

有機ペロブスカイト太陽電池の低温作製技術開発 Technique of Lower Temperature Fabrication Process for Organic Perovskite Solar Cells

森 竜雄[†], 星野正人^{††}, 池田幸治^{††}
Tatsuo Mori[†], Masato Hoshino[†], Kouji Ikeda[†]

Abstract Organic perovskite solar cells (OPSC) have some attractive advantages as high power conversion efficiency (PCE), solution processability and so on. However, if a plastic substrate is considered for reducing the cost and light-weight of cells, the lower temperature fabrication process must be developed. In this study, we discussed the low temperature sintering process for a conventional OPSC and the fabrication process for an inverted OPSC. Although the OPSC with a high PCE was not successful in the former method, the OPSC with ~7 % PCE could be fabricated in the latter method.

1. 緒言

有機ペロブスカイト太陽電池は、2009年この色素増感太陽電池に有機ペロブスカイトを増感色素として横浜桐蔭大学の宮坂グループが初めて利用したことを端緒としている[1]。このときの変換効率は約3%に過ぎなかったが、塗布で成膜できるジアミン誘導体 Spiro-OMeTAD を用いた全固体型の太陽電池が2012年に発表され、変換効率9.7%を示した。現在では、変換効率は20%を超え、一気に有望な太陽電池材料として注目されている。有機ペロブスカイトは800nmの波長領域まで吸光係数が高く、1V以上の開放電圧が実現できるので、高い変換効率が実現できる。プラスチック基板を用いた太陽電池は、軽い上に曲げるなどの変形が可能という従来にない特長を有することから、新しい機能を持つ太陽電池として実用化が期待されている。そのためには、ペロブスカイト太陽電池の光電極をプラスチック基板が耐えうる200℃程度の低温で焼成することが求められている。

有機系太陽電池を、ガラス基材を用いて作製することは現在主流となっているシリコン太陽電池やCIS太陽電池とほぼ同様なセルの厚みを有することになるので、代替品となるためには低コストに加えて耐久性を比較する必要がある。しかしながら、無機系太陽電池のセル寿命

はセルそのものよりも周辺材料である絶縁材料やシステムデバイスによって決定される。現在製品寿命として20年が設定されているが、これを30年としてもセルそのものの耐久性にはほとんど問題ない。そのため、有機系太陽電池を代替品として置き換えることは困難である。

有機系太陽電池の用途として、その軽量性やフレキシブル性に加えて、半透過性が実現できる特長を活かして、ガラスや壁へ貼り付けて利用するなど新規用途、特にエネルギーハーベストに活用できるものと期待される。

ここではまずは従来材料および構造を用いて低温での作製を行った。その後高温焼成を必要としない逆構造で作製し、それがどのような特性が出るかを評価した。

2. 実験方法

2.1 実験試料

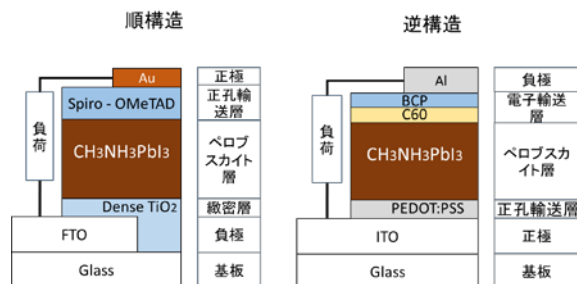


図1 有機ペロブスカイト太陽電池の試料構造

[†] 愛知工業大学 工学部 電気工学科 (豊田市)

^{††} 株式会社榎屋 (名古屋市)

図 1 に試料構造を示す。順構造ではフッ素ドーパ透明電極(FTO)を用いて、その上部に酸化チタン緻密層を形成する。その後、酸化チタンメソ層を使用する素子構造もあるが本研究ではそれを用いないプレーナ構造とした。それゆえ、酸化チタン緻密層に直接有機ペロブスカイト活性層を形成する。正孔輸送層であるジアミン誘導体(spiro-OMeTAD)をスピコートで形成し、金を蒸着し正極とする。電子は FTO に正孔は金に流れ込み、セル内部の電流の流れは FTO から金という方向である。一方、逆構造では、ITO を用い、正孔輸送層としてポリチオフェン誘導体 PEDOT:PSS を形成させて、その上部に有機ペロブスカイト活性層を形成する。その後、電子輸送として C60 とバソクプロイン(BCP)を形成して、Al を真空蒸着として負極とする。電子は Al に正孔は ITO に流れ込み、セル内部の電流の流れは Al から ITO という方向である。

