

塗布形成法による積層型有機薄膜太陽電池

Stacked Organic Thin-Film Solar Cell Manufactured with Coating Process

阪井 淳* · 河野 謙司*
Jun Sakai Kenji Kawano

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上のため、塗布形成法による積層型有機薄膜太陽電池の開発において、ITO（インジウムすず酸化物）薄膜を中間層として挿入することによって、下部太陽電池の損傷を防止し、世界で初めて動作させることに成功した。

この積層型有機薄膜太陽電池は、開放端電圧（ V_{OC} ）が単層太陽電池の1.6倍に当たる1.34 V、エネルギー変換効率が1.3倍に当たる3.1%の値が得られており、ITO中間層を挟んで上下のセルが直列に接続していることが確認され、高い開放端電圧と変換効率を有している。

In the development of a stacked organic thin-film solar cell by using a coating process for improved energy conversion efficiency, the stacked cell has been successfully used for the first time in the world by inserting an ITO (Indium-tin oxide) thin film as an intermediate layer for protecting the lower-layer cell from damage during coating.

This stacked organic thin-film solar cell delivers an open circuit voltage (V_{OC}) of 1.34 V, which is 1.6 times the voltage from a single-layer solar cell, and the energy conversion efficiency of 3.1 %, 1.3 times that of a single-layer cell. The stacked cell with its lower and upper layer connected in series and separated by an ITO intermediate layer has been confirmed to provide high Voc and conversion efficiency.

1. ま え が き

現行の無機系太陽電池は、シリコンや化合物半導体材料をベースに半導体プロセスを用いて作製されるのに対し、有機薄膜太陽電池は、ポリマ系半導体材料やフラーレン等の材料をベースに塗布プロセスによって作製されるため、安価、軽量、フレキシブルといった特徴を備え、それらを活かした用途が期待されている。近年、有機薄膜太陽電池の変換効率が徐々に向上するにつれ、次世代太陽電池の一つとして注目を浴びようになってきている。

表1に主な太陽電池の特徴を示す。地球温暖化防止を背景に太陽電池の需要が急増し、シリコンの供給が逼迫した状態が続いている。このようなシリコン供給不安を背景に、電池材料の使用量が少なく低コストで製造可能な薄膜型太陽電池に対応するため、関連企業は生産能力を急速に拡大させている。

しかし、これらの需要急増は各国政府の補助によるところが大きく、新エネルギーとして本格普及させるためには、火力発電や、原子力発電と同等の発電コストを達成しなければならない。そのためには、さらに高性能な次世代太陽

電池の開発が必要で、わが国の太陽光発電の国家プロジェクトでは、有機系太陽電池がその候補の一つとして位置づけられている。

表1 各種太陽電池特徴比較

	太陽電池種類	変換効率	特徴と課題
無機系	結晶シリコン太陽電池	24 %	製造エネルギー大 シリコン供給不安
	薄膜シリコン太陽電池	15 %	低コスト（対結晶 Si） 電池材料使用量少
	薄膜化合物太陽電池	19 %	
有機系 （研究中）	色素増感太陽電池	11 %	超低コスト（対無機系） 製造エネルギー少 効率、信頼性開発中
	有機薄膜太陽電池	5 %	

一方、民生用電子機器のトレンドに着目すると、ユビキタス社会の到来や安全・安心ニーズの高まりを受け、携帯機器、セキュリティ、防災システム等独立電源を必要とする分野も拡大基調にあることから、軽量、フレキシブルでデザイン性に優れた太陽電池の需要増も予測される。

以上のような需要動向に対し、有機薄膜太陽電池はそれらのニーズに応える可能性を有する太陽電池と考えられる

* 先行技術開発研究所 Advanced Technologies Development Laboratory

が、現状は基本的な変換効率と信頼性の向上を図り、実用化の可能性の検証を行っている段階にある。本稿では、塗布形成法により変換効率を高めた積層型有機薄膜太陽電池を動作させることができたので、その内容を報告する。

2. 有機薄膜太陽電池の構造と課題

2.1 構造と動作メカニズム

有機薄膜太陽電池の発電メカニズムを図1 (a) に従って説明する。光エネルギーを吸収して最初にエキシトンが生成されるが、有機薄膜内での正孔-電子ペアの結合エネルギーが高いためすぐに自由キャリアとならずにエキシトンのまま拡散移動し、pn 接合界面に到達したもののだけが電荷分離に至る。電荷分離によって生成された正孔と電子が、内蔵電界によるドリフトあるいは拡散によって、おのおのの電極まで到達して発電動作が行われる。接合界面から拡散長以上離れて発生したエキシトンは、電荷分離に至らず再結合により失活する。有機半導体のエキシトン拡散長が約 20 nm と極端に短いため、キャリアを収集できる領域は pn 接合界面から ± 20 nm 以下の範囲に限られることから、通常の平面型の pn ヘテロ接合では発生電流が小さい¹⁾。

