

〈一般研究課題〉 有機ペロブスカイトによるシート状薄膜太陽電池の  
開発と高性能化

助成研究者 愛知工業大学 森 竜雄



## 有機ペロブスカイトによるシート状薄膜太陽電池の 開発と高性能化

森 竜雄  
(愛知工業大学)

## Process development of sheet-like solar cell using organic perovskite

Tatsuo Mori  
(Aichi Institute of Technology)

### Abstract :

We report the effect of  $\text{TiO}_2$  compact layer for the improvement of device performance of organic perovskite solar cells. The solar cell with the spray coated  $\text{TiO}_2$  compact layer shows higher open voltage and fill factor than the solar cell with the spin-coated  $\text{TiO}_2$  compact layer in spite of higher short-circuited current. This will be caused by the increase in the leakage current to fluorinated transparent electrode (FTO) through the  $\text{TiO}_2$  compact layer. The appropriate fabrication of  $\text{TiO}_2$  compact layer is important for the improvement of power conversion efficiency for organic perovskite solar cells.

### 1. はじめに

近年の原油安の恩恵もあるけれども、円安基調のため、資源の乏しい日本にとって化石燃料を利用したエネルギー生産は温暖化の問題もあると共に国際的経済損失が著しい。それ故、ほぼ自国生産といえる原子力発電への依存を断ち切ることは容易ではない。しかしながら、3.11以降の福島原発事故に伴う原子力発電の運転再開も簡単に実現できる状況にはない。CO<sub>2</sub>排出問題などを踏まえると、自己生産型太陽エネルギーを代表とする再生可能エネルギーの普及は切実な課題である。太陽エネルギーの利用法には太陽光を直接発電に利用する太陽電池(光電変換)と太陽熱を熱源とする蒸気タービンで発電する二つがメインである。後者の太陽熱発電はサンベルトにない日本では必ず

しも大規模化は容易ではなく、実証試験が行われたが、一旦開発が中止された。しかしながら、日本以外での実用化が成功したという事実から、再度日本でも研究が見直されつつある。一方、太陽電池では電力用に利用されている材料的にはシリコンが90%以上を占めている。シリコンの最大変換効率は27.6%(単結晶[1])であるが、モジュールでは15%程度である。化合物半導体のうち、GaAsなどのⅢ-V族系太陽電池では単接合タイプで34%、集光型多接合タイプでは44.7%に達している[1]。しかしながら、製品単価が非常に高いので、人工衛星などの特殊な用途に限定されており、民間用・家庭用にはほとんど利用されない。一方、CIGSやCdTeのような塗布成膜可能な太陽電池も開発されており、生産コストが低価格なので、少しずつ普及しつつある。しかしながら、毒性の高い元素を含むことが問題視されることも少なくない。

1990年代に発見された導電性高分子とフラーレン誘導体を利用した有機薄膜太陽電池[2]は近年12%を超える変換効率を達成した。また1991年に発表された酸化物半導体と有機色素を組み合わせた色素増感太陽電池は発表当初から10%を超える高い変換効率を示していたが[3]、その後ほとんど変換効率が向上せず約12%の変換効率である。しかしながら、有機ペロブスカイトを利用した薄膜太陽電池は2012年発表された後[4]、一気に15%を超える変換効率を実現し[5]、次世代太陽電池として大きく注目された。当研究グループは有機薄膜太陽電池と色素増感太陽電池に関する研究実績があり、両者の作製方法を組み合わせた形の有機ペロブスカイト太陽電池の作製には容易に取り組めた。今回私は本研究を追試すると共に、シート状太陽電池をより簡便に作製できるような手法を開発することを目指す。

有機薄膜太陽電池では、低価格化が困難なフラーレン誘導体(アクセプタ材料)を利用していることがネックであったが、有機ペロブスカイト薄膜太陽電池ではアクセプタ材料は不要である。シート状太陽電池の実用化は、太陽電池の軽量化に寄与でき、人とエネルギー環境を改善できる可能性を有している。

