$ (Ω·cm <sup>2</sup> )	Contact Area (%)	$PCE$ (%)
1	Eva. Au	—	14.61	1.04	0.51	18.8	100	7.68
2	Eva. Au	100	18.71	1.03	0.50	16.9	100	9.53
3	Eva. Au	150	16.97	1.00	0.48	19.7	100	8.15
4	Au leaf	70	4.64	1.02	0.31	77.1	26.51	1.90
5	Au leaf	100	6.92	0.93	0.38	73.3	47.12	2.80
6	Au leaf	150	10.68	0.97	0.32	66.5	58.11	3.21

Eva. Au : 金電極を蒸着によって作製した太陽電池  
 Au leaf : 金電極に金箔を用いて作製した太陽電池

そこで、変換効率に違いが生じた原因を明らかにするために金箔電極と発電層との接触面積を評価した。得られた結果を図2および表2に示した。金箔表面の画像よりプロセス温度増加に伴い、シワが少なくなり平坦部分の割合が増加している。プロセス温度上昇に伴う直列抵抗の低下は、金箔/正孔輸送層間における接触面積の増加に良く一致した。このことから、金箔電極では金箔/正孔輸送層間の接触面積率が素子特性に及ぼす影響が支配的であることを示唆しており、金箔電極を用いた太陽電池特性は接触面積率に強く依存することが分かった。

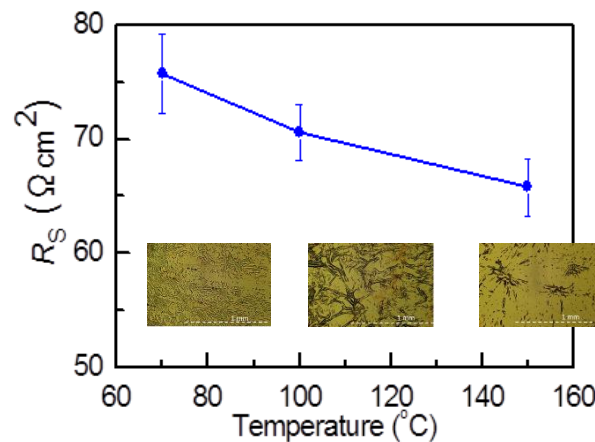


図2 太陽電池の直列抵抗と金箔表面形状の作製プロセス条件依存性

表2 金箔/正孔輸送層間の金箔の接触面積率の加熱温度依存性

加熱温度 (°C)	70	100 °C	150 °C
接触面積率 (%)	26.51±8.41	47.12±2.36	58.11±1.23

#### 4. まとめ

金電極を蒸着法で形成したペロブスカイト型太陽電池の性能は、電極形成後に加圧下で加熱処理を行うことで向上することが分かった。これは、ペロブスカイト層の結晶性が改善したためと考えられる。加圧下での加熱処理の最適温度は、100℃であった。

一方、金箔を用いて作製したペロブスカイト型太陽電池の特性は、加圧下での加熱温度が 150℃ の時に最大となった。金箔/正孔輸送層間における接触面積を加熱温度を変えて評価したところ、温度が 150℃ の時に金箔の接触面積が最大となった。以上の結果から金箔電極を用いたペロブスカイト型太陽電池の特性は、金箔/正孔輸送層間の接触面積率によって律速されていることが分かった。

#### 参考文献

- [1] J. Burschka, et al., *Nature*, **499**, 316-319 (2013)
- [2] N. T. Razali, et al., *Appl. Phys. Express*, **7**, 111602 (2014).
- [3] J. Xiao, et al., *J. Mater. Chem. A*, **3**, 5289-5293 (2015).