次に変換効率向上のための大きなブレークスルーとなったバルクヘテロ接合型のデバイス構造を図1 (b) に示す。

図のように p 型、n 型がナノスケールで混在した光電変換層を備え、pn 接合界面が膜全体にわたって分散していると、生成したほとんどのエキシトンは pn 接合界面に到達できることになり、電荷分離に至る効率が高められる。分離された正孔と電子は、膜中で相互に入り組んだ p 型、n 型のネットワーク状の輸送経路を通して、それぞれ陽極、陰極へ輸送される。一般的に、n 型材料には高い電子輸送性を備えるフララーレンを用いることが多い。フララーレンをある濃度以上 (約 10 vol%) 充填すると、必ず膜厚方向に数珠状につながる経路が形成され、それが電子の輸送経路となる。またフララーレン間の電子移動は、ホッピング伝導によるものとされている²⁾。

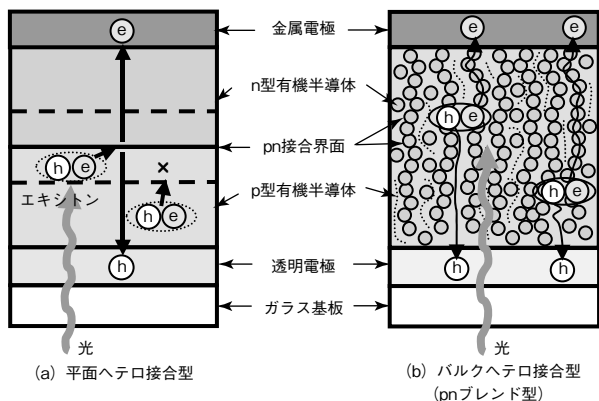


図1 有機薄膜太陽電池の構造と動作概要

2.2 高効率化の課題

有機薄膜太陽電池の変換効率は、図1 (a) の平面ヘテロ接合型では 1 % 以下であったが、図1 (b) のバルクヘテロ接合型では効率が 2 % 以上に向上している。さらに、効率向上を目指して現構造でのエネルギーロスを分析した結果、もっとも大きなロスが入射光 (太陽光) の多くが透過してしまう未吸収ロスであることがわかった。

この未吸収ロスには、膜厚不足による透過ロスと、太陽光スペクトルと材料の光吸収スペクトルとの違いによる透過ロスがある。図1 (b) において、有機太陽電池の膜厚は電子および正孔の走行可能距離から約 200 nm であるのに対し、入射光を十分吸収するための膜厚は 300 nm 以上必要なため、一部透過ロスが生じる。

図2 に代表的な有機半導体の光吸収スペクトルと、太陽光のスペクトルを示す。太陽光は、紫外から 1000 nm 以上の近赤外に至る広範囲なスペクトルを示すのに対し、1 種類の有機半導体の光吸収波長範囲は、約 300 nm と狭い。ただ材料によって光吸収ピーク波長が異なるため、それらの材料を組み合わせることで、広い吸収帯域を備える太陽電池が得られることがわかる。

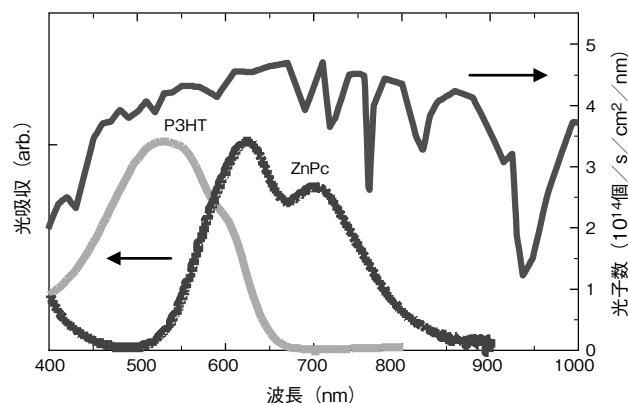


図2 有機半導体光吸収スペクトルと太陽光光子数スペクトル

以上のことから、光吸収効率を向上させるためには、複数の太陽電池を縦に積層する構造をとることが有効である。積層化には、太陽電池を直列接続動作させるための接続層 (中間層) が必要となる。この中間層に必要な特性は、二つの太陽電池をオーミックに接合することと、光透過性に優れることが挙げられる。薄膜シリコンのようなドライブプロセスでは、発電層や中間層を含む多層膜を比較的容易に形成できるが、有機薄膜太陽電池のような塗布形成による太陽電池特有の課題として、上部の太陽電池を塗布するときに、その直下部の太陽電池を損傷させないための保護機能が必要になる。