有機ペロブスカイトは図1に結晶構造を示すように、正方晶である。中心にPbがあり、面心位置にI(主にハロゲン)が位置し、直方体の角にRNH<sub>3</sub>が配置する。塩であるので、水への可溶性が高い。そのため、湿度の影響を受けやすいことが指摘されている。

ここでは課題実現に向けて緻密TiO<sub>2</sub>層の作製プロセスの最適化を目指した検討について報告する。

## 2. 実験方法

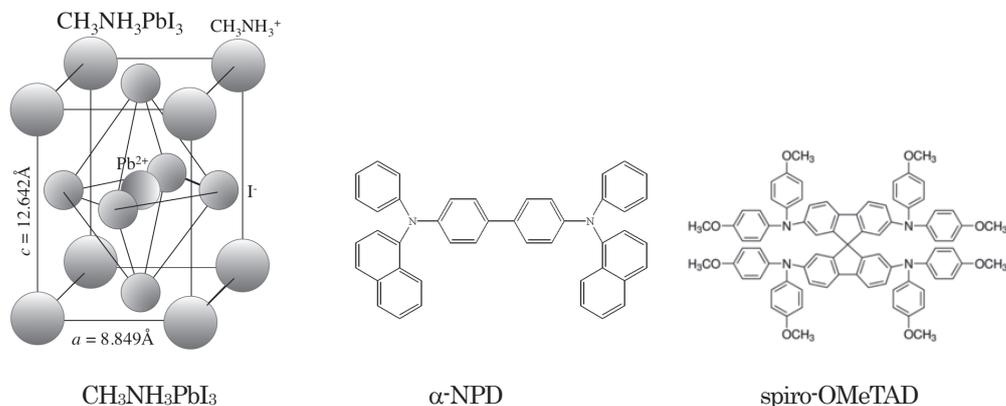


図1 用いた試料の結晶構造・化学構造

図1に用いた試料の結晶構造・化学構造式を示す。用いた有機ペロブスカイトは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ である。正孔輸送材料としては、主に用いられている可溶性ジアミン誘導体 spiro-OMeTAD、有機EL用の正孔輸送材料として利用されるナフチル置換ジアミン誘導体  $\alpha$ -NPDを用いた。図2にデバイス構造を示す。フッ素ドープ透明電極FTO基板を用いた。用いる試薬は活性層ではLead(II) iodideとN,N-Dimethylformamideの混合溶液(溶液1)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ の2-プロパノール溶液(溶液2)、正孔輸送層ではBis(trifluoromethane) Sulfonimide lithium saltと4-tert-Butylpyridineのアセチルアセトン溶液とSpiro-OMeTADのクロロベンゼン溶液を混合して用いた(溶液3)。酸化チタン層は透明電極であるFTOに直接接している膜厚数10 nmの緻密層、その上部に堆積させる膜厚数100nmのメソ層を成膜する。メソ層には酸化チタンナノ粒子P-25(石原産業(株))をペースト状にしたものをスピコートして作製した。

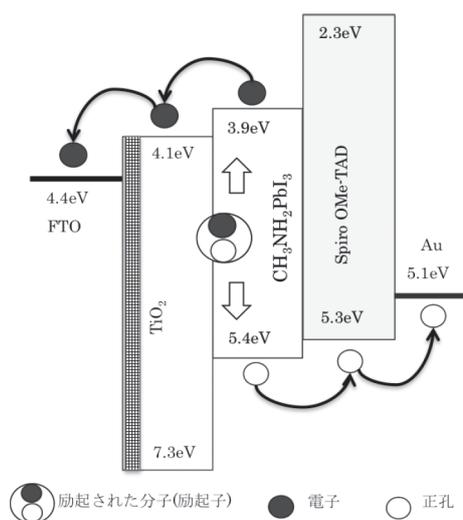


図2 有機ペロブスカイト太陽電池のデバイス構造と動作原理

緻密層はスプレー法とスピコート法によって創り分けたが、スプレー法ではTitanium(IV) isopropoxideにエタノールと塩酸を加えた溶液を調整して、利用した。一方、スピコート法ではTitanium diisopropoxide bis(acetylacetonate)をエタノールで希釈したものを利用した。スピコート法では、2000 rpm, 60 sで成膜の後、大気中で500℃、30分間アニールした。スピコート法では、450℃に熱したホットプレート上にFTO基板を置き、成膜した後、大気中で500℃、30分間アニールした。

