

有機薄膜太陽電池作製プロセスの簡略化に関する研究

電子技術課 寺澤孝志 機械システム課 本保栄治*

1. 緒言

有機薄膜太陽電池（OSC : Organic thin-film Solar Cell）は、a-Si 太陽電池（変換効率～12%程度）を目標に開発が進められているが、大面積化、高価な先端材料、信頼性の確保等の問題がある^{1),2)}。本研究では、作製プロセス、および材料構成（p 型材料、色素、n 型材料、電極、保護膜）の検討を行った。その結果、ITO 電極のクリーニング、n 型材料の導電率の調整、色素層の導入が、OSC 作製の歩留まりと変換効率の向上に寄与することが判った。

2. 実験方法

2.1 使用材料

基板は、パイラックスガラス（50mm×50mm×1mm）を用いた。電極材料は、ITO（透明電極）、および Al を用い、それぞれスパッタリングにより成膜した。ITO 電極、および Al のシート抵抗は、それぞれ $3.3\Omega/\text{sq}$.（膜厚 350nm）、 $1.0 \times 10^{-1}\Omega/\text{sq}$.（膜厚 450nm）であった。p 型材料は、ポリアニリン（8wt%-NMP 溶液）を用い、スピンドルコートにより塗布、乾燥して成膜した。p 型材料の導電率の調整が必要な場合は、よう素によるドーピングを行い使用した。色素のクロロフィル a（以下、色素 C とする）、およびヘマトポルフィリン（以下、色素 H とする）は、0.1M/L-C₂H₅OH 溶液を調整しスピンドルコートにより塗布、乾燥して成膜した。n 型材料は、フラーレン C₆₀を用い真空蒸着で成膜した。また、n 型材料の導電率の調整が必要な場合は、Ca 電極を Al 電極の下地として使用した。SiO₂ 保護膜は、スパッタリングにより成膜した。

Fig. 1 に、OSC の 7 層構成と膜厚を示す。

試作した OSC の実効面積は、0.5cm²である。各層の膜厚は、p 型材料で 70nm、色素 C で 50nm、色素 H で 100nm、n 型材料で 150nm とした。



Fig. 1 Structure of organic thin-film solar cell.

2.2 有機薄膜太陽電池の特性評価

OSC の特性評価は、定エネルギー一分光感度特性測定装置（CEP-25）と校正用検知器 Si 系フォトダイオード（BS-520）、共に分光計器（株）製を用いて行った。

定フォトン測定（量子効率－波長特性）は、照射フォトン数 $N_p=10^{15}$ で行った。量子効率 η は、変換された電荷数 N_E を用いて次式で表される。

$$\eta = N_E / N_p \quad (1)$$

OSC の出力測定（I-V 特性）は、白色光強度 100mW/cm² で行った。変換効率 η_n は、開放電圧（V_{oc}）、短絡電流密度（J_{sc}）、曲線因子（FF）を用いて次式で表される。

$$\eta_n = V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF \quad (2)$$

Fig. 2 に、作製した有機薄膜太陽電池の概観を示す。

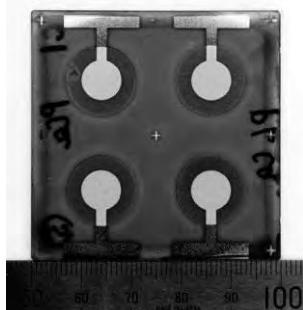


Fig. 2 Overview of organic thin-film solar cell.

3. 実験結果および考察

ITO 成膜前、および p 型材料の塗布前に、基板の表面クリーニングを目的に、酸素プラズマ処理を行った。その結果、均質な ITO 膜（Fig. 1 の①）、および p 型薄膜（②）の成膜が可能となり、③の色素層以降を詳細に調査できるようになった。Fig. 3 に、OSC における色素の有無と量子効率の関係の一例を示す。

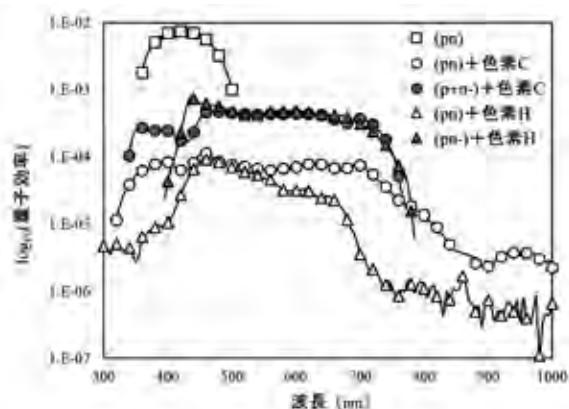


Fig. 3 Relation between dye and quantum efficiency.