本研究の主たる目的は、塗布形成による積層型有機太陽電池を安定動作させるための中間層を開発することである。

3. 積層型有機薄膜太陽電池

3.1 中間層材質の検討

検討に用いる有機半導体材料および積層型有機薄膜太陽電池の模式図を図3および図4に示す。

発電層のp型材料として、(poly[2-methoxy-5-(3',7'-dimethyl-octyloxy)-1,4-phenylene vinylene] (以下、MDMO-PPVと記す)を、n型材料に[6,6]-phenyl C₆₁-butyric acid methyl ester C60誘導体(以下、60PCBMと記す)を用いる。これらを選択する理由は、単層太陽電池として安定動作することが確認できているからである。効率向上のためには、2章で述べたように光吸収帯域の異なる材料を用意すべきであるが、ここでは積層型として直列接続動作させることを目的とし、二つの発電層は同じ材料を採用する。

中間層としては、Agの極薄層(5 nm, 20 nm)と透明電極であるITO層(20 nm)を検討する。また有機太陽電池の動作には、正電極と発電層の間に正孔輸送層を挿入することが欠かせないが、これにはpoly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(4-styrene sulfonate)(以下、PEDOT:PSSと記す)を用いる。

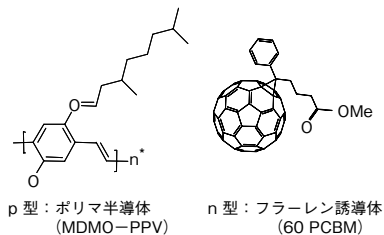


図3 有機半導体材料の化学構造

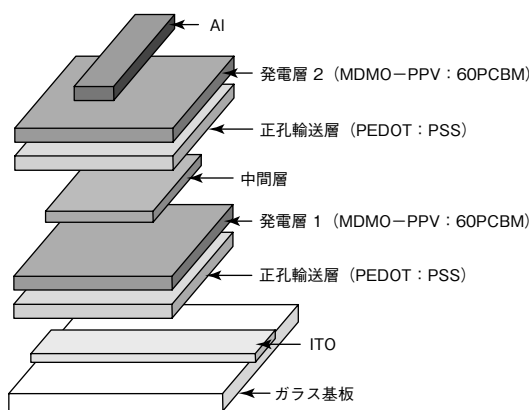


図4 積層型有機薄膜太陽電池デバイス構造

3.2 実験方法

図4に従って、デバイスの作製方法を示す。

ITO基板は、有機溶剤中で超音波洗浄後、ドライ窒素で乾燥する。その基板の上にPEDOT:PSSをスピコートで形成し、大気中において200℃で乾燥して水分を除去

する。乾燥後、ただちにアルゴン雰囲気グローブボックスに移送し、80 nmの発電層(MDMO-PPVと60PCBMを1:4の質量比で混合)をスピコートで形成してアルゴン雰囲気中でベーキングを行い、そのあとに中間層を形成する。中間層として、まず真空加熱蒸着により5 nmおよび20 nmの2種類の膜厚のAg中間層を形成する。またITOの場合、マグネトロンスパッタ装置を用いて20 nmの中間層を形成する。中間層形成後、PEDOT:PSS層および発電層(MDMO-PPV:60PCBM)を同じようにスピコートで形成し、最後に電極としてAlを真空加熱蒸着により120 nm形成して積層型有機薄膜太陽電池を得ている。

この積層型有機薄膜太陽電池の特性評価(開放端電圧 V_{OC} 、短絡電流密度 J_{SC} 、形状因子FF、エネルギー変換効率PCE)は、光照射強度 100 mW/cm^2 、AM1.5ソーラシミュレータ(Oriel社製)を用いて行う。また、構造解析としては、透過型電子顕微鏡(TEM)による断面観察と元素マッピングによる各層断面の元素分布観察により行う。