活性層の作製は以下のように2ステップ法で実施した。溶液1をスピコート完了後、グローブボックス内でホットプレートを用い70℃にて30分間乾燥させる。乾燥後グローブボックス内において2-プロパノール中に基板を3秒ほど浸す。その後溶液2中に20秒ほど浸し、有機ペロブスカイト層を形成させ、再度2-プロパノールに3秒ほど浸してリンスする。活性層形成させた後、溶液3を用いて正孔輸送層を形成し、乾燥させて、金電極を真空蒸着する。

試料膜厚は微細形状測定機段差計(Surfcorder ET200)を用いた。日本電子データム株式会社の走査型電子顕微鏡(JSM-6335F)を用いて緻密層の表面画像を撮影した。光学吸収は島津製作所の分光光度計(UV-2450)を用いた。

太陽電池特性を株式会社サンライズの太陽電池測定プログラム、光源(Xe-S150Xe)、Agilent社

のソースメータ(Precision Source / Measure Unit B2901A)を用いた。IPCE(Incident Photon to Current conversion Efficiency)は朝日分光株式会社の定エネルギー分光光源(PVL-3300)と株式会社サンライズの太陽電池測定プログラムを用いた。

### 3. 実験結果および考察

図3はFTO上にスピコート法(上, 膜厚52 nm)およびスプレーコート法(下, 膜厚36 nm)で作製した酸化チタン緻密層のSEM像である。広くエレクトロニクス材料の透明電極として用いられるITO(Indium-Tin-Oxide)に比べて、FTOは粗い凹凸を有している。有機EL等の有機デバイス用のITOの表面粗さは数 nm未満である。そのため、FTO電極では塗布層を数10nm形成させるだけでは下地の形状がそのまま残る。スプレー法では、凹凸を減少させるような形で成膜せずにFTO上に薄く広がっているので、FTOの形状がほぼそのまま残っている。一方、スピコート法では、FTOの形状が丸みを帯びており、スプレーコート法とは異なる形状をしている。

