

# 金属配線が導入されたITO膜を利用した P3HT:PC61BM型太陽電池の大面积化

## *Enlargement of P3HT:PC61BM Solar Cell with ITO Integrating Metal Grid*

田中 剛\* 米川 穰\* 森 隆志\*  
*Takeshi Tanaka Minoru Yonekawa Takashi Mori*  
佐藤 和郎\*\* 村上 修一\*\* 櫻井 芳昭\*\*\*  
*Kazuo Satoh Shuichi Murakami Yoshiaki Sakurai*

(2016年6月30日 受理)

Organic solar cells are studied intensely because of their great potential for use as an electrical power source. However, their power conversion efficiency depends on the cell area. We attempted to alleviate this constraint by fabricating P3HT:PC61BM solar cells with active areas of 0.04, 1 and 9 cm<sup>2</sup> onto indium tin oxide (ITO). Compared to the performance of cells with 0.04 and 1 cm<sup>2</sup> areas, greater degradation of the 9 cm<sup>2</sup> cell was observed. This result demonstrates some difficulties of cell enlargement. To enhance the 9 cm<sup>2</sup> cell performance, cells were fabricated with an ITO integrated metal grid. Results show that the cell performance was improved by integrating the metal grid.

**Key Words:** organic solar cell, P3HT:PC61BM, enlargement of cell, ITO, metal grid

### 1. はじめに

エネルギーは生活にとって必要不可欠であるが、人類のエネルギー消費は、世界経済の発展に伴い、増加の一途をたどっている。現在の主なエネルギー源は、有限な資源である石油や天然ガス等の化石燃料であるが、化石燃料の使用によって、二酸化炭素等の温室効果ガスが排出されるため、地球温暖化が懸念されている。持続可能な社会を目指し、再生可能エネルギーへの注目が高まっており、その中で、太陽光という無尽蔵のエネルギーを利用できる太陽電池への関心が大きくなっている。

太陽電池は、光電変換部材にnおよびp型半導体が使われており、光が照射されると正孔と電子が生成し、電流が発生する。太陽電池の種類は、半導体の部材に

より大別される。シリコン系、化合物系、および有機系が長年研究されており、現在では、シリコン系および化合物系が実用化されている。

一方、有機系太陽電池は、シリコン系や化合物系ほど実用的な普及には至っていないが、部材の使用量が少なく、塗布による製造プロセスが可能であるため、様々な課題を解決できれば、大幅な低コスト化が実現できる。また、電池の製造において高温プロセスがないため、基板にプラスチックの使用が可能であり、軽量かつフレキシブルな太陽電池を作製することができる。これは、設置場所に制限がなく、住宅やビル等の壁面や曲面に設置できることを意味している。さらに、用いる有機材料が電池の色に反映されるため、意匠性の観点からも注目を浴びている。有機系太陽電池のこれらの特徴を活かし、さらなる実用化へとつなげるため、盛んに研究開発が行われている。最近、製品化を視野に入れることができる変換効率10%を超える電池が報告されている<sup>1-3)</sup>。しかしながら、電池の有効

\* 繊維・高分子科

\*\* 制御・電子材料科

\*\*\* 研究管理監

面積が  $1 \text{ cm}^2$  にも満たない試験サイズの電池を作製することは可能であっても、試験サイズの性能を保ったまま、電池を大面積化することは難しい<sup>4,5)</sup>。これは、有機系太陽電池の欠点であり、解決すべき課題の一つである。

そこで、著者らは、有機系太陽電池の中でも研究例の多い電池である p 型材料としてポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT)と n 型材料としてフェニル C61 酪酸メチルエステル(PC61BM)を光電変換層に、さらに酸化インジウムスズ(ITO)を陽極に用いた電池を用いて<sup>6-8)</sup>、大面積化技術の開発を目指した。ここでは、有効面積が  $0.04$ ,  $1$  および  $9 \text{ cm}^2$  の電池の作製を行ったので、その結果について報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 有効面積が $0.04 \text{ cm}^2$ の電池の作製 (Fig. 1)

