

軽量・フレキシブルなフィルム型ペロブスカイト太陽電池ミニモジュールの高効率化

Film-Based Perovskite PV Minimodule with High Energy Conversion Efficiency, Light Weight, and Flexibility

都鳥 顕司 TODORI Kenji 大岡 青日 OHKA Haruhi 森 茂彦 MORI Shigehiko

太陽光発電の市場では、結晶シリコン太陽電池を用いた太陽電池モジュールは質量及び形態の制約で設置場所が限られていることから、軽量・フレキシブルなフィルム型太陽電池モジュールのニーズが高まっている。しかし、製造コストやエネルギー変換効率の改善が必要という課題がある。

東芝は、耐荷重性の低い建築物や壁・窓への太陽電池の設置を可能にするため、塗布プロセスを用いてポリマーフィルム基板上に作製できる軽量・フレキシブルなペロブスカイト太陽電池を開発している。今回、実用化に向けて独自の塗布成膜プロセス、スクライブ加工プロセス、及び低抵抗の透明電極を開発した。これらを用いて、ポリマーフィルム基板上に約5×5 cmサイズの軽量・フレキシブルな太陽電池ミニモジュールを試作し、エネルギー変換効率13.7%（当社測定）を達成した。

In the photovoltaic (PV) power generation market, film-based PV modules that offer advantages including light weight and flexibility are now attracting attention as an alternative to silicon (Si) solar cells. However, the higher manufacturing cost and lower energy conversion efficiency of such modules are serious issues.

As a solution to these issues, Toshiba Corporation has been developing a perovskite solar cell using a thin-film fabrication method employing a printing process for PV power generation devices that can be installed on structures such as buildings with low load bearing capacity, walls, windows, and so on. We have now developed a proprietary film-coating technology, a technology to form transparent electrodes having low resistivity, and a scribing process technology, aimed at practical realization of this type of module. We have conducted experiments on a prototype perovskite PV minimodule fabricated on a polymer-film substrate with a size of about 5 cm square, and confirmed that it achieves an energy conversion efficiency of 13.7%.

1. まえがき

現在、主流となっている結晶シリコン太陽電池は、質量及び形態の面から設置場所が限られている。それに対して、軽量・フレキシブルなフィルム型太陽電池モジュールは、結晶シリコン太陽電池の1/10程度の質量になると推定される。このため、従来設置できなかった耐荷重性の低い建築物や、壁・窓・曲面部などにも設置でき、ゼロエネルギービル（ZEB）やゼロエネルギーハウス（ZEH）の普及にもつながる多様な設置形態が可能となる。しかし、軽量・フレキシブルな太陽電池モジュールは、製造コストやエネルギー変換効率に課題がある。

近年注目されているペロブスカイト太陽電池は、塗布プロセスでフィルム基板上に作製でき、かつ結晶シリコン太陽電池並みの高いエネルギー変換効率を実現できるポテンシャルを持っている。

ここでは、ポリマーフィルム基板上に作製したペロブスカイト太陽電池ミニモジュールの高効率化技術について述べる。

2. ペロブスカイト太陽電池の特長

ポリマーフィルム基板上に塗布プロセスを用いて太陽電池を作製することで、軽量・フレキシブルな太陽電池モジュールを実現することができる。また、フィルム基板を用いると、ロールツーロール（Roll-to-Roll）方式^{（注1）}での製造が可能になるため、製造コストの低減も見込める。このような塗布型の太陽電池としては、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、及びペロブスカイト太陽電池が知られている。この中でペロブスカイト太陽電池は、ほかの塗布型太陽電池よりも高いエネルギー変換効率を実現できるポテンシャルを持ってい

（注1） シート状の材料やデバイスの製造において、一つの製造プロセスの前と後でロール状に巻き付けながら大量生産を行う方法。

るため、候補技術として選択した。

ペロブスカイト太陽電池は、活性層にヨウ化鉛メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) 結晶などの有機無機ハイブリッド型ペロブスカイト層を用いており、2009年に宮坂ら⁽¹⁾によって初めて報告された我が国発の技術である。2017年12月時点で、面積 0.0935 cm^2 のセルでエネルギー変換効率 22.7% ⁽²⁾と、結晶シリコン太陽電池と同程度の値が報告されている。ペロブスカイト層は、次の四つの特長を持つ。

