

低コストと高性能を実現する有機薄膜太陽電池技術

Organic Thin-Film Solar Cell Technologies for Realization of Low-Cost and High-Performance Solar Cells

齊藤 三長 大岡 青日 細矢 雅弘

■ SAITO Mitsunaga ■ OHKA Haruhi ■ HOSOYA Masahiro

近年、再生可能エネルギーの有力候補として太陽光発電 (PV) 技術が注目されている。使用される太陽電池モジュール市場ではシリコン系太陽電池が主流で、更なる高効率化を目指して化合物系や量子ドット型の太陽電池も開発されているが、真空機器などの製造装置導入コストや製造コストが高いという問題がある。

東芝は、低コストで高性能の有機薄膜太陽電池を実現するため、高起電力で大電流が得られる高効率の有機半導体材料の開発と光マネジメントの検討を進めるとともに、設備導入コスト及び製造コストが低く大面積に印刷可能なメニスカス印刷装置を開発した。フレキシブル基板に素子を作製できるので、軽量で、薄く、曲げられるなどの特性を生かして、携帯機器の充電用途や、住宅向け太陽電池モジュールなどの建材としても低コストで提供できる。

Photovoltaic (PV) power generation technologies have recently been attracting considerable attention as promising sources of renewable energy. In order to realize efficiency higher than that of conventional solar cells, novel solar cells including compound semiconductor solar cells and quantum dot solar cells are under development. However, silicon-based solar cells are still the mainstream in the PV module market, because novel solar cells pose several problems such as their high manufacturing costs and high costs for the introduction of production equipment such as vacuum apparatus.

Toshiba has been engaged in research and development of both highly efficient organic semiconductor materials and device structures with high photovoltage and photocurrent, and has developed production equipment and a thin-film coating process technology using a meniscus printing method for the production of large-area solar cell modules so as to realize low-cost and high-performance solar cells. Organic thin-film solar cell technologies can offer various applications such as battery chargers for mobile devices, PV modules for home use, building materials, and so on at lower cost, taking advantage of the features of thin films on flexible substrates.

1 まえがき

現在、太陽電池モジュール市場はシリコンなどを用いた無機系太陽電池が主流であるが、製造コストが高いため本格的な普及には至っていない。

東芝は、太陽電池モジュールの低コスト化を目指して有機薄膜太陽電池の開発を進めている。この太陽電池は、次に示すような優れた特長を備えた次世代太陽電池として期待されている。

- (1) 印刷・塗布技術による素子作製方式のため、設備導入コストが低く、太陽電池の低コスト生産が可能である。
- (2) 有機材料の選択幅が広く、太陽光に多く含まれる長波長成分を吸収する設計や高起電力化の設計が可能なことから、高効率素子を実現する可能性を秘めている。
- (3) 樹脂などのフレキシブル基板に素子を作製することで、軽量、薄い、曲がるなどの特性を生かして、従来にはなかった太陽電池の用途へ拡大できる。

ここでは、有機薄膜太陽電池の動作原理と、高効率化のための材料技術及びデバイス技術について述べるとともに、低コスト、軽量、及びフレキシブル化のためのキー技術として、当社が開発した印刷法による大面積塗布技術について述べる。

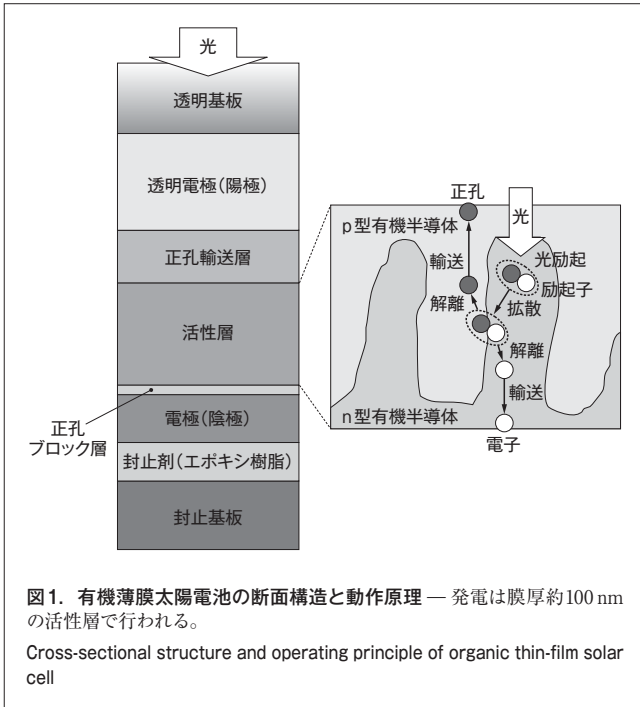
2 有機薄膜太陽電池の概要

2.1 動作原理

試作した有機薄膜太陽電池の断面を図1に示す。透明基板、透明電極(陽極)、正孔輸送層、活性層、正孔ブロック層、及び電極(陰極)から成る素子を封止剤(エポキシ樹脂)と封止基板で封止した構造になっている。