$25 \text{ mm}$  角の ITO ガラス基板 (ITO 膜厚:  $150 \text{ nm}$ , ITO 膜抵抗率:  $10 \Omega/\text{sq}$ , ガラス厚さ:  $0.7 \text{ mm}$ ) に  $10 \text{ mm}$  幅のマスキングテープを貼った。  $0.1 \text{ g}$  の  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を  $100 \text{ mL}$  の  $35\%$  塩酸水溶液に溶かした溶液を  $60^\circ\text{C}$  にした後、基板を  $30$  秒間浸し、ITO のエツ

チング処理を行った。その後、イオン交換水で基板を洗浄し、続いてマスキングテープを外し、再度イオン交換水で洗浄した (a)。

得られたパターンニング基板をエタノール、アセトン、およびイソプロパノールの順に浸し、それぞれ  $5$  分間超音波洗浄を行い、続いて UV オゾン処理を  $5$  分間行った。ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン):ポリスチレンスルホン酸 (PEDOT:PSS) の分散液 (膜の導電率:  $10 \text{ S/cm}$ ) を孔径  $0.8 \mu\text{m}$  のフィルターを通し、スピコート法 ( $3000 \text{ rpm}$ ,  $30 \text{ sec}$ ) により ITO 膜上に塗布し、 $130^\circ\text{C}$  で  $20$  分間焼成した ( $100 \text{ nm}$ , b)。次に、アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で  $25 \text{ mg}$  の P3HT (Mw:  $37000$ , PDI:  $1.45$ ) と  $20 \text{ mg}$  の PC61BM を  $2 \text{ mL}$  のクロロベンゼンに溶解させた。この液を  $50^\circ\text{C}$  で  $6$  時間加熱し、室温まで冷却後、孔径  $0.45 \mu\text{m}$  のフィルターを通し、スピコート法 ( $800 \text{ rpm}$ ,  $30 \text{ sec}$ ) により PEDOT:PSS 膜上に塗布し、 $150^\circ\text{C}$  で  $10$  分間焼成した ( $120 \text{ nm}$ , c)。マスク (開口部分:  $2 \text{ mm} \times 12.5 \text{ mm} \times 6$ , ITO と Al が重なっている部分が電池の有効面積) を被せ、LiF ( $1.5 \text{ nm}$ ) と Al ( $150 \text{ nm}$ ) を  $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  の真空下にて、順に蒸着し、電池を作製した (d)。続いて、ガラスと UV 硬化樹脂を用い、得られた電池の封止を行った (e)。