酸化チタン緻密層、spiro-OMeTAD、PEDOT:PSS はスピコート法で作製した。C60 と BCP と電極金属は真空蒸着法を用いて作製した。活性層は PbI_2 層を形成した後、ヨウ化メチルアミン溶液に浸漬する、二段階法で作製した。

2.2 特性評価

試料はエヌエフ回路の LCZ メータ (ZM2371) にてインピーダンスを測定して、簡易的なスクリーングを行い正常な試料のみ太陽電池特性を評価した。太陽電池素子の電流-電圧特性の測定系制御は株式会社サンライズの太陽電池測定プログラムを使用して行った。分光計器製ソーラーシミュレータ (Xe-S150) で擬似太陽光 (100 mW/cm^2 に調整) を素子に入射し、電源一体型電流測定装置 (KEITHLEY 2400) でバイアス電圧をかけ、電流値を測定した。分光光度計 (UV-2450、島津製作所) を用いて、可視紫外 (UV-vis) 吸収スペクトルの測定を行った。膜厚の測定は小坂研究所表面段差計 (SURFCODE ET-200) を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

順構造では FTO 上に形成する酸化チタン緻密層をゾルゲル法にて作製するが、これを完全な酸化チタンにするために 500°C にて焼結する。この温度にはプラスチック基材はもとより ITO 基板も耐えられない。この焼結温度を 150°C に低下させて、酸化チタン緻密層を形成して作製を試みた。なお、酸化チタン緻密層が不完全であるため、四塩化チタン酸浸漬処理を行い、不完全性を補うようにした。

図 2 が低温処理して作製した酸化チタン緻密層を利用した有機ペロブスカイト太陽電池の光電流と暗電流である。電圧を低い方から高い方にスキャンすることをフォワードスキャン、高い方から低い方へスキャンすることをリバー

スキャンとする。一般にリバーズスキャンの方が大きくなるが、理想的にはヒステリシスのない同じ軌跡を取ることが望ましい。光電流は正常な太陽電池特性を示さず、S 字型や直線となってしまった。また、第 4 象限において光電流と暗電流は一致せず、リーク電流が多く発生していることがわかる。

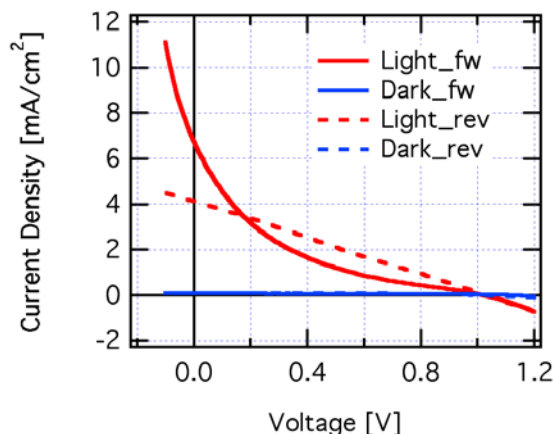


図 2 低温焼成した酸化チタン緻密層を有する有機ペロブスカイト太陽電池の光電流および暗電流特性

そこで逆構造型として、低温作製を目指した。逆構造では PEDOT:PSS 層を 200°C でアニールするが、 500°C まで上昇させないので、加工が用意で低抵抗な ITO を利用することができる。

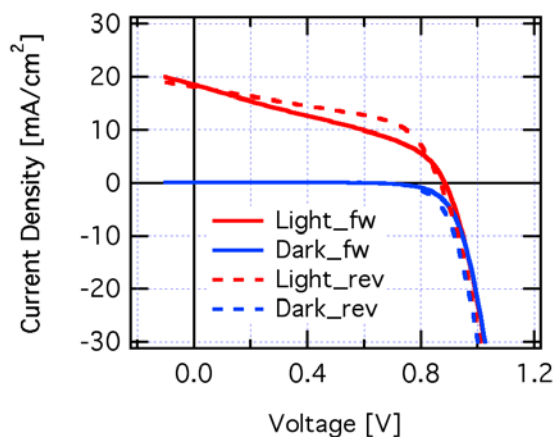


図 3 逆構造型有機ペロブスカイト太陽電池の光電流および暗電流特性

図 3 は逆構造型有機ペロブスカイト太陽電池の光電流および暗電流特性である。光電流カーブは包茎になることが理想的であるが、図 2 の光電流カーブに比較して改善された。また、電流スキャン方向の違いによるヒステリシスも比較的小さい。第 4 象限における光電流と暗電流はほぼ一致している。図 4 に順構造の高温および低温作製した酸化