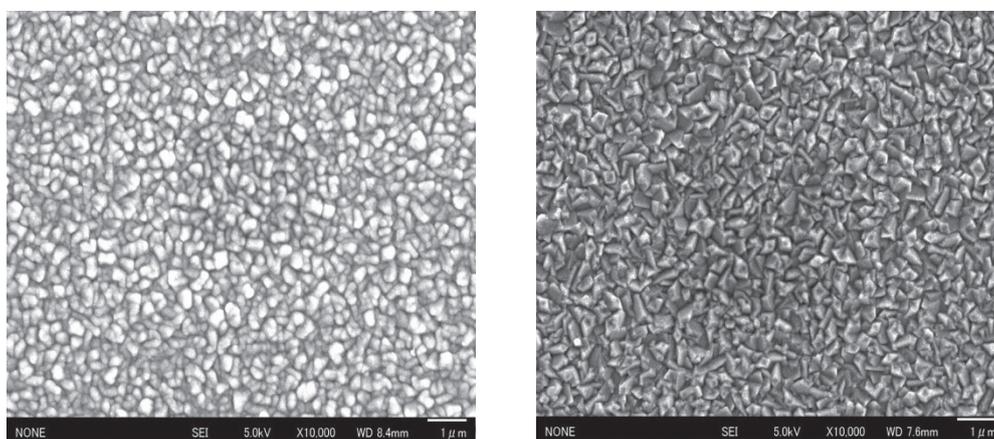


図3 酸化チタン緻密層のSEM像(左)スピコート膜 (右)スプレーコート膜

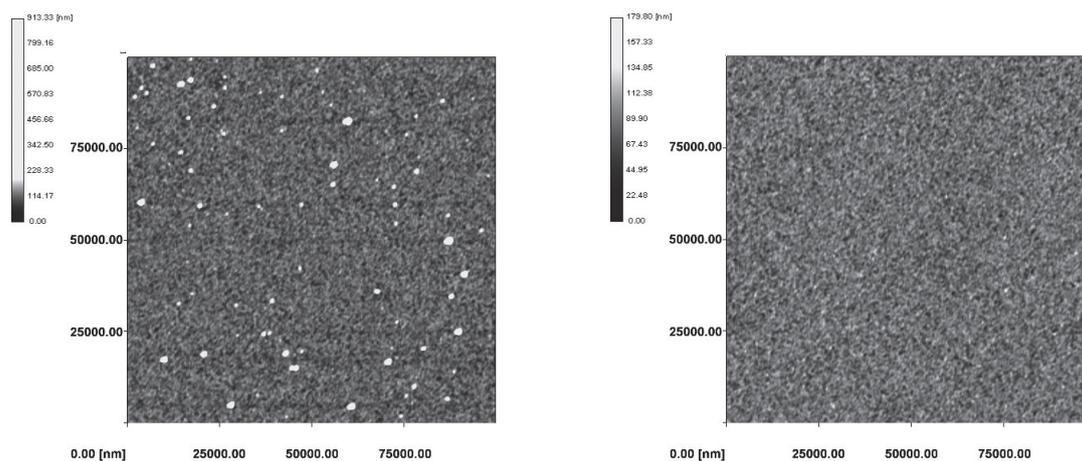


図4 酸化チタン緻密層のAFM像(左)スピコート膜 (右)スプレーコート膜

図4は酸化チタン緻密層のAFM像である。SEM像と同様にスピコート膜は比較的丸みを帯びた形状が認められる。一方、スプレーコート膜は下地の鋭角的なFTOの形状が見られる。スピコート膜の表面粗さRMSは16.6 nmであり、スプレーコート膜のRMSは32.6 nmである。試料によって表面粗さの絶対値は異なるものの、スピコート膜では20nm未満であるが、スプレーコー

ト膜では30-40 nmであり、非常に凹凸が激しい。

図5は緻密TiO<sub>2</sub>層60 nm成膜した場合のPV特性である。FTO/緻密TiO<sub>2</sub>層(60 nm)/メソTiO<sub>2</sub>層(300 nm)/活性層(ペロブスカイト層)(300 nm)/Sprio-OMeTAD(150 nm)/Au(80 nm)という素子構造である。表1にPVパラメータをまとめた。なお、この発表は十分に作製過程を最適化されていない時期のデータなので、10%未満の変換効率である。

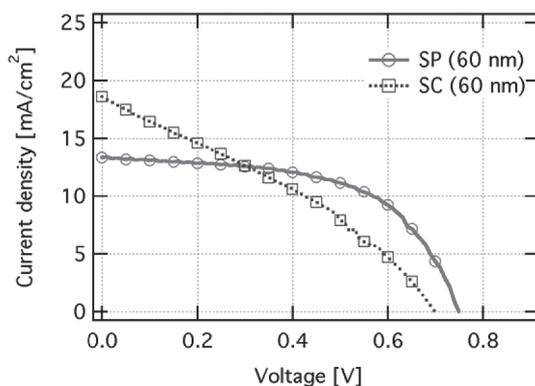


図5 酸化チタン緻密層の違いによるPV特性の比較

表1 図5のPVパラメーター

試料	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{oc}$ [V]	FF	PCE [%]
SC(60nm)	18.6	0.70	0.33	4.29
SP(60nm)	13.3	0.75	0.57	5.69

短絡電流 $J_{sc}$ は良好な試料では20 mA/cm<sup>2</sup>に迫る電流を取り出すことができる。一方、開放電圧 $V_{oc}$ は1 Vよりも低く改善すべき余地がある。その状況下で両者を比較すると、短絡電流はスピンコートTiO<sub>2</sub>膜(SC)を利用した方が、スプレーコートTiO<sub>2</sub>膜(SP)を利用したセルよりも大きな値を得られた。しかしながら、 $V_{oc}$ やFFはSP試料の方が良好であった。緻密TiO<sub>2</sub>層の導入がない試料は非常に漏れ電流が大きく、見かけ上短絡電流が大きくなったとしてもFFが悪かったり、開放電圧が小さくなるため、変換効率が低下する。SC膜は緻密TiO<sub>2</sub>層の電気的な意味での膜質が悪く、ペロブスカイト活性層で生成されたキャリアの一部がブロッキングできていないと考えられる。