- (1) 電子と正孔（ホール）の有効質量がシリコンと同程度に小さく、それらの移動度は $10\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 前後と高い⁽³⁾。
- (2) 作製した太陽電池の電圧損失は $0.3\sim 0.4\text{ V}$ と、結晶シリコン太陽電池の 0.35 V やヒ化ガリウム (GaAs) 太陽電池の 0.3 V と同等であり、セレン化銅インジウムガリウム (CIGS) 太陽電池の $0.5\sim 0.6\text{ V}$ よりも小さい。
- (3) 励起子の結合エネルギーが小さく、励起直後に電子とホールに解離する。
- (4) 欠陥があっても不純物準位 (=再結合サイト) になりにくく、例えば、メチルアンモニウム (CH_3NH_3) 基が欠損したサイトがあっても、サイズが同程度であるジメチルホルムアミド (DMF) のような残留溶媒分子がその欠損サイトに入り込み、欠損をカバーする可能性がある⁽⁴⁾。

3. フィルム型ペロブスカイト太陽電池ミニモジュールの高効率化

ペロブスカイト太陽電池は、酸化物半導体多孔質層を用いるメソスコピック型と平面多層構造のプレーナー型に分けられる (図1)。メソスコピック型は、メソポーラス金属酸化

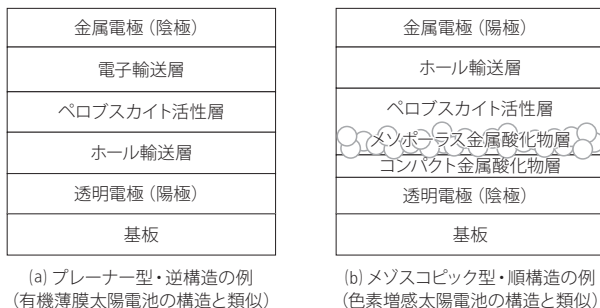


図1. ペロブスカイト太陽電池のセル構造

プレーナー型は有機薄膜太陽電池に、メソスコピック型は色素増感太陽電池に類似した構造である。順構造、逆構造という表現は、有機薄膜太陽電池とは逆になっていることに注意が必要である。

Typical structures of mesoscopic and planar perovskite PV cells

物をベースとしてペロブスカイト層で光電変換することの特徴とした、色素増感太陽電池に近い構造を持ち、透明電極側に電子を、金属電極側にホールを流す順構造型が多い。一方プレーナー型は、有機薄膜太陽電池と同様な多層構造である。電荷移動の方向が順構造とは逆の逆構造の報告が多い。

メソスコピック型では金属酸化物層として酸化チタン (TiO_2) がよく使用されるが、一般にこの成膜は $400\text{ }^\circ\text{C}$ 以上に加熱するため、耐熱温度の低いポリマーフィルム基板の適用が難しい。これに対してプレーナー型は、金属酸化物層の形成プロセスがないことから、プロセス温度を抑えることができる。そこで、低温プロセスに向けたプレーナー型・逆構造を採用した。

基板は、比較的耐熱温度の高いポリマーフィルムであるポリエチレンナフタレート (PEN) を使い、プロセス温度がPENフィルム基板の耐熱温度を超えないように $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以下で製造工程を最適化した。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の成膜法は、1液で塗布成膜する1ステップ法と、ヨウ化鉛 (PbI_2) 層を形成してからヨウ化メチルアンモニウム ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$) を塗布して反応させ $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を形成する2ステップ法が知られているが、再現性に優れた2ステップ法を選択した。