チタン緻密層を有する試料と逆構造型試料の逆スキャン光電流を比較する。また表 1 に太陽電池パラメータをまとめる。

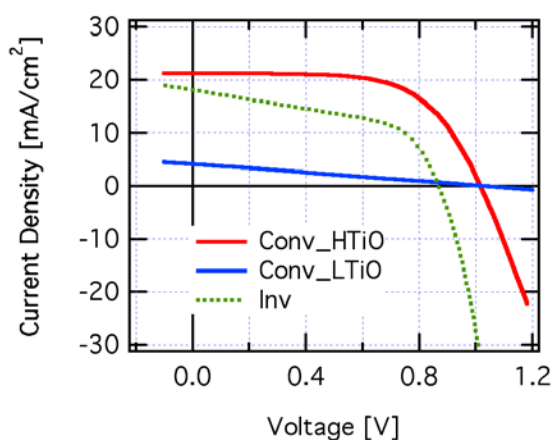


図 4 有機ペロブスカイト太陽電池特性の作製手法の比較

表 1 太陽電池パラメータの比較

試料	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF	PCE [%]
順構造 高温 TiO	21.4	0.998	0.539	11.5
順構造 低温 TiO	5.43	1.02	0.151	0.841
逆構造	18.3	0.875	0.433	6.94

通常形状因子(FF)が悪い試料では、開放電圧 V_{oc} が低下することが多いが、低温焼成酸化チタンを利用してもそれほど V_{oc} は低下しない。逆構造セルでは J_{sc} は少し低いものの、 V_{oc} や FF が少しずつ低いために、変換効率は 7% 程度となっている。

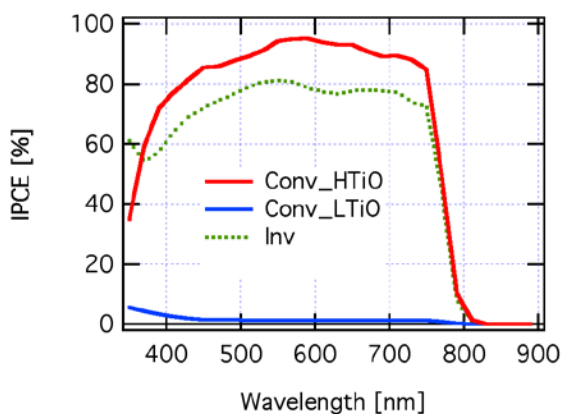


図 5 有機ペロブスカイト太陽電池 IPCE 特性の作製手法の比較

図 5 は図 4 の試料の IPCE スペクトルである。高温焼成 TiO を用いた有機ペロブスカイト太陽電池の特性は必ずしもベストではないが、得られた J_{sc} から見れば有機ペロブスカイト層が有効に作用していることが理解される。逆構造型は活性層からの光キャリア生成が少し損なわれている。低温焼成 TiO を用いた有機ペロブスカイト試料では、この活性層からの光キャリアがほとんど形成されていない。吸光度は試料によって大きく差が見られないので、活性層の違いなどが影響しているものと考えられる。

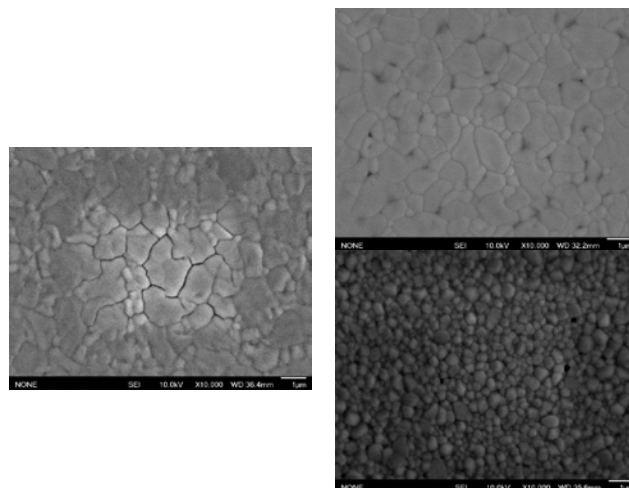


図 6 有機ペロブスカイト活性層の SEM 写真 左上高温 TiO 上 右上 低温 TiO 上 左下 PEDOT:PSS 上

図 6 は有機ペロブスカイト活性層の SEM 写真である。低温 TiO 上では、粒径が小さく、他の 2 つと異なっている。また、PEDOT:PSS 上では粒界に隙間があり、こうした欠陥が特性低下に反映している可能性がある。

5. 結言

有機ペロブスカイト太陽電池の低温作製技術について検討を行った。従来の順構造型では酸化チタン緻密層の形成が非常に重要であり、これを改善すれば逆構造のように ITO 電極付きプラスチックフィルムを利用することが可能である。一方、逆構造では有機ペロブスカイト活性層の欠陥なき形成過程の改善が重要であることがわかった。今後他の手法を組み入れることにより、セルの特性向上を推進したい。