活性層はp型有機半導体(以下、p型と略記)であるPTB7(フッ化ビチオフェンベンゾジチオフェン)のような縮合環系ポリマーとn型有機半導体(以下、n型と略記)であるC₇₀フラーレン誘導体などを有機溶媒に溶解させ、スピコートなどで塗布し成膜することにより作製している。この膜厚は約100 nmで、p型及びn型がナノオーダーで相分離したバルクヘテロ接合構造である。

発電原理は、入射した光が活性層で吸収され光励起により励起子が発生し、pn接合界面まで拡散して電荷解離が行われた後、電極まで電子と正孔が輸送されることにより発電が行われる。また正孔輸送層や正孔ブロック層など電極と活性層との中間層は、電極界面での電荷の失活を防止するために設けられている。

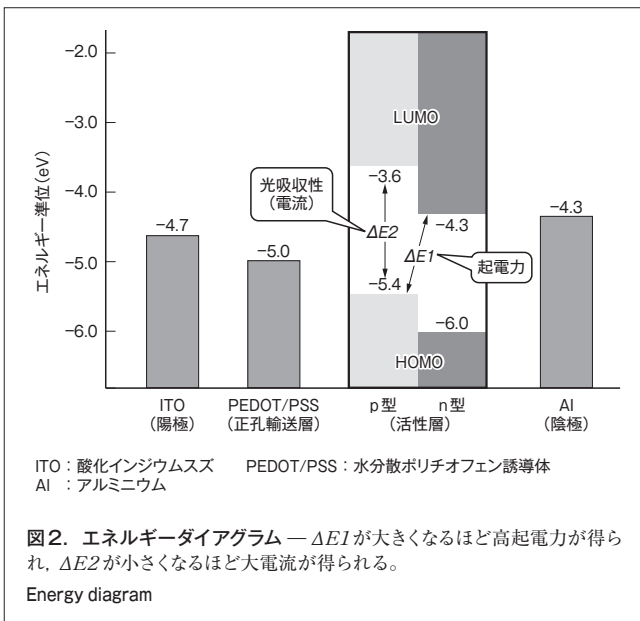


これらの過程を高い効率に改善できる素子の材料や構造を開発し、印刷方式を用いて素子を作製する技術を開発することで、高効率で低コストの有機薄膜太陽電池素子を製造できるが、それには多くの課題を解決しなければならない。