太陽電池モジュールの作製は、パターニングした透明電極

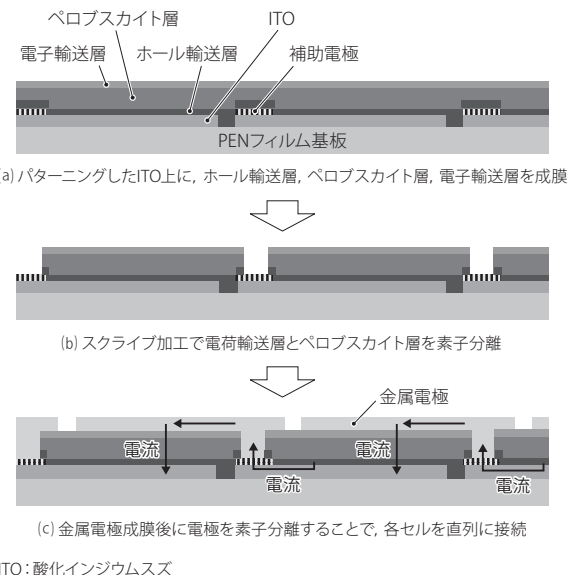


図2. 太陽電池モジュールのセル分離プロセス

図はモジュール断面の一部 (約2セル分) であり、このプロセスによりセルが直列に接続された太陽電池モジュールが形成される。

Schematic of processes for cell isolation of module

上への電荷輸送層（ホール輸送層及び電子輸送層）とペロブスカイト層の多層成膜（図2(a)）、電荷輸送層とペロブスカイト層の分離のためのスクライブ加工（図2(b)）、金属電極成膜、及びその後に金属電極分離（図2(c)）という四つの工程から成る。これらの工程の中で、ペロブスカイト多結晶膜の作製と、ポリマーフィルム基板を用いた太陽電池モジュールの作製に、次に示す三つの課題がある。

- (1) 均一で大面積のペロブスカイト多結晶膜の成膜が難しい。
- (2) フィルム基板が柔らかいため、電荷輸送層とペロブスカイト層の分離に必要な高精度なスクライブ加工が難しく、電気的接続部の抵抗が高くなってエネルギー変換効率が低下する。
- (3) 透明電極は、比較的耐熱温度の高いPENを使用してもガラス基板と同じ温度での高温成膜ができないため、透明電極のシート抵抗が高くなりエネルギー変換効率が低下する。

このようにフィルム基板を用いた太陽電池モジュールの作製は難しいため、報告例は少ない。例えば、ローマ大学トル・ベルガータ校がモジュール面積 31.36 cm^2 でエネルギー変換効率 3.1% を報告した⁽⁵⁾ほか、直近ではベルギー、オランダ、ドイツにまたがる技術組合であるSollianceが面積 10.5 cm^2 でエネルギー変換効率 12.2% のプレスリリースを行った⁽⁶⁾程度である。そこで東芝は、(1)の均一で大面積の成膜という課題を解決するために、世界最高効率^(注2)を持つ有機薄膜太陽電池⁽⁷⁾の開発で構築したメニスカス塗布技術を適