3.3 結果および考察

3.3.1 Ag中間層構造

図5にAgを用いた積層型有機薄膜太陽電池の電流-電圧曲線を示す。比較として単層セルの曲線も併せて表記する。

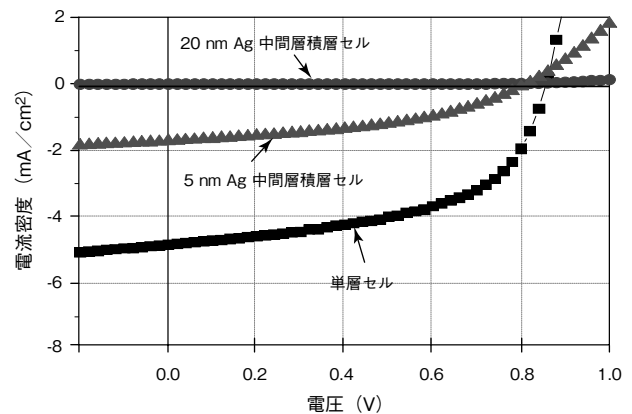


図5 積層型有機薄膜太陽電池 I-V 特性 (Ag 中間層構造)

単層セルの構成はITO/PEDOT:PSS/MDMO-PPV:60PCBM/Alである。この太陽電池は、 V_{OC} :0.84 V、 J_S :4.6 mA/cm²、FF:0.59、PCE:2.3%の特性を示している。

一方、Agを中間層として用いた積層型有機薄膜太陽電池の V_{OC} は0.80 V(5 nm)、0.74 V(20 nm)であることから、二つの発電層が直列に接続して形成できていないことがわかる。その原因を調べるため、20 nmのAg中間層を用いた積層型有機薄膜太陽電池について、TEMを用い

て断面観察と元素分布の観察を行う。

その結果を図6に示す。白線はAg中間層とその上に設けたPEDOT:PSS層の境界を示している。

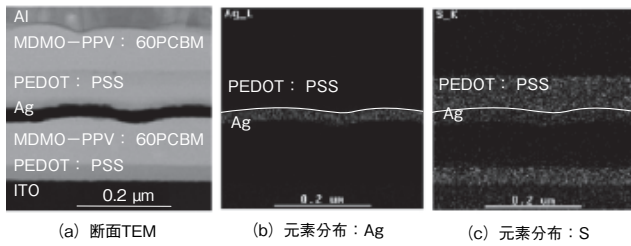


図6 Agを中間電極とする積層型太陽電池の断面TEMおよびTEM-EDX観察

図6(b)の断面TEM像から、中間層のAgは波打ってはいるが、積層構造が形成されていることが観察できる。図6(c)はPEDOT:PSS層中に含有されるS(硫黄)の分布を示したもので、この図からAg中間層中においてSが検出されていることがわかる。Sがどの段階でAg中間層中に拡散したのか、またAgがSの存在下で劣化しているかどうかは不明であるが、少なくとも、Ag中間層はPEDOT:PSS層によって、あるいはその形成過程でダメージを受けていると考えられる。

3.3.2 ITO中間層構造

次に、Ag中間層よりも化学的に安定した緻密な膜を形成すると考えられるITOを中間層に用いて評価を行う。図7にそのときの電流-電圧曲線と、比較として単層セルの曲線も併せて示す。また表2に太陽電池特性を示す。図7から、ITOを中間層に用いた積層型有機薄膜太陽電池において、 V_{OC} の向上がみられる。

中間層にITOを用いることにより、塗布形成が可能で高効率な積層型有機薄膜太陽電池を得られることを示している。 V_{OC} は単層セルの約1.6倍、エネルギー変換効率においては単層セルの約1.3倍の値が得られていることから、ITO中間層を挟んで、下部のセルと上部のセルが直列に接

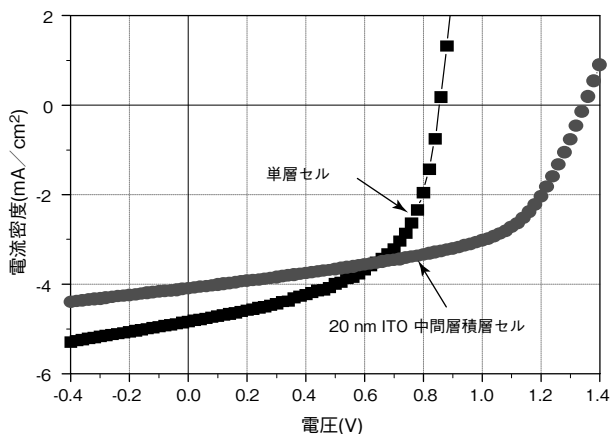


図7 積層型有機薄膜太陽電池 I-V 特性 (ITO 中間層構造)