2.2 高効率化の指針

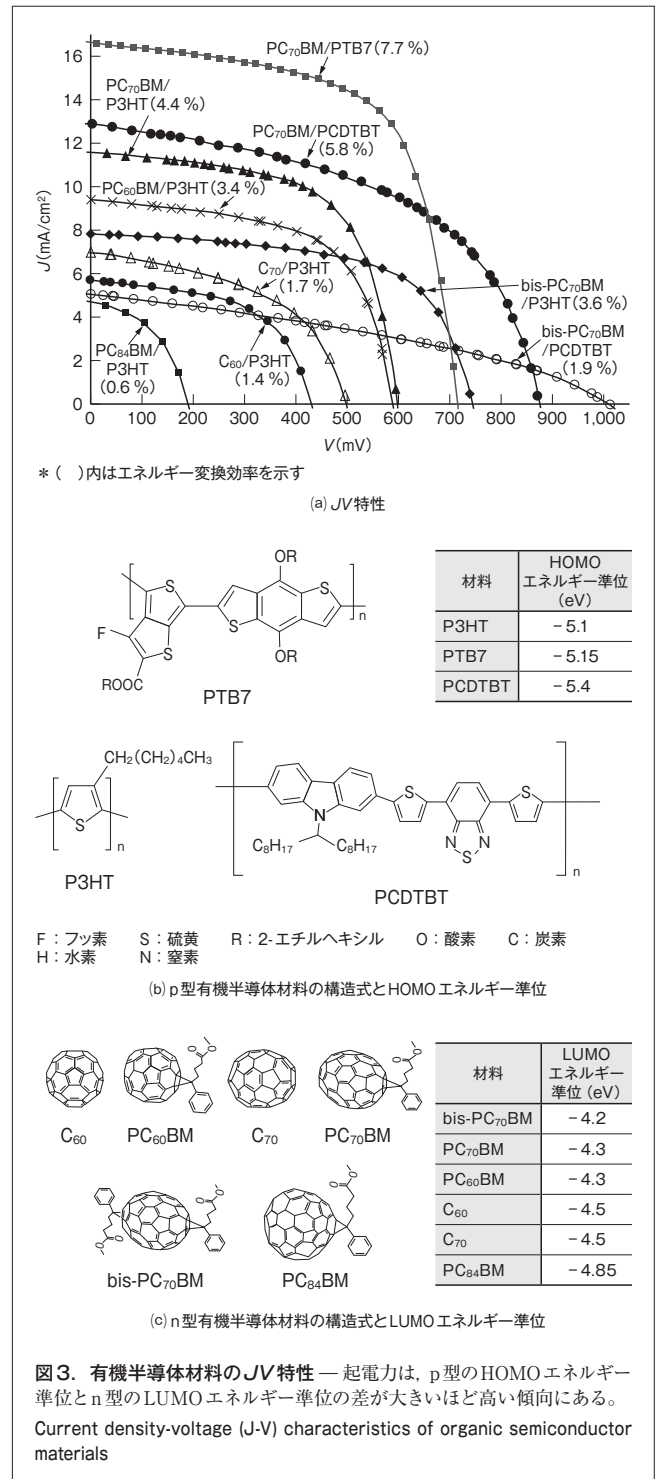
エネルギー変換効率向上のために、材料からのアプローチとして新規の有機半導体材料と、デバイス構造からのアプローチとして各種の光マネジメントを検討している。

2.2.1 新規材料の開発 高起電力と大電流を得られる分子構造は分子軌道計算から予測することができ、図2に



示すエネルギーダイアグラムの方向性に基づき分子設計を行った。起電力を増すにはp型の最高被占軌道 (HOMO) エネルギー準位とn型の最低空軌道 (LUMO) エネルギー準位の差 $\Delta E1$ を拡大することが、また電流を増すにはp型のHOMOエネルギー準位とLUMOエネルギー準位の差 $\Delta E2$ を縮小して光吸収性を高めることが有効である。

図3は各種有機半導体材料で素子を試作して電流密度 J と



起電力 V の関係(JV 特性)を測定した結果である。 V は ΔEI が大きい材料の組合せで高くなる傾向にある。例えば、 n 型のBis-PC₇₀BM(ビスフェニルC₇₀酪酸メチルエステル)と p 型のPCDTBT(ポリチオフェンカルバゾールベンゾチアジアゾール共重合体)の組合せでは ΔEI が最大であるため V が最大になり、一方、 n 型のPC₈₄BMと p 型のP3HT(ポリ3ヘキシルチオフェン)の組合せの場合は ΔEI が最小になり V は最低であった。

電流密度の向上は、太陽光に多く含まれる長波長域の光を吸収できる $\Delta E2$ が狭い材料を用いることにより実現される。この候補材料として具体的には、 p 型の共役系を広げる($\Delta E2$ を狭める)ために平面性の高い構造や、分子内でドナーユニットとアクセプタユニットを組み合わせた分子内電荷移動(CT)相互作用を利用した構造などを持つ材料が挙げられる。

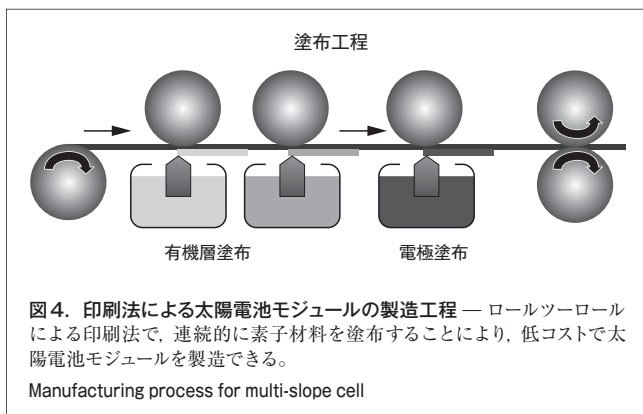
今回の試作では、図3に示すようにPC₇₀BMとPTB7の組合せにより、エネルギー変換効率が0.1 cm²のミニセルで7.7%と高い素子を得ることができた。