*現 電子技術課

色素無しの (□) では、350~500nm の範囲のみで、pn 接合による吸収ピークが見られた。Fig. 1 の③に、色素 C、または色素 H の層を設けた (○)、(△) では、それぞれ色素由来の 350~800、450~700nm の広範囲において光电変換がなされることが確認できた。さらに、③層近傍で分離した電荷 (⊕、⊖) が、②層、または④層において失活しないよう導電率を調整した OSC も作製した。Fig. 3 では、p 型材料、n 型材料の導電率を調整したものと、それぞれ p^+ 、 n^- と表記した。色素 C では、②、④層ともに調整した p^+ 、 n^- を用いたもの (●) の特性が最も良かった。色素 H では、④層のみを調整した n^- を用いたもの (▲) の特性が最も良かった。

Fig. 4 に、OSC の I-V 特性の一例を示す。

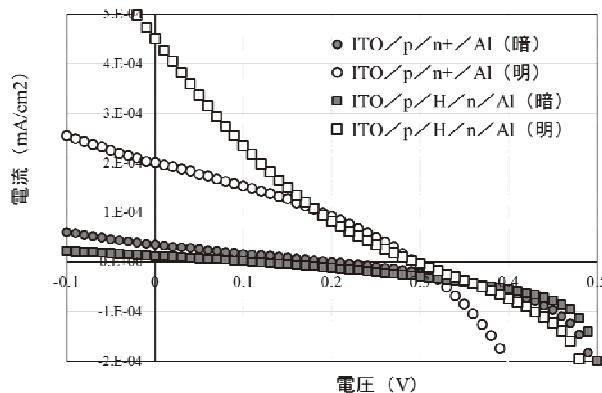


Fig. 4 I-V characteristics of organic thin-film solar cells. (●、○) は、pn⁺ 接合のみの OSC [ITO/p/n⁺/Al] の暗状態、および明状態での特性である。また、(■、□) は、色素 H の層を設けたときの OSC [ITO/p/H/n/Al] の暗状態、および明状態での特性である。これより、表 1を得た。

以上、Fig. 3 の結果より、pn 接合のみの OSC では、吸収帯域が限られるが、色素層を導入した OSC では吸収帯域が拡がり、白色光を有効利用できることと、n 型材

Table.1 Photoelectric conversion characteristics of OSC.

構成	開放電圧 (V)	短絡電流密度 (mA/cm ²)	曲線因子	変換効率 (%)
[ITO/p/n+/Al]	0.29	2.0×10^{-4}	0.33	1.9×10^{-5}
[ITO/p/H/n/Al]	0.29	4.5×10^{-4}	0.18	2.3×10^{-5}

料の導電率を調整が必要であることが判った。現在 n 型材料の膜厚を 150nm 程度としているが、p 型材料程度 (70nm) まで薄膜化すれば、量子効率は向上するものと考えている。また Fig. 4 の結果より、開放電圧は、0.3V 程度であるが、電流密度は色素層の導入により向上できることが判った。

Fig. 1 に示したように OSC は、7 層構造をしており、確認のため SEM 観察を行った。Fig. 5 に、その結果を示す。柔らかい有機薄膜層（均一膜厚）が電極間にあることが確認でき、設計どおりに OSC が作製できた。

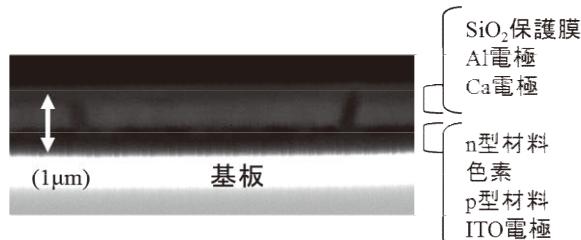


Fig. 5 Cross-sectional SEM image of OSC.

4. 結言

有機薄膜太陽電池 (OSC) の作製プロセス、および材料構成 (p 型材料、色素、n 型材料、電極、保護膜) の検討を行った。その結果、ITO 電極のクリーニング、色素層の形成、n 型材料の導電率の調整と薄膜化が、OSC 作製の歩留まりと変換効率の向上に寄与することが判った。

参考文献

- 1) 富山県工業技術センター研究報告 26, 132-133 (2012)
- 2) T. Terasawa, JSAP, M&BE5, ABSTRACTS, A-P3 (Mar. 2009)

キーワード：有機薄膜太陽電池、作製プロセス、材料構成、量子効率

Study on Simplification of Manufacturing Process for Organic Thin-film Solar Cells

Electronic Engineering Section; Takashi TERASAWA, Mechanical System Section; Eiji HONBO

Organic thin-film solar cells (OSC) have been developed to target a-Si solar cells (about conversion efficiency to 12%). However, OSC of larger area, use of expensive advanced materials, ensuring reliability, etc., there are a lot of problems to be solved. In this study, we examined manufacturing process of OSC and material constituting (p-type conductive polymer, dye, n-type fullerene). As a result, cleaning for ITO electrode, formation of absorbing intermediate layer by dye, adjustment of conductivity and thinner-film in n-type fullerene, were found to contribute to the improvement of yield in manufacturing process and conversion efficiency of OSC.