表2 単層, 積層太陽電池特性比較

種類	V_{OC} (V)	J_{SC} (mA/cm ²)	FF	PCE (%)
単層	0.84	4.6	0.59	2.3
積層	1.34	4.1	0.56	3.1

続していることがわかる。

積層型は同じ入射光(太陽光)を複数のセルで分割して吸収するため、その J_{SC} は単層型より低い値を示す。今回は積層した発電層の膜厚が80nmと薄く、上部セルに吸収されずに下部セルに到達した光が多かったため、単層型と比較して J_{SC} の低下は10%程度に収まっている。

FFは、電気抵抗成分が増大すると低下する。積層型では、中間層が直列抵抗成分になるため、単層型と比較して5%程度低下している。

図8に20nmのITO中間層を用いた積層型有機薄膜太陽電池の断面観察を示す。

ITO中間層を用いることにより、Ag中間層で観察されたSの拡散が抑えられていることがわかる。

これらの結果から、本検討で用いたITO薄膜は、積層構造を維持するだけの構造的な強度と、上部PEDOT:PSS層、および発電層形成時の下層への影響を防止できる化学的な安定性を有しており、塗布法による積層型有機薄膜太陽電池を実現するための中間層として優れた材料であることがわかる。

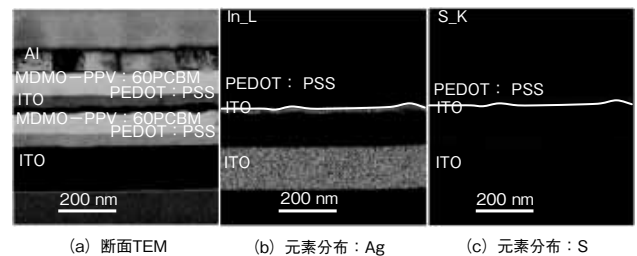


図8 ITOを中間電極とする積層型太陽電池の断面TEMとTEM-EDX観察結果

一方課題は、積層型の開放電圧が単層型の2倍より約0.3V低いことである。有機太陽電池の発生電圧の起源には、p型、n型材料のエネルギー準位の差と発電層を挟む両側の電極における仕事関数の差が大きく寄与する。今回試作した上部太陽電池の電極構造は単層太陽電池と同様であるのに対し、下部太陽電池は同じITO電極で挟まれていて仕事関数の差が生じないことから、下部太陽電池で約0.3Vのロスが生じたと考えられる³⁾。

今後は、発電層と電極の間へのバッファ層の挿入等により、仕事関数のバランスを調整して開放電圧の向上を図る必要がある。

4. あとがき

有機薄膜太陽電池のエネルギー変換効率向上のため、塗布形成法による積層型有機薄膜太陽電池の開発において、ITO 薄膜を中間層として挿入することによって、下部太陽電池の損傷を防止し、世界で初めて動作させることに成功した。

この積層型有機薄膜太陽電池は、開放端電圧 (V_{OC}) が単層太陽電池の 1.6 倍に当たる 1.34 V、エネルギー変換効率が 1.3 倍に当たる 3.1 % の値が得られており、ITO 中間層を挟んで上下のセルが直列に接続していることが確認され、高い開放端電圧と変換効率を有している。

今後の展開として、MDMO-PPV が太陽光の短波長域 (~ 500 nm) を吸収する材料であるため、長波長光を吸収する材料およびそれを応用した単層セルを開発し、MEMO-PPV と組み合わせて、広い吸収帯域を備える積層型太陽電池を開発する予定である。

有機薄膜太陽電池の最終ターゲットは住宅用太陽光発電システム等の電力用途であるが、現時点では変換効率、耐久性とも大きく不足するため、そこに至る過程において、この太陽電池の特徴である軽量、フレキシブル、高いデザイン性を活かした小型電力用途への展開を図っていきたい。

本稿における研究開発は当社で行ったものであるが、その後も (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「太陽光発電システム未来技術研究開発」事業の支援のもとで継続推進しており、関係各位に感謝いたします。

*参考文献

- 1) C. W. Tang : Two-layer organic photovoltaic cell, Appl. Phys. Lett., 48, 183 (1986)
- 2) F. Padinger, R. S. Rittberger, N. S. Sariciftci : Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells, Adv. Funct. Mater., 13, 85 (2003)
- 3) K. Kawano, N. Ito, T. Nishimori, J. Sakai : Open circuit voltage of stacked bulk heterojunction organic solar cells, Appl. Phys. Lett., 88, 073514 (2006)

◆執筆者紹介



阪井 淳

先行技術開発研究所



河野 謙司

先行技術開発研究所