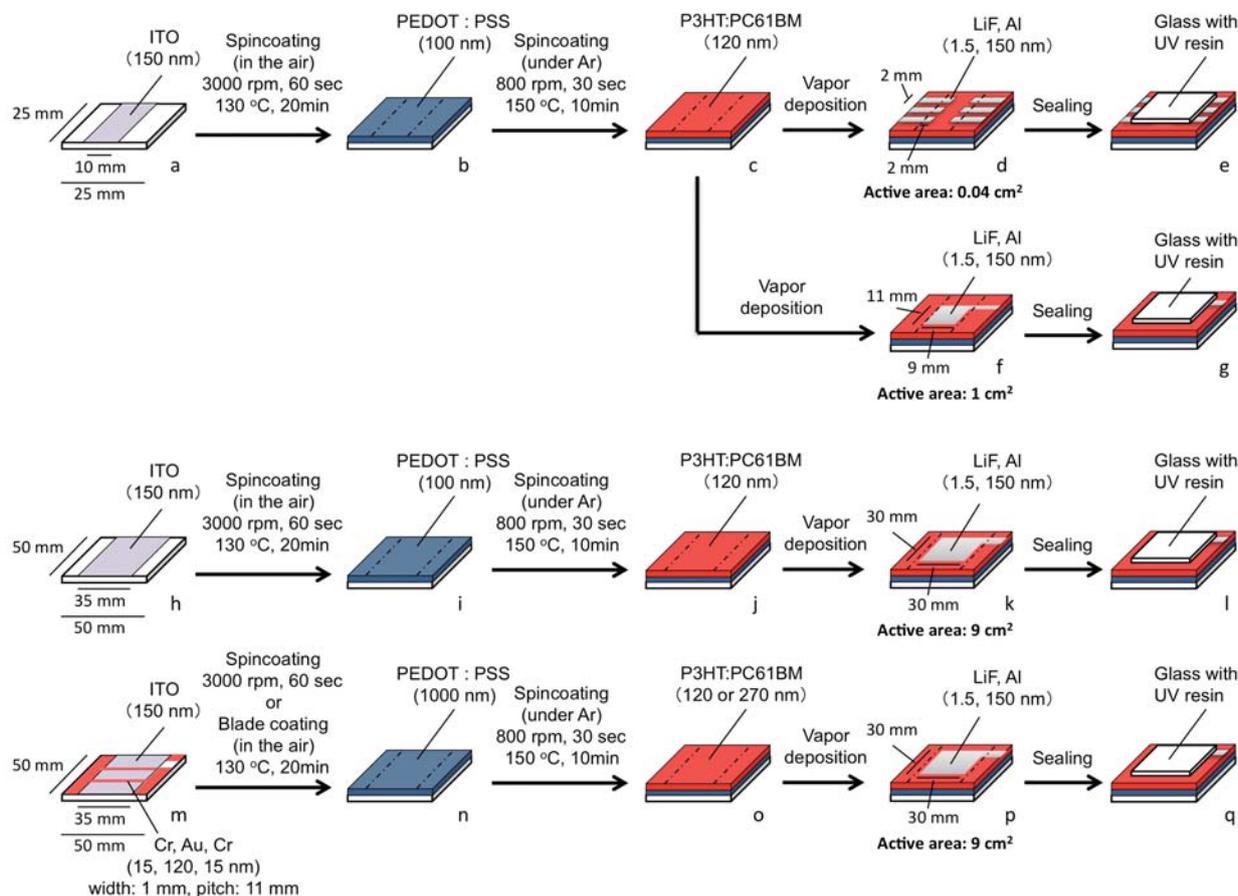


Fig. 1 Schematic illustration of method for fabricating P3HT:PC61BM solar cells.

## 2.2 有効面積が 1 cm<sup>2</sup> の電池の作製 (Fig. 1)

LiF と Al の蒸着の際に用いたマスク (開口部分: 9 mm×11 mm) の形状以外, 2.1 に示した方法に従い, 電池を作製した (f, g).

## 2.3 有効面積が 9 cm<sup>2</sup> の電池の作製 (Fig. 1)

50 mm 角の ITO ガラス基板に 35 mm 幅のマスキングテープを貼り, エッチング処理を行ったこと, LiF と Al の蒸着の際に用いたマスク (開口部分: 30 mm×30 mm) の形状以外, 2.1 に示した方法に従い, 電池を作製した (h-l).

## 2.4 金属配線を導入した ITO を利用した有効面積が 9 cm<sup>2</sup> の電池の作製 (Fig. 1)

50 mm 角の ITO ガラス基板に 35 mm 幅のマスキングテープを貼り, エッチング処理を行った。その後, イオン交換水で基板を洗浄し, 続いてマスキングテープを外し, 再度イオン交換水で洗浄した。