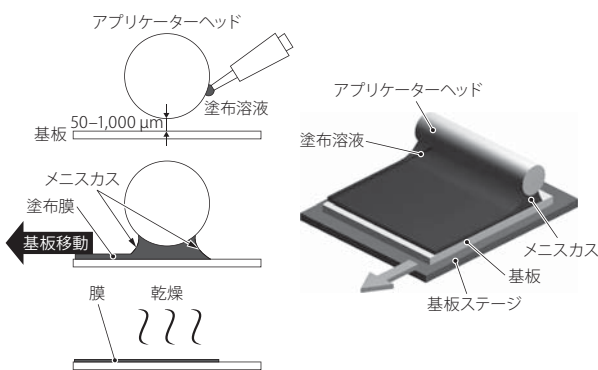


図3. メニスカス塗布の模式図

メニスカスを形成しながら成膜することで、均一な厚さの薄膜を作ることができる。

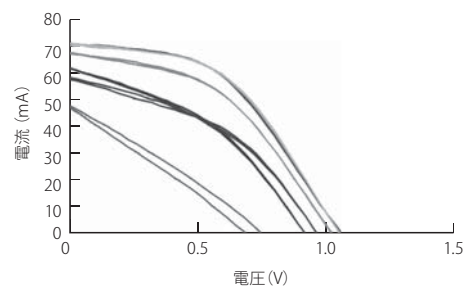
Schematic of meniscus printing method

(注2) 2017年12月現在、当社調べ。

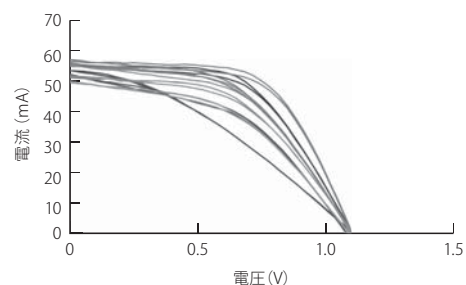
用した（図3）。基板とアプリケーターヘッドの間に設けた $50\sim 1,000\text{ }\mu\text{m}$ のギャップに塗布溶液を注入し、表面張力によるメニスカス（円弧状の液面）がギャップに形成された状態で、基板を移動させて成膜する。従来のスピコート法に比べて、薄膜をより均一に塗布できる特長がある。

また、太陽電池ミニモジュールはセルを直列に接続した構造であるため、セルの中に電気特性の悪いものが存在すると太陽電池ミニモジュールの特性が低下する。今回、塗布条件を最適制御することによりペロブスカイト多結晶膜の均一性向上に成功し、セルごとの特性ばらつきを低減した（図4）。

次に、(2)のフィルム基板におけるスクライブ加工の改善について述べる。スクライブ加工には、製造コストの観点からメカニカルスクライブを選択した。電荷輸送層とペロブスカイト層を分離するスクライブ加工では、多層膜を除去してセル間の補助電極を露出させる必要がある。しかしフィルム基板が柔らかいため、刃圧が高いと補助電極や透明電極、フィルムが破損し、逆に刃圧が低いと刃が膜上を滑って補助電極上の膜を除去できないという問題があった。そこで刃



(a) スピコートで作製した6直列の約 $5\times 5\text{ cm}$ サイズの太陽電池ミニモジュール



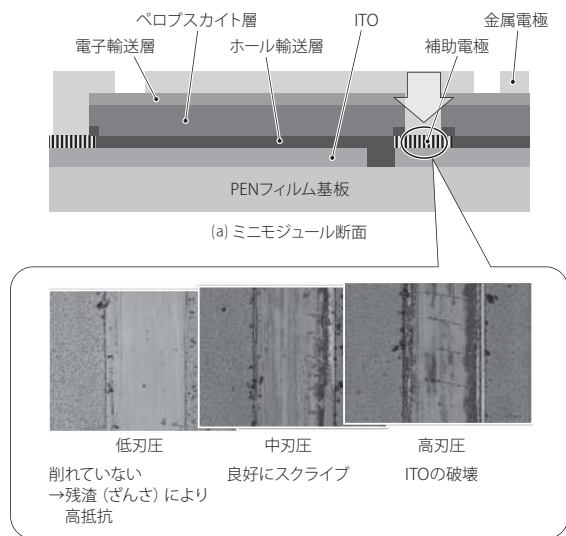
(b) メニスカス塗布で作製した8直列の約 $5\times 5\text{ cm}$ サイズの太陽電池ミニモジュール

図4. 太陽電池ミニモジュール内のセルごとの電流-電圧特性のばらつき

従来のスピコートに比べて、メニスカス塗布ではセルごとの特性のばらつきが小さいことが分かる。

Differences in current-voltage characteristics of each cell in minimodules fabricated using spin coating and meniscus printing methods

圧の調整に加えて、補助電極材料とその上部のホール輸送層材料の組み合わせを最適化することで、補助電極上の膜を良好に除去した(図5(b))。スクライプ加工後に形成した金属電極(陰極)と補助電極の接続抵抗は、ガラス基板上に作製した場合と同程度の0.3 Ωに低減できた。この値はセルの直列抵抗に比べて十分に低く、接続抵抗の発電特性への影響は無視できる。