そこでスピンコート膜の膜厚や回数を変えて作製して、その改善ができるかどうかを検討した。図6はスピンコート膜の膜厚、また同じ60 nm膜厚でも2回に分けて作製した試料のPV特性である。緻密TiO<sub>2</sub>層の膜厚を60 nmから30 nmに薄くするとわずかであるが $V_{oc}$ が低下する。一方、同じ膜厚60 nmであっても2回に分けて30 nm成膜した試料では、SP試料に近いPV曲線が得られた。これは成膜時に形成する欠陥が一度に成膜された場合には、FTO電極からメソTiO<sub>2</sub>層まで連続して形成されることを意味している。

図7はスプレーコート膜の膜厚を変えた試料のPV特性である。膜厚を60 nmから30 nmに薄くすると、スプレーコート試料においても $V_{oc}$ が低下し、0V近傍の電流が上昇する傾向が見られる。このことは明らかに緻密TiO<sub>2</sub>膜の形成が適切なキャリアの取り出しには重要な役割を果たしていることが示唆される。

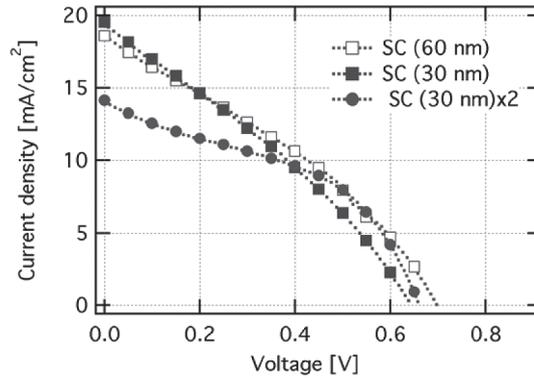


図6 スピンコート法による酸化チタン緻密層の違いによるPV特性の比較

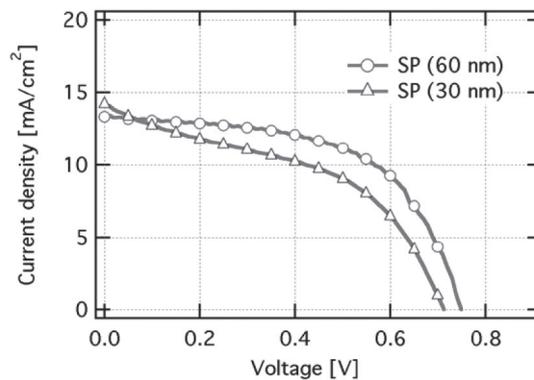


図7 スプレーコート法による酸化チタン緻密層の違いによるPV特性の比較

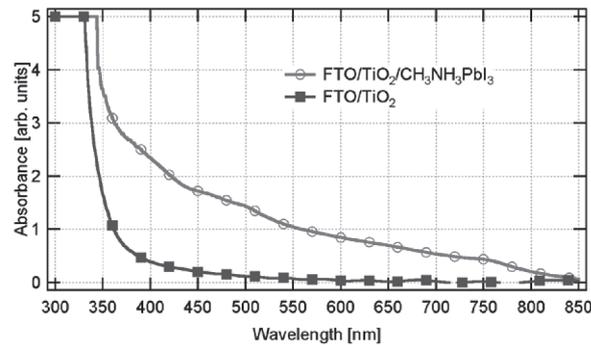


図8 活性層 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の吸収スペクトル

図8は活性層 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の吸収スペクトルである。FTO/ $\text{TiO}_2$ のみでは可視光の吸収はない。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ は波長380 nmから800 nmという可視光領域全体に吸収を有している。次に示すIPCEスペクトルはこの吸収スペクトルがベースとなる。

図9はスピンコート膜とスプレーコート膜を利用した試料のIPCEスペクトルである。図10は同じ膜厚のスピンコート膜を利用した試料でも作製過程が異なる試料のIPCEスペクトルである。キャリアブロッキングが良好な試料の場合には、450 nmより短波長側のIPCEが増加する。それに対して450 nmより長波長側ではスピンコート膜が良好であるように見えるが、本発表試料では十分に膜質が改善されていないために、そのように見える。この領域での改善をしなければ変換効率

上昇は実現しない。TiO<sub>2</sub>の吸収やキャリア輸送には紫外光量域が重要な役割を果たしている。短波長領域で、IPCEが向上しないのはTiO<sub>2</sub>の電子輸送パスがうまく形成されていないことを示唆する。

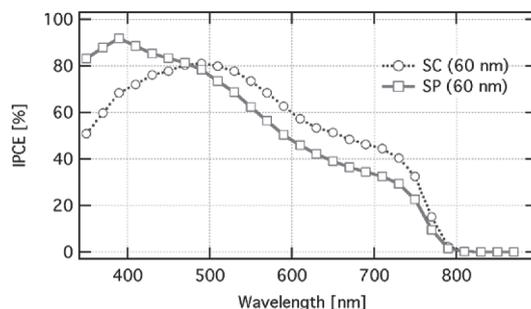


図9 作製法の違いによるIPCE特性の比較

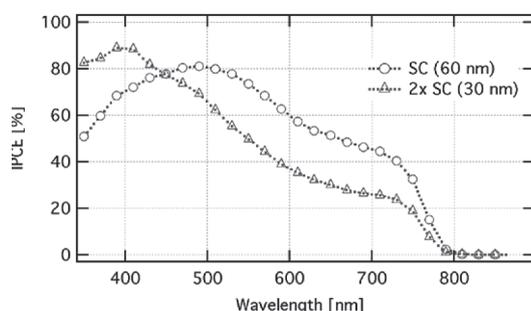


図10 スピンコート膜の作製過程の違いによるIPCE特性の比較

スプレー法では薄膜形成はスプレー粒子がFTO表面に着弾したときに薄く広がり、その積み重ねでFTO表面がコーティングされる。一方、スピンコート法では、滴下した際に気体部分が取り込まれ、それがスピン回転で展開時に弾けてTiO<sub>2</sub>にコーティングされていない箇所が形成されるので、キャリアブロックできない欠陥が生じるのではないかと考えられる。2回スピンコートすることにより、欠陥の連続性が断ち切れることから推察される。

#### 4. 結論

緻密TiO<sub>2</sub>の形成が有機ペロブスカイト太陽電池の特性に大きな影響を与えることが確認された。スプレーコート法が良好な緻密TiO<sub>2</sub>層の形成が可能である。ただし、スプレーコート法はまだ不完全であるので、プロセス改良が必要である。スピンコート法においても作製プロセスの最適化を行えば、良好な試料作製が期待される。なお、本報告では変換効率は6%程度であるが、同時期に行った試料のみで構成したためである。また、正孔輸送材料として汎用的なNPDにMoO<sub>x</sub>を共蒸着した正孔輸送層を利用したところ、6%程度の変換効率が得られることも明らかにした。現在は本報告を含む種々の改善により16%を超える試料作製にも成功した。

#### 謝辞

本研究の一部は文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業(S1001033, 平成22年～平成26

年)および愛知工業大学教育・研究特別助成により実施した。

#### 参考文献

1. NREL, <http://www.nrel.gov/ncpv/> (2015年3月).
2. 松尾 豊, 「有機薄膜太陽電池の科学」化学同人 (2011).
3. B. O' Regan and M. Grätzel, *Nature* 353, 737 (1991).
4. A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 6050.
5. H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, H. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Scientific Reports*, 2:591 (2012) 1.

#### 発表成果

1. Binglong Lei, Vincent Vincent, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, "Compactness Impact of the Hole-blocking TiO<sub>2</sub> Layer upon CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells" 第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、18a-PB4-10 (2014.9)
2. ビンセント エゼ、Binglong Lei、古橋秀夫、森 竜雄、"Study on Hole Transport Layer of NPD:MoO<sub>3</sub> for Organometal Perovskite Solar cells," 第75回応用物理学会秋季学術講演会、北海道大学、18a-PB4-13 (2014.9).
3. Vincent O. Eze, Binglong Lei, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori、[Influence of Homogenous Perovskite Layer in Organo-Metal Halide Perovskite Solar Cells]、電子情報通信学会 有機デバイス・材料研究討論会、自然科学研究機構 岡崎コンファレンスセンター、P9 (2015.1)
4. Binglong Lei, Eze Vincent, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, [Perovskite Morphology and Coverage Ratio Control to CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Solar Cells]、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス、12p-P7-1 (2015.3)
5. Vincent Eze, Binglong Lei, Furuhashi Hideo, Mori Tatsuo、[Impact of Homogenous Perovskite Layer in Organometal Halide Perovskite Solar Cells]、第62回応用物理学会春季学術講演会、東海大学湘南キャンパス、12p-P7-2 (2015.3)
6. Eze Vincent, Lei Binglong, H. Furuhashi, T. Mori, "Organometal Perovskite Solar Cells Employing NPD:MoO<sub>3</sub> Hole Transport Layer", Korea-Japan Forum Int'l Conf. on Organic Materials for Electronics and Photonics · (KJF-ICOMEF 2014), Tsukuba, Japan, Sept. 24-26 (2014).
7. Binglong Lei, Eze Vincent, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, "Effect of Morphology Control of Light Absorber layer on CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> Perovskite Solar Cells", The 14th International Symposium on Advanced Organic Photonics (ISAOP-14), Osaka Uni., Osaka, Japan, Nov. 4-5, O-2 (2014).
8. Binglong Lei, Eze Vincent, H. Furuhashi, T. Mori, "Optimization of fabrication process of organometallic perovskite solar cells", The 3rd AIT Green Energy Research Int'l Sympo., AIT Green Energy Research 2014, 愛知工業大学, FR3-2, Nov. 21-21, (2014).
9. Vincent Eze, Binglong Lei, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, "Enhanced hole transport material

free organometal halide perovskite solar cells parameters through spray pyrolysis deposition”, The 3rd AIT Green Energy Research Int’l Sympo., AIT Green Energy Research 2014, 愛知工業大学, P2-2, Nov. 21-21, (2014).

10. 森 竜雄, オビオゾ エゼ ビンセント, 雷 丙尤, 「有機ペロブスカイト太陽電池における酸化チタン緻密層の影響」, 電気学会 誘電・絶縁材料研究会 弘前航空電子株式会社 DEI-15-045, May 14-15 (2015. 5).
11. Vincent Eze, Binglong Lei, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, “Air Assisted-Flowing and Two Step Spin-Coating for High Efficient  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells”, The 5<sup>th</sup> International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2015), P1-45, Toki Messe, Niigata, June 16-19 (2015).
12. Binglong Lei, Vincent Eze, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, “Effect of  $\text{PbI}_2$  Precursor Crystallization Control upon Organometal Hybrid  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells”, The 8th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE8), E-P07, Tower Hall Funahori, Tokyo, June 22-24 (2015).

#### 学術論文(投稿中も含む)

1. Vincent Obiozo Eze, Binglong Lei, Hideo Furuhashi, Tatsuo Mori, “Organometal Perovskite Solar Cells Employing  $\alpha$ -NPD:  $\text{MoO}_3$  Hole Transport Material”, submitted to Molecular crystals and liquid crystals.
2. Binglong Lei, Vincent Obiozo Eze, Tatsuo Mori, “Effect of Morphology Control of Light Absorbing Layer on  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  Perovskite Solar Cells”, J. Nanosci. & Nanotech., accepted.
3. Binglong Lei, Vincent Obiozo Eze, Tatsuo Mori “High-performance  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  perovskite solar cells fabricated under ambient conditions with high relative humidity”, submitted to JJAP.