次に, パターニング基板をエタノール, アセトン, およびイソプロパノールに浸し, それぞれ 5 分間超音波洗浄を行い, 引き続き UV オゾン処理を 5 分間行った。基板にマスクを被せ, イオンビーム蒸着装置により Cr(15 nm), Au(120 nm) および Cr(15 nm) の順にそれぞれ蒸着し, ITO 膜上に 1 mm 幅, ピッチ 11 mm の金属配線を導入した (m)。得られたパターニング基板をエタノール, アセトン, およびイソプロパノールの順に浸し, それぞれ 5 分間超音波洗浄を行い, その後 UV オゾン処理を 5 分間行った。金属配線が導入された ITO 膜上に PEDOT:PSS 膜を形成するために, スピンコート法 (膜の導電率: 10 S/cm, 孔径 0.8 μm のフィルターを通し, 3000 rpm, 30 sec) または, ブレード法 (膜の導電率: 100 S/cm, 隙間: 100 μm) により塗布し, それぞれ 130 °C で 20 分間焼成した (スピンコート法: 100 nm, ブレード法: 1000 nm, n)。P3HT:PC61BM 膜を形成するために, アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で 25 mg の P3HT と 20 mg の PC61BM を 2 mL

のクロロベンゼンに溶解させた液, もしくは, 37 mg の P3HT と 30 mg の PC61BM を 2 mL のクロロベンゼンに溶解させた液を用いた。2.1 に示した方法に従い, スピンコート法による塗布を行い, それぞれ 150 °C で 10 分間焼成した (25 mg の P3HT と 20 mg の PC61BM から調製した液: 120 nm, 37 mg の P3HT と 30 mg の PC61BM から調製した液: 270 nm, o)。その後の工程は, LiF と Al の蒸着の際に用いたマスク (開口部分: 30 mm×30 mm) の形状以外, 2.1 に示した方法に従い, 電池を作製した (p and q)。

## 2.5 膜厚測定

段差・表面粗さ・微細形状測定装置を用い, PEDOT:PSS および P3HT:PCBM 膜の膜厚を測定した。LiF および Al の膜厚は, 蒸着装置に備え付けられている水晶振動式膜厚計により求めた。

## 2.6 電池の性能評価

ソーラーシミュレータにより, 100 mW/cm<sup>2</sup> の照度の AM1.5G (評価用の基準太陽光, IEC60904-3) の疑似太陽光を電池に照射しながら, 計測電源により電池に電圧を -0.2 V から 0.8 V まで 0.01 V 間隔で掃引し, それぞれの電圧の印加時に発生する電流を測定した。大面積化に伴う電池の性能を比較するため, 種々の大きさの電池を作製し, 開放端電圧 (Voc), 短絡電流密度 (Jsc), 曲線因子 (FF), および変換効率 (PCE) を求めた。

## 3. 結果と考察

有効面積が 0.04 cm<sup>2</sup> の電池では, 開放端電圧が 0.52 V, 短絡電流密度が 10.0 mA/cm<sup>2</sup>, 曲線因子が 0.58, 変換効率が 3.0% の性能であった (Table 1, entry 1)。次に, 有効面積が 1 cm<sup>2</sup> と大きくしたところ, 変換効率が 2.7% の性能をもつ電池が得られ, 0.04 cm<sup>2</sup> の電池とほぼ同程度の性能であった (Table 1, entry 2)。有効面積を 9 cm<sup>2</sup> とさらに大きくしたところ, 開放端電圧は 0.59 V と有効面積が 0.04 および 1 cm<sup>2</sup> の電池と同程度であったが, 短絡電流密度および曲線因子が低下し, それに伴い, 変換効率は大幅に低下した (Table 1, entry 3)。これは, 光電変換層で生成した正孔を効率よく取り出せていないことを意味しており, 陽極の ITO の抵抗が大きいことに起因しているものと考えられる<sup>4,5)</sup>。

**Table 1** Performances of P3HT:PC61BM solar cells with a variety of active areas.

Entry	Area (cm <sup>2</sup> )	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
1	0.04	0.52	10.0	0.58	3.0
2	1	0.58	9.3	0.51	2.7
3	9	0.59	2.3	0.21	0.28

**Table 2** Performance of 9 cm<sup>2</sup> P3HT:PC61BM solar cells with ITO integrating metal grid.

Entry	PEDOT:PSS (nm)	P3HT:PC61BM (nm)	Voc (V)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	PCE (%)
1	100	120	0.54	6.4	0.33	1.1
2	1000	120	0.51	7.4	0.35	1.3
3	1000	270	0.55	8.1	0.41	1.8

そこで、ITO 上に金属配線を導入し、陽極の抵抗を低減させ、有効面積が  $9 \text{ cm}^2$  の電池性能の向上について検討した。その結果、金属配線が導入されていない電池 (Table 1, entry 3) と比べて、性能が向上した (Table 2, entry 1)。陽極抵抗の低下により、陽極部分での正孔のロスが抑えられたため、短絡電流密度と曲線因子の向上につながったものと考えられる。

また、電池の大面积化において問題となるのは、電池の短絡である。陽極と陰極の間にある有機膜にピンホールが多数存在すると短絡する確率が増加する。ピンホールを減らすため、陽極と陰極の間の部材の有機膜を厚くすることを考えた。まず、陽極のバッファ層の PEDOT: PSS を厚くすることを検討した。厚くしても光電変換層で生成した正孔を陽極に到達できるように導電率の高い PEDOT: PSS を用いた。その結果、変換効率が 1.3% の電池を作製することができた (Table 2, entry 2)。また、光電変換層の P3HT: PC61BM 膜を厚くすることによって、変換効率を 1.8% まで向上させることに成功した (Table 2, entry 3)。

#### 4. まとめ

本研究では、有効面積が  $0.04, 1$  および  $9 \text{ cm}^2$  の P3HT: PC61BM 型太陽電池 (構成: ITO/PEDOT: PSS/P3HT: PC61BM/LiF/Al) の作製を行い、それぞれの電池の性能を比較した。有効面積が  $0.04$  および  $1 \text{ cm}^2$  の電池の性能に比べて、 $9 \text{ cm}^2$  の電池の性能は、大幅に低下することがわかった。性能低下は、陽極の ITO の抵抗が大きいことに起因する。有効面積が  $9 \text{ cm}^2$  の

電池の性能を向上させるためには、陽極の抵抗を下げるが必要であり、金属配線を ITO 膜上に導入した。さらに、ピンホールを減らすことを目的に陽極のバッファ層の PEDOT: PSS および光電変換層の P3HT: PC61BM 膜を厚くした。その結果、変換効率 1.8% の性能をもつ電池を作製することができ、金属配線がない電池 (変換効率: 0.28%) と比べ、大幅に性能を向上させることに成功した。

#### 5. 謝辞

本研究で用いた P3HT および太陽電池封止剤 (UV 硬化樹脂) は、それぞれダイトーケミックス株式会社および株式会社 MORESCO から御提供頂いた。

#### 参考文献

- 1) NREL: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- 2) Y. Liu, J. Zhao, Z. Li, C. Mu, W. Ma, H. Hu, K. Jiang, H. Lin, H. Ade and H. Yan: Nat. Commun. **5** (2014) 6293.
- 3) V. Vohra, K. Kawashima, T. Kakara, T. Koganezawa, I. Osaka, K. Takimiya and H. Murata: Nat. Photon. **9** (2015) 403
- 4) D. Gupta, M. Bag and K. S. Narayan: Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 163301.
- 5) S. Choi, W. J. Potscavage Jr. and B. Kippelen: J. Appl. Phys. **106** (2009) 054507.
- 6) X. Yang and A. Uddin: Renewable and Sustainable Energy Reviews **30** (2014) 324.
- 7) M. Reyes-Reyes, K. Kim and D. L. Carroll: Appl. Phys. Lett. **87** (2005) 083506.
- 8) G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery and Y. Yang: Nat. Mater. **4** (2005) 854.