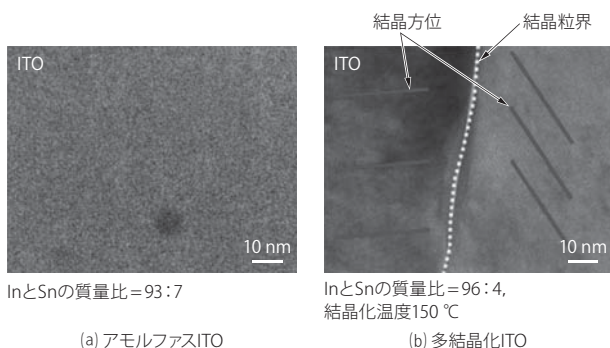


(b) 刃圧条件を変えてスクライプ加工した後の補助電極表面を、上から写した顕微鏡写真

図5. メカニカルスクライプ後の補助電極表面

低刃圧の場合、ホール輸送層とペロブスカイト層が残り、高刃圧ではITOが破壊されている。

Images of auxiliary electrode surface after mechanical scribing processes under various blade pressure conditions



(a) アモルファスITO

(b) 多結晶化ITO

図6. アモルファスITOと多結晶化ITOのTEM像

材料の質量比を変えてアニールすることで結晶化させ、シート抵抗を抑えた。

Transmission electron microscope (TEM) images of amorphous and polycrystalline indium-tin-oxide (ITO) films

(3)の透明電極の低抵抗化について述べる。通常、ガラス基板上に形成する酸化インジウムスズ(ITO: Indium Tin Oxide)は多結晶であるが、ポリマーフィルム基板の場合、成膜温度を低くする必要があるため、シート抵抗の高いアモルファスITOを用いている。

ITOのインジウム(In)とスズ(Sn)の質量比を93:7から96:4に変えることで、成膜後の150 °C加熱でアモルファスITOを多結晶化することができ(図6)、その結果、アモルファスITOでは24 Ω/□^(注3)であったシート抵抗を17 Ω/□に低減することができた。

4. 約5×5 cmサイズの太陽電池ミニモジュールの作製

3章に述べた技術を用い、フィルム型ペロブスカイト太陽電池ミニモジュールを作製した。今回はPENフィルムを支持基板に貼り付けて成膜し、太陽電池ミニモジュールの作製後に剝離した。作製した太陽電池ミニモジュールの写真を図7に示す。

PENフィルム基板と比較用のガラス基板に、それぞれメニスカス塗布技術を用いて作製したペロブスカイト太陽電池ミニモジュールの発電特性を表1に、電流-電圧特性を図8に示す。PENフィルム基板の約5×5 cmサイズで、エネルギー変換効率13.7%(当社測定)を達成することができた。

表1を見ると、PENフィルム基板を用いた太陽電池ミニモジュールのエネルギー変換率は13.7%であり、ガラス基板を用いた太陽電池ミニモジュールのエネルギー変換効率14.0%とほぼ同等であることから、フィルム化によるエネルギー

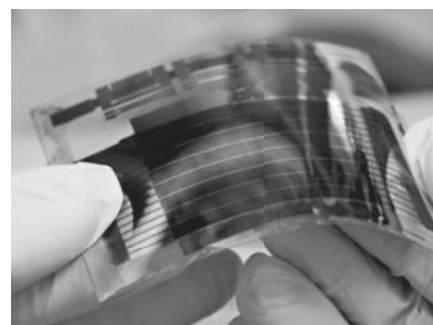


図7. 試作したペロブスカイト太陽電池ミニモジュール

8直列セルのフレキシブルな太陽電池モジュールである。約5×5 cmサイズで、13.7%のエネルギー変換効率を達成した。

Prototype perovskite PV minimodule

(注3) 単位面積当たりの表面抵抗。薄膜の分野で用いる。

表1. 太陽電池ミニモジュールの特性比較

Comparison of characteristics of prototype minimodules fabricated on glass and polymer-film substrates

	PENフィルム基板 (8直列)		ガラス基板 (6直列)	
	順方向	逆方向	順方向	逆方向
短絡電流 (mA)	60.4	60.3	118.4	116.1
開放電圧 (V)	8.75	8.76	4.37	4.37
FF	0.676	0.702	0.667	0.719
エネルギー変換効率 (%)	13.2	13.7	13.3	14.0
受光面積 (cm ²)	27.04		26.01	
開口率 (%)	89.5		93.5	

FF: 曲線因子

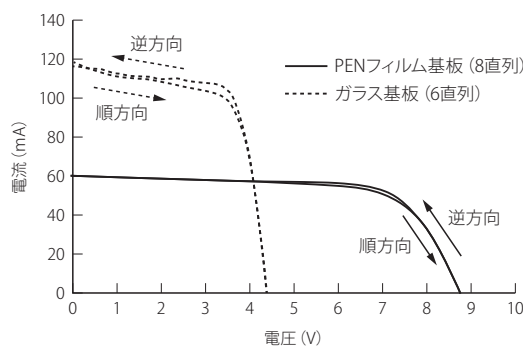


図8. 試作した太陽電池ミニモジュールの電流-電圧特性

一般にペロブスカイト太陽電池はヒステリシスが大きい傾向があるが、試作した太陽電池ミニモジュールでは比較的小さかった。

Current-voltage characteristics of prototype minimodule

ギー変換効率の低下は小さいと考えられる。また、一般にペロブスカイト太陽電池はヒステリシスが大きい傾向があるが、これらの太陽電池ミニモジュールでは比較的小さかった(図8)。これは、PENフィルム基板、ガラス基板ともにメニスカス塗布技術を用いたことで、電荷をトラップするポイド(微小空隙)が少ないペロブスカイト層が形成できた結果と考えている。

更に、金属電極を透明電極に変えて光を吸収するペロブスカイト層の厚さを薄くすると、シースルー型フィルム太陽電池が形成できる。シースルーにすることで、窓やガラス張りのビル、採光屋根への設置が可能となる。

5. あとがき

フィルム型太陽電池ミニモジュールの高効率化技術について述べた。今回、約5×5cmサイズでエネルギー変換効率13.7%を達成し、高効率化と大面積化のポテンシャルを示した。太陽電池の軽量・フレキシブル化は、多様な設置形

態を実現して太陽電池の普及をより一層促進し、高効率化と低コスト化は発電コストの低減につながる。

今後は、ペロブスカイト材料の組成変更やプロセス改善などにより、モジュールサイズの更なる拡大と結晶シリコン太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率を目指し、基幹電源並みの発電コスト7円/kWhの実現に向けた研究開発を進めていく。

この研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業「高性能・高信頼性太陽光発電の発電コスト低減技術開発」を受けて実施した。

文献

- (1) Kojima, A. et al., Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, **131**, 17, p.6050-6051.
- (2) Green, M. A. et al. Solar cell efficiency tables (version 51). *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 2018, **26**, p.3-12.
- (3) Wehrenfennig, C. et al. High Charge Carrier Mobilities and Lifetimes in Organolead Trihalide Perovskites. *Advanced Materials.* 2014, **26**, 10, p.1584-1589.
- (4) Jung, H. et al. "Development of low temperature solution-processed perovskite photovoltaic cells and modules". *International Conference on Hybrid and Organic Photovoltaics 2017 (HOPV 17)*. Lausanne, Switzerland. 2017-05, nanoGE. 2017, C2.05.
- (5) Giacomo, F. D. et al. Flexible Perovskite Photovoltaic Modules and Solar Cells Based on Atomic Layer Deposited Compact Layers and UV-Irradiated TiO₂ Scaffolds on Plastic Substrates. *Adv. Energy Mater.* 2015, **5**, 8, 1401808.
- (6) Solliance. "Solliance sets more world records for R2R perovskite solar cells and modules". *Solliance News*. <<https://solliance.eu/solliance-sets-more-world-records-for-r2r-perovskite-solar-cells-and-modules/>>, (accessed 2018-02-23).
- (7) 都鳥 顕司, ほか. 多様な用途に適用できる有機薄膜太陽電池. *東芝レビュー*. 2014, **69**, 6, p.36-39.



都鳥 顕司 TODORI Kenji
研究開発本部 研究開発センター
トランスデューサ技術ラボラトリー
応用物理学会・日本物理学会会員
Transducer Technology Lab.



大岡 青日 OHKA Haruhi
研究開発本部 研究開発センター
トランスデューサ技術ラボラトリー
Transducer Technology Lab.



森 茂彦 MORI Shigehiko
研究開発本部 研究開発センター
トランスデューサ技術ラボラトリー
応用物理学会会員
Transducer Technology Lab.