2.2.2 デバイス構造 デバイス構造からのアプローチとして、各種の光マネジメントを検討している。

素子表面の反射を防ぐため特殊な反射防止膜を設置することで、エネルギー変換効率が数%向上することを確認できた。また有機物は電荷輸送能力が低いため、活性層の膜厚を100 nm程度の薄膜としなければならない。しかし活性層の吸光係数が低いため、太陽光の一部は活性層を透過してしまう。そこで、セルを傾けた傾斜構造とすることで光路長を長くして、多くの太陽光を吸収させ、更に傾斜セルをV字型に並べる構造にすることを検討している。光閉込め効果と集光効果により、セルを平面設置した場合に比べてエネルギー変換効率を向上させられると考えている。

3 印刷法による有機薄膜太陽電池の作製

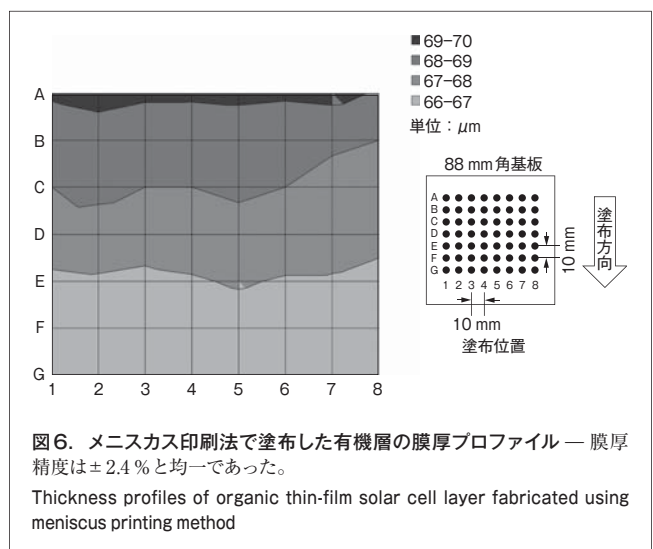
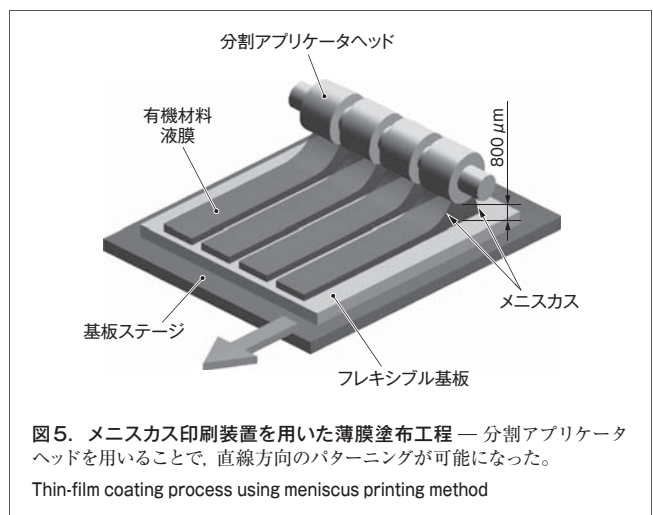
フレキシブル基板を用いたロールツーロール(Roll-to-Roll)による印刷法で有機薄膜太陽電池を製造する概念を図4に示す。

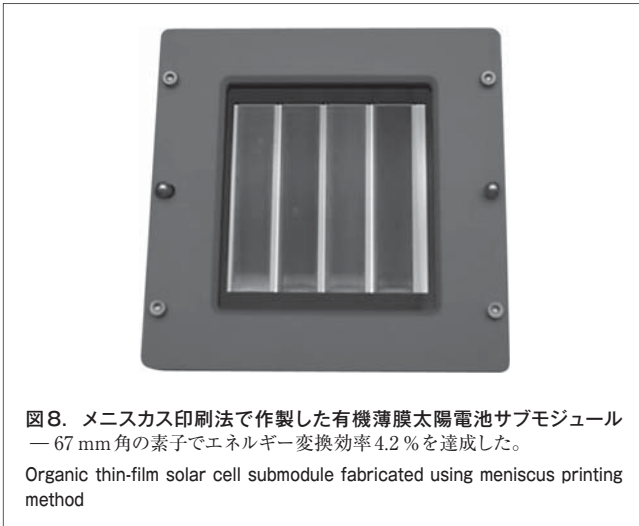
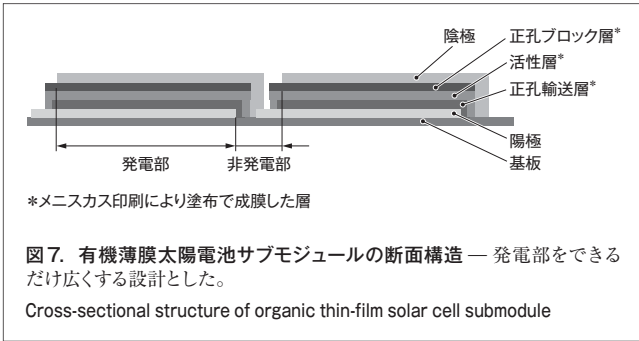


す。ロール状に巻かれたフレキシブル基板に有機層と電極を連続的に塗布することで、軽量かつ柔軟な太陽電池モジュールを低コストで製造することが可能である。

有機薄膜太陽電池は数十nmオーダーの非常に薄い層を重ねた構造である。このオーダーの精密印刷を行うため、印刷が大面积にかつ均一にできるメニスカス印刷法を用いた。

メニスカス印刷装置の概要を図5に示す。フレキシブル基板との間に一定のギャップを設けて棒状の分割アプリケーターヘッドを配置し、そのギャップに有機太陽電池材料を含むインクを注入する。その結果、分割アプリケーターヘッドと基板との間にメニスカス(円弧状の曲面)が形成される。基板ステージを一定速度で移動することでメニスカス力に支配される均一な液膜が形成され、規定条件での乾燥後に有機薄膜太陽電池材料の固形膜が成膜される。メニスカス印刷法では、膜厚は印刷速度の2/3乗に比例し、分割アプリケーターヘッドのギャップや、インク粘度、表面張力などで膜厚を制御できる。また、塗布むらは $\pm 2.4\%$ と非常に均一な印刷が可能である(図6)。





有機薄膜太陽電池は通常直列接続を行うため、直線状のパターニングが必要である。今回、図7に示すように、基板上に分割アプリケーションヘッドによる印刷を行い、直列配線の67 mm角サブモジュールを試作した(図8)。試作品を評価した結果、開口率が72%のサブモジュールにおいてエネルギー変換効率4.2%を達成した。また、分割アプリケーションヘッドによるパターン形成は塗布幅±150 μmの精度で塗布できることを確認した。

4 あとがき

有機半導体の新規材料の開発と作製プロセスの最適化で、エネルギー変換効率が0.1 cm²のミニセルで7.7%と高効率な有機薄膜太陽電池を作製することができた。また、実用化するうえでモジュール製造に不可欠な大面積印刷に対応するため、メニスカス印刷装置を開発した。これを用いて67 mm角サブモジュールを作製し評価した結果、エネルギー変換効率4.2%を達成した。塗布むらは±2.4%と非常に均一な印刷が可能で、分割アプリケーションヘッドによるパターン塗布も可能であることを確認できた。

今後は、更なるエネルギー変換効率の向上のため有機半導体材料の設計・合成技術や、自己組織化制御技術確立し、耐久性検討や製造技術開発などを行う予定である。有機半導体は課題も多く、未解明の現象も多々あるが、複写機の無機感光体が有機感光体に置き換わったように、有機半導体が持つ無限の可能性を追求し、超低コストで高効率な太陽電池の実用化に向けて開発を進めていく。

この研究の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「有機薄膜太陽電池モジュール創製に関する研究開発」において実施した。

文献

- (1) Hosoya, M.; Saito, M. "Efficiency enhancement by sloped cell architecture in organic photovoltaics". Renewable Energy 2010 Proceedings. Yokohama, 2010-06, O-Pv-9-1. (CD-ROM).
- (2) 大岡青日 他. 塗布で作る新しい有機EL照明. 東芝レビュー. 65, 11, 2010, p.42-45.
- (3) 細矢雅弘 他. 新たなセル構造と高効率化. OPTRONICS. 30, 6, 2011, p.120-123.



齊藤 三長 SAITO Mitsunaga

研究開発センター 有機材料ラボラトリー主任研究員。
有機薄膜太陽電池の研究・開発に従事。
Organic Materials Lab.



大岡 青日 OHKA Haruhi

研究開発センター 有機材料ラボラトリー研究主務。
有機薄膜太陽電池の研究・開発に従事。
Organic Materials Lab.



細矢 雅弘 HOSOYA Masahiro, D.Eng.

研究開発センター首席技監, 工博。
有機薄膜太陽電池の研究・開発に従事。
Corporate